

Hutní HK keramika

14. ročník konference žárovzdorných a tepelně izolačních materiálů

SBORNÍK KONFERENCE

5. - 6. listopadu 2024 Wellness Hotel Energetic^{****} Rožnov pod Radhoštěm, Česká republika, EU



VŠB TECHNICKÁ ||||| UNIVERZITA OSTRAVA ||||| KATEDRA MATERIÁLOVĚ TECHNOLOGICKÁ TECHNIKY



TANGER, spol. s r.o. VŠB - Technická univerzita Ostrava Katedra tepelné techniky MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o.





www.zeiss.com



www.rigaku.cz



www.promatpraha.cz

TANGER spol. s r.o.

VŠB - TU OSTRAVA, FMT

MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o.

SBORNÍK PŘEDNÁŠEK



14. ročník konference žárovzdorných a tepelně izolačních materiálů

5. - 6. listopadu 2024

Hotel ENERGETIC, Rožnov pod Radhoštěm, Česká republika

© 2024 TANGER spol. s r.o.

ISBN 978-80-88365-22-8

HUTNÍ KERAMIKA 2024 Sborník konference

Kolektiv autorů

5 6. 11. 2024	Rožnov pod Radhoštěm, Česká republika
Vydal:	TANGER, spol. s r.o., Keltičkova 62, 710 00 Ostrava, Česká republika
Vydání:	první, 2024
Tisk:	Moravapress s.r.o., Cihelní 3356/72, 702 00 Ostrava, Česká republika
Počet stran:	104

OBSAH

ZVYŠOVÁNÍ ŽIVOTNOSTI ENERGETICKÝCH A ZPRACOVATELSKÝCH ZAŘÍZENÍ POMOCÍ KERAMICKÝCH NÁTĚROVÝCH SYSTÉMŮ	5
ANTOŠ Jakub	
RECYKLACE ŽÁROVZDORNÝCH MATERIÁLŮ A JEJICH VYUŽITÍ V ADITIVNÍCH TECHNOLOGIÍCH BARTONÍČKOVÁ Eva, OVČAČÍKOVÁ Hana, TOPINKOVÁ Michaela, SEDLAČÍK Martin, PALOVČÍK Jakub	10
ELEKTRÁRENSKÉ POPÍLKY JAKO SUROVINA PRO ŽÁROVZDORNÉ APLIKACE CÁBA Vladislav, MÁSILKO Jiří, ŠVEC Jiří, KOPLÍK Jan, NOVOTNÝ Radoslav, BARTONÍČKOVÁ Eva, NOVOTNÝ Radoslav, ŠVEC Jiří, ŠOUKAL František	11
VÝROBA A SPOTŘEBA ŽÁROVZDORNÝCH MATERIÁLŮ VE SVĚTĚ, EU, ČR A SR FRANEK Tadeáš	12
IZOLAČNÍ ŽÁROBETONY S NEHYDRAULICKOU VAZBOU HENEK Milan, PÁVKOVÁ Naďa, BŘICHÁČEK Pavel, KAVAN Vojtěch, MIKULÁŠEK David	17
THERMAL CONDUCTIVITY OF SILICA REFRACTORIES DETERMINED VIA THE LASER FLASH TECHNIQUE - FROM MODELING TO EXPERIMENTAL ISSUES KOTRBOVÁ Lucie, UHLÍŘOVÁ Tereza, PABST Willi	24
VÝVOJ ŽIARUVZDORNÉHO SOL-GEL BETÓNU S CORDIERITOVÝM PLNIVOM A POROVNANIE JEHO VLASTNOSTÍ S KLASICKÝM CORDIERITOVÝM BETÓNOM SO SPOJIVOM NA BÁZE CAC LAPENKO Oleksii, PRIESOL Ivan, POPOVIČ Luboš	31
ODOLNOST PROTI NÁHLÝM ZMĚNÁM TEPLOT U ŽÁROVZDORNÉ KERAMIKY URČENÉ PRO ODLÉVÁNÍ OCELI LASOTA J., FRANEK T., KASPŘÍK P., BRAVANSKÝ L.	35
NOVÉ PRÍSTUPY K ZLEPŠENIU ANTIKORÓZNYCH VLASTNOSTÍ UPCHÁVKOVÝCH HMÔT PRE VYSOKÉ PECE LETO Peter, MATĚJKA Vlastimil, TOPINKOVÁ Michaela, VLČEK Jozef, POLENA Josef	39
KERAMICKÉ ZÁSOBNÍKY TEPLA MACHŮ Mario, FRANEK Tadeáš, RIGO David, MAIEROVÁ Petra ,ARASAPPAN Yesudass	48
SOLIDIFIKACE DRUHOTNÝCH SUROVIN NA BÁZI KARBONATAČNÍHO VYTVRZOVÁNÍ MÁSILKO Jiří, KOPLÍK Jan, KALINA Lukáš, NOVOTNÝ Radoslav, ŠVEC Jiří, MIKULOVÁ Mária	53
PLAZMOVÉ STŘÍKÁNÍ HYBRIDNÍCH TERMÁLNÍCH BARIÉR NA BÁZI YSZ-GZO MUŠÁLEK Radek, TESAŘ Tomáš, GENOIS Romain	54
NÁVRH SMĚSI ODPADŮ DRUHOTNÝCH ENERGETICKÝCH PRODUKTŮ PRO APLIKACE HUTNÍ KERAMIKY NOVOTNÝ Jan, NÁPRSTKOVÁ Nataša, SVIANTEK Jan	60
ELASTIC PROPERTY CHANGES DURING THERMAL CYCLING OF SILICA REFRACTORIES MONITORED BY THE IMPULSE EXCITATION TECHNIQUE PABST Willi, GREGOROVÁ Eva, KOTRBOVÁ Lucie	64

PREVÁDZKOVÉ APLIKÁCIE SOL-GEL BETÓNOV AKO TRVALEJ MONOLITICKEJ VYMUROVKY MEDZIPANVE71 PRIESOL Ivan, LAPENKO Oleksii, KYSEĽ František
VYSOKOTEPLOTNÍ IZOLACE HUTNÍCH AGREGÁTŮ V MĚNÍCÍCH SE PODMÍNKÁCH SOUČASNÉHO PRŮMYSLU III
AKUMULACE TEPNÉ ENERGIE VE STAVEBNÍCH KONSTRUKCÍCH
NETRADIČNÍ MULITOVÉ IZOLAČNÍ MATERIÁLY STABILIZOVANÉ STRONCIUM ALUMINÁTEM
HYDRATÁCIA MAGNÉZIE V SÓL-GÉL BÁZICKÝCH ŽIAROBETÓNOCH91 SUČIK Gabriel, BAKAJSOVÁ Radka, PLEŠINGEROVÁ Beatrice, VADÁSZ Pavol
AKUMULACE TEPELNÉ ENERGIE



ZVYŠOVÁNÍ ŽIVOTNOSTI ENERGETICKÝCH A ZPRACOVATELSKÝCH ZAŘÍZENÍ POMOCÍ KERAMICKÝCH NÁTĚROVÝCH SYSTÉMŮ

ANTOŠ Jakub

Výzkumný a zkušební ústav Plzeň, s.r.o., Plzeň 301 00, Tylova 1581/46, Česká republika, <u>antos@vzuplzen.cz</u>

Abstrakt

Energetická a zpracovatelská zařízení jsou často vystavena extrémním podmínkám, jako jsou vysoké teploty, mechanické opotřebení a korozivní prostředí. Zajištění jejich dlouhodobé spolehlivosti a efektivního provozu vyžaduje inovativní přístupy k ochraně povrchů. Jednou z klíčových metod, jak prodloužit životnost těchto zařízení, je použití pokročilých keramických nátěrových systémů nebo nátěrů s keramickým plnivem. V energetickém průmyslu, například ve spalovacích komorách klasických i fluidních kotlů, tepelných výměníků a kouřovodech, lze využít vysokoteplotní keramické nátěrové systémy, které poskytují ochranu před extrémními teplotami, oxidací, vysokoteplotní korozí, chemickými vlivy a zabraňují tvorbě nálepů, nápeků a jiných usazenin. Tyto nátěry umožňují zlepšení provozní spolehlivosti a snížení údržbových intervalů a nákladů. V dalších průmyslových aplikacích se nátěrové systémy zaměřují na ochranu proti otěru, korozi v agresivním prostředí a erozi. Tyto speciální nátěry jsou navrženy tak, aby odolávaly abrazivním látkám, chemickým sloučeninám a dynamickému namáhání, což výrazně prodlužuje životnost zařízení ve zpracovatelském průmyslu. Prezentace se zaměří na moderní materiály keramických nátěrových systémů nebo systémů s keramickým plnivem, jejich vlastnosti a přínosy pro různá průmyslová odvětví. Představeny budou konkrétní příklady aplikací a výsledky dlouhodobých testů v praxi.

Klíčová slova: Keramický, vysokoteplotní, žáruvzdorný, nátěr

1. ÚVOD

Trend zvyšování provozní životnosti a zároveň tlak na snižování délky servisních se týká zařízení a technologických celků napříč všemi průmyslovými odvětvími. Hlavním kritériem determinujícím životnost dílů je vždy provozní zatížení, které bývá často zvyšováno, například v energetice spalováním agresivnějších paliv, zvyšováním teplot apod. Jednou z hlavních možností, jak se vyrovnat s těmito tlaky je využití vhodných povrchových úprav. Odvětví povrchových úprav je velice široké a zahrnuje velké množství různých technologických a materiálových variant, díky čemuž lze fakticky na každý provozní problém týkající se opotřebení anebo nároků na prodloužení životnosti a/nebo servisního intervalu najít vhodnou variantu povrchové úpravy. Jednou z možností povrchových úprav jsou nátěrové systémy. Nátěrové systémy lze uplatnit napříč průmyslovými odvětvími, od stavebnictví přes automobilový průmysl až po energetiku, kde je ochrana materiálů klíčová pro zajištění jejich dlouhé životnosti a spolehlivosti. Výběr správného nátěrového systému závisí na podmínkách, kterým bude povrch vystaven - teplotních extrémech, agresivitě chemického prostředí a mechanického namáhání. Do skupiny nátěrových systémů patří kromě různých moderních hybridních kompozitních materiálů kombinujících organické pojivo s anorganickým plnivem také čistě anorganické - tj. kovo-keramické či čistě keramické - nátěrové systémy. Zcela dominantní výhodou nátěrů na bázi keramiky je jejich teplotní odolnost, která může překračovat 1000 °C včetně odolnosti proti tepelnému cyklování, což je hlavní rozdíl proti organickým a hybridním materiálům, jejich teplotní limity jsou zpravidla v rozmezí 100 až 200 °C. Právě keramickými vysokoteplotními nátěru v kontextu jejich použití v průmyslu včetně praktických zkušeností se zabývá tento článek. [1-3]



2. KERAMICKÉ NÁTĚROVÉ SYSTÉMY

2.1. Vlastnosti

Co se týče pojmu keramického materiálu, jedná se o anorganický, nekovový materiál, který vzniká buď přirozené přírodními procesy nebo se lze vyrábět synteticky pomocí technologií, jako je vypalování, slinování apod. Keramika se skládá převážně z oxidů, karbidů, nitridů, boridů nebo silikátů. Na základě tohoto složení poté mluvíme například o karbidické keramice, kde je typickým zástupcem například karbid křemíku, o oxidické keramice (oxid hlinitý, oxid zirkoničitý atd.) aj. Typické vlastnosti keramických materiálů zahrnují vysokou tvrdost, křehkost, odolnost vůči teplotním extrémům a chemickou stabilitu. Využití keramických nátěrových systému je determinována právě výše uvedenými vlastnostmi keramiky. V případě nátěrových systémů se jedná především o synergii vysoké mechanické a chemické odolnosti s teplotní odolností. Co se týče chemické odolnosti, vykazují obecně keramické materiály odolnost vůči agresivním chemikáliím a to jak za standardních, tak za vysokých včetně vysoké odolnosti vůči kyselinám i zásadám. [1,2]

Klíčovou vlastností pro široké a efektivní využití je dále teplotní odolnost keramických materiálů. Teplotní stabilita keramických materiálů je jednou z jejich klíčových vlastností, která jim umožňuje odolávat velmi vysokým teplotám, aniž by došlo k jejich degradaci nebo změně struktury. Keramika si uchovává své mechanické a chemické vlastnosti i při teplotách, které by běžné materiály, jako jsou kovy, slitiny a ani žárupevné superslitiny nezvládly. Keramické materiály mají dále obecně vynikající teplotní stabilitu a odolnost, což je činí ideálními pro aplikace v prostředích s extrémními tepelnými nároky. Jaké další výhodná vlastnost související s teplenou odolností keramik je jejich obecně velmi nízká tepelná roztažnost - koeficient tepelné roztažnosti keramických materiálu pohybuje obvykle v řádu jednotek 10⁻⁶ K⁻¹. Právě nízká tepelná roztažnost je velmi výhodná vlastnost při odolávání tepelnému cyklování - další z velmi užitečných vlastností keramiky a potažmo keramických nátěrů. Další tepelná vlastnost typická pro keramika je jejich nízká tepelná vodivost. V některých aplikacích se jedná o požadovanou funkční vlastnost, kdy je keramika nebo keramický povlak využit například jako izolace, tepelný deflektor, povlak tepelných bariér apod. Nicméně v některých použití jsou tepelně izolační vlastnosti nežádoucí. Typickým příkladem tohoto je využití ochrany keramických povlaků na teplosměnných plochách, membránových stěnách a výměníkových trubkách v energetice. V těchto aplikacích se obvyklé tloušťky keramických vysokoteplotních povlaků pohybují v řádu desetin milimetrů (Obr. 1) a do určité míry nízkou tepelnou konduktivitu vyvažuje vysoká emisivita těchto povlaků. Vysoká emisivita vede

k lepší absorbci tepelného záření, což je žádoucí zejména při ochraně membránových stěn ve spalovacích komorách kotlů. Hlavním faktorem, který v těchto aplikacích zcela eliminuje potenciální negativní vliv nízké tepelné vodivosti je ale skutečnost, že keramické nátěrové systémy mají velmi hladký povrch s nízkou povrchovou energií, což v kombinaci s jejich netečností vůči chemickému působení spalin a procesu hoření na výměníkových trubkách a membránových stěnách vede k velmi výraznému snížení míry usazování nálepů, nápeků a dalších provozních nánosů, které by samy o sobě izolovaly řádově více, nežli funkční keramický povlak. [1,2]

Obr. 1 Měření tloušťky suché vrstvy pomocí tloušťkoměru na dokončeném keramickém nátěru před tepelným vytvrzením. [3]





2.2. Aplikace

Jako pro každou povrchovou úpravu, tak i pro keramické nátěrové systémy platí, že základem pro kvalitní povlak je předúprava povrchu. Kromě důkladného odmaštění je stěžejní kvalitní zdrsnění a aktivace povrchu pomocí tryskání. Trysk se provádí ostrohranným abrazivním médiem a s takovými parametry, aby bylo dosaženo výrobcem nátěru předepsaného profilu drsnosti. Doporučený profil se obvykle pohybuje dle materiálu v rozmezí 60 až 125 µm.

Keramické vysokoteplotní nátěrové hmoty bývají jednosložkové a vodou ředitelné, není tedy nutné před aplikací míchat základ s katalyzačními činidly či tvrdidly. Protože v případě připraveného a rozmíchaného nátěru o suspenzi speciální keramické směsi ve vodě, je nutné důkladně dbát na rozmíchání a udržování takto rozmíchaného stavu po dobu celé aplikace. Samotná aplikace lze provádět ručně štětci, nicméně pro standardní průmyslové rozsahy a rovnoměrnost tloušťky se využívá buď vzduchového stříkání nebo airless nástřiku. Po provedení aplikace dochází pozvolna k zavadání nastříkané vrstvy a odpařování vodní složky. Překrývatelnost jednotlivých vrstev při aplikaci je podmíněna zavadnutím vrstvy tak, aby byla suchá na dotek. Po dokončení požadované tloušťky dochází v řádu několika desítek k hodin k postupnému vysychání. Tento krok je důležitý a hotový nátěr by neměl přijít do styku s tekutinami jakéhokoliv původu a to ani ve formě kondenzace vodních par. Nominální tloušťky suché vrstvy se dle materiálu a místa aplikace pohybují v rozmezí 0,2 až 0,4 mm. Obsah sušiny u těchto typů nátěru je často výrazně variabilní dle výrobce, ale zpravidla se pohybuje v rozmezí 50 % až 88 %. Po dokončení procesu vysychání je u vysokoteplotních keramických nátěrů nutné přistoupit k tepelnému vytvrzení. Vzhledem k faktu, že primárním použitím těchto nátěru jsou energetická nebo jiná zařízení pracující buď s procesem hoření, přímým žárem, horkým kouřem apod., tak k procesu tepelného vytvrzení dojde náběhem na provozní teplotu. Po dokončení tohoto procesu je keramický nátěr plně připraven snášet vysoké provozní namáhání v rámci vysoké teploty, agresivního prostředí a mechanického namáhání. [1-3]

3. VYUŽITÍ V PRAXI

Jako typické využití vysokoteplotních keramických nátěrů v plné míře jejich funkčních vlastností lze uvést povrchovou ochranu membránové stěny spalovací komory kotle klasické uhelné elektrárny a dále teplosměnné trubky a komory v rámci cesty spalin u téhož typu zařízení. Zatímco v případě spalovací komory bývá u těchto nátěrů výrazně využita právě teplotní odolnost a odolnost proti vysokoteplotním korozním procesům, tak na teplosměnných trubkách mimo přímý proces hoření nabývá na významu mechanická odolnost proti erozi pevnými částicemi obsažených ve spalinách a odolnost proti ulpívání usazenin typů nálep/nápek. Na základě praktických provozních zkušeností se životnost keramického nátěru v prostředí spalovací komory klasického hnědouhelného roštového kotle pohybuje kolem 2 let. Životnost na teplosměnných trubkách a komorách svazků mezipřehříváků, ekonomizéru apod. je vyšší a v případě vhodně zvoleného materiálu a dostatečné tloušťky keramického nátěru lze dosahovat životnosti v řádu 2 až 5 let, kde dva roky platí pro kritická místa, kde dochází k značné koncentraci proudu erodentu.

V případě aplikace do spalovací komory kotlů fluidních, kde je zcela dominantní provozní poškození membránových stěn erozí, lze tyto keramické nátěrové systémy také s úspěchem uplatnit, nicméně životnost v kritických místech fluidních kotlů jako jsou rohy a místa nad vyzdívkou zpravidla výrazně nepřesahuje 1 rok. I přes tuto na první pohled krátkou životnost je ale dominantní nízká investice do aplikace a velmi krátké aplikační termíny. Díky tomuto převažuje ekonomická návratnost a to zejména v kontextu případných havarijních odstávek, nebo dlouhých servisních odstávek, způsobených kritickým úbytkem základního materiálu, případně netěsností vedoucích k nutnosti výměny celých částí, což často obnáší složitější dodavatelské řetězce, využití finančně a časově náročných technologií typu svařování, delší termíny dodávky atd. Lze tedy říci, že pravidelné obnovování ekonomicky rozumné povrchové ochrany je ve většině případů zcela žádoucí a s rychlou návratností investice, což neplatí pouze pro keramické nátěrové systémy diskutované zde, ale obecně pro vhodné ošetření namáhaných provozních dílů.



Zajímavým fenoménem ilustrovaným na snímcích **Obr. 2** je rozmanitost ve změně barvy keramických nátěrů v rámci specifických provozních podmínek. Bylo zjištěno, že v rámci prostoru spalovací komory energetického zařízení (hnědouhelný průtlačný dvoutahový kotel s granulačním topeništěm o výkonu 200 MW) doje v rámci dvouletého provozu keramického nátěrového systému k velmi výrazné změně barvy - od pouze lehkého zesvětlení odstínů původní zelené, přes hnědou, béžovou, až po různé odstíny šedé až černé. Tento fenomén byl zkoumán jak nedestruktivně in situ, tak na vyřezaných částech membránové stěny destruktivními metodami. Díky důkladným rozborům bylo prokázáno, že všechny tyto pozorované odstíny jsou skutečně původním keramickým nátěrem, který v důsledku synergickému vlivu vysokoteplotního prostředí a difuzích procesů prošel změnou barvy. Kromě jiného bylo také prokázáno, že dochází k poměrně výrazným difuzním pochodům mezi keramickým nátěrem a základním materiálem, což je opět manifestováno různou změnou barvu. Příkladem tohoto je prostřední snímek na **Obr. 2**, kdy je patrné, že v místech, kde byla keramika aplikována na základní materiál ošetřený metalizací žárovým nástřikem o rozdílném chemickém složení, než má základní materiál membránové stěny. V některých místech došlo ke vzniku souvislé sítě trhlin, pravděpodobně v důsledku vysoké míry tepelného zatížení a strmého teplotního gradientu. Tato místa ovšem nevykazovala sklon k delaminaci nebo jinému fatálnímu selhání ochranné vrstvy keramiky.

Keramický nátěrový systém se zpravidla pro obecné použití skládá z podkladové/základové vrstvy a vrchní krycí vrstvy, kdy každá z těchto vrstev má poněkud odlišné složení a funkci. Základová vrstva vyniká zejména svojí přilnavostí ke kovovým substrátům a dále bývá plynotěsná a vysoce korozně odolná. Vrchní krycí vrstva má sice také velmi dobré protikorozní vlastnosti, ale bývá primárně určena pro odolnost proti opotřebení erozí poletujícími částicemi a pro zamezení ulpívání nečistot a provozních usazenin. U některých dodavatelů těchto materiálů je využito pro základní a vrchní nátěr rozdílných barev (například bílý základ a zelená vrchní nátěr), což velmi usnadňuje zejména odstávkové inspekci, kdy pouhou vizuální kontrolou lze snadno identifikovat místa, kde již kupříkladu došlo k oderodování vrchní zelené vrstvy.



Obr. 2 Ukázky velmi rozdílného stavu keramického nátěru na membránové stěně v rámci jednoho kotle klasické uhelné elektrárny po dvou letech provozu povlaku. Vlevo: variabilita ve změně barvy v rámci difuzních procesů při provozu a dále přítomnost zesíťovaných trhlin v keramice. Uprostřed: vliv změny barvy keramiky v návaznosti na chemické složení substrátu. Vpravo: místo bez výrazné změny keramiky vlivem provozu. [3]

4. ZÁVĚR

V článku byly představeny některé možnosti povrchové ochrany, které jsou schopné nabídnout vysokoteplotní keramické nátěrové systémy. Na konkrétním praktickém příkladu z provozu byly představeny zkušenosti a



životnost v rámci aplikace v prostoru spalovací komory hnědouhelného kotle a teplosměnných trubek v rámci tohoto výrobního bloku. Jedná se o jednu z typických aplikací pro tyto speciální nátěrové systémy, pomocí kterých lze poskytnou přídavnou ochranu provozního celku v jeho nejkritičtější místě. Je nutné zmínit, že jednou ze značných výhod aplikace nátěrových systémů je obecně široká variabilita ve volbě vhodného materiálu povrchové ochrany, a speciálně v případě nátěrových systémů ještě rychlost a flexibilita aplikace. Tyto faktory jsou nesmírně důležité z hlediska možností zkrácení nebo jiné časové optimalizace provozních a servisních odstávek velkých i malých provozních celků. V praxi se bohužel často setkáváme s nedostatečnou znalostí či snad neochotou využití povrchových ochran pro optimalizaci servisních intervalů. Přitom právě optimalizace životnosti a servisních intervalů se v dnešní době již zpravidla neobejde bez vhodného využití povrchových ochran, aby došlo k plnému využití ekonomicko-provozního potenciálu.

LITERATURA

- [1] KUNEŠ, J., VESELÝ, Z., HONNER, M. Tepelné bariéry. Praha: Academia, 2003. ISBN 80-200-1218-4.
- [2] KHANNA, A. S. Introduction to high temperature oxidation and corrosion. Materials Park. ASM International, 2002. ISBN 0-87170-762-4.
- [3] KOLEKTIV AUTORŮ, Různé neveřejné interní zdroje, Výzkumný a zkušební ústav Plzeň, s.r.o.



RECYKLACE ŽÁROVZDORNÝCH MATERIÁLŮ A JEJICH VYUŽITÍ V ADITIVNÍCH TECHNOLOGIÍCH

BARTONÍČKOVÁ Eva, OVČAČÍKOVÁ Hana, TOPINKOVÁ Michaela, SEDLAČÍK Martin, PALOVČÍK Jakub

> Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Brno, Česká republika VŠB-Technická univerzita Ostrava, Ostrava, Česká republika

Abstract

Recyklace a upcyklace materiálů hraje klíčovou roli v otázce zavádění udržitelného provozu a principů "lowcarbon economy" v celém sektoru výroby žárovzdorných produktů. Cílem je snížit závislost výroby na primárních surovinách, minimalizovat množství odpadů a uhlíkovou stopu výroby nových žárovzdorných produktů. Zavádění aditivních technologií do výroby představuje významnou inovaci, které se zatím využívá spíše v oblasti průmyslového designu, architektury či umění. Kombinace recyklace a 3D tisku je jedna z možných cest vedoucí k více udržitelné a nízkouhlíkové ekonomice výrobního procesu. V této práci byly testovány dva druhy "žárorecyklátů" připravených z odpadních tvarovek, které byly použity jako vstupní suroviny pro tisk metodou "Direct Ink Writing" (DIW). Recykláty byly smíchány s jílovým materiálem a homogenizovány do konzistence optimální pro tisk. Směsi byly studovány z hlediska optimálního rozložení velikosti částic, fázového složení a vysokoteplotního chování. Vytištěné vzorky o rozměrech (10×10×10) mm byly tepelně upraveny při 1100, 1200 a 1300 °C a dále studovány z pohledu mikrostruktury, porozity a mechanických vlastností. Výsledné vlastnosti tištěných vzorků byly porovnány se vzorky připravené standartní licí technikou.

Klíčová slova: Žárovzdorný recyklát, 3D tisk, SEM-EDS, porozita



ELEKTRÁRENSKÉ POPÍLKY JAKO SUROVINA PRO ŽÁROVZDORNÉ APLIKACE

CÁBA Vladislav, MÁSILKO Jiří, ŠVEC Jiří, KOPLÍK Jan, NOVOTNÝ Radoslav, BARTONÍČKOVÁ Eva, NOVOTNÝ Radoslav, ŠVEC Jiří, ŠOUKAL František

Vysoké Učení Technické v Brně, Fakulta chemická, Brno, Česká republika

Abstrakt

Popílek vznikající při spalování uhelného prachu představuje vzhledem ke svému chemickému složení perspektivní surovinu pro využití v oblasti žáruvzdorných materiálů. Nicméně jeho aktuální průmyslové využití je značně omezeno vysokou koncentrací železa, což negativně ovlivňuje jeho vlastnosti a aplikovatelnost. Železo se v popílku vyskytuje ve formě aglomerovaných částic, které lze efektivně oddělit prostřednictvím magnetické separace. Tento proces vede k získání magnetické frakce s úzkým rozložením velikosti částic a typickým kulovitým tvarem, zatímco v zbylém popílku je koncentrace železa významně snížena. Redukovaný obsah železa otevírá nové možnosti pro rozšířené použití popílku v žáruvzdorných aplikacích, čímž se zvyšuje jeho přidaná hodnota a ekonomická atraktivita pro průmyslové využití. Tento postup rovněž přispívá k udržitelnému využívání odpadních materiálů a snižování environmentálních dopadů spojených s likvidací popílku.

Klíčová slova: Magnetická separace, popílky, žáruvzdorné materiály



VÝROBA A SPOTŘEBA ŽÁROVZDORNÝCH MATERIÁLŮ VE SVĚTĚ, EU, ČR A SR

FRANEK Tadeáš

SEEIF Ceramic, a. s., Rájec-Jestřebí, Česká republika

Abstrakt

V souvislosti s technologickými změnami u spotřebitelů žárovzdorných materiálů mění se sortiment výroby žáromateriálů a jejich objem výroby. Narůstá podíl netvárových výrobků, dominantní postavení na trhu mají bazické materiály a neustále se zvedá výroba vysocejakostní keramiky, která prodlužuje životnost spotřebních agregátů a zlepšuje ekonomické ukazatele odběratelů žárovzdorných materiálů.

1. VÝROBA ŽÁROVZDORNÝCH MATERIÁLŮ VE SVĚTOVÉM MĚŘÍTKU

Směry rozvoje průmyslu žárovzdorných materiálů určuje především sektor výroby surového železa a oceli. Pro výrobu surové oceli je určeno cca 60 % celkové spotřeby žáromateriálů. Největším výrobcem žárovzdorných materiálů je Čína, která vyrábí 24 mil. t žáromateriálů ročně, což představuje 60 % celosvětové výroby žáromateriálů. V zemích EU se vyrábí ročně 5 mil. t, z čehož 51 % činí netvarové materiály a 49 % tvárnice. Z tohoto objemu výroby připadá 50 % na bazické materiály, 23 % na vysocehlinité žárovzdorné výrobky, 13 % na šamotové materiály a zbývajících 13 % na ostatní druhy žáromateriálů.

Na **Obr. 1** je znázorněna struktura spotřeby žáromateriálů v EU v roce 2023, na **Obr. 2** výroba surové oceli ve světě v roce 2023, na **Obr. 3** výroba žárovzdorných materiálů ve světě v roce 2023, na **Obr. 4** podíl tvarových a netvarových žáromateriálů na celkové výrobě žárovzdorných materiálů v roce 2023 a na **Obr. 5** jejich struktura.



Obr. 1 Struktura spotřeby žáromateriálů v EU v roce 2023





Obr. 2 Výroba surové oceli ve světě v roce 2023



Obr. 3 Výroba žárovzdorných materiálů ve světě v roce 2023



Obr. 4 Podíl tvarových a netvarových žáromateriálů na celkové výrobě žárovzdorných materiálů v roce 2023





Obr. 5 Struktura žárovzdorných materiálů v roce 2023

2. VÝROBA ŽÁROVZDORNÝCH MATERIÁLŮ V ČR A SR

V roce 2023 bylo vyrobeno v České republice 140 tis. t žárovzdorných materiálů. S ohledem na surovinovou základnu je výroba stále orientována na produkci šamotových výrobků, jejichž podíl na celkové výrobě představuje 45 %.

Ve Slovenské republice bylo vyrobeno v roce 2023 cca 200 tis. t žáromateriálů. Produkce je zde orientována na výrobu bazických materiálů, jak hmot, tak i tvárnic, jejichž podíl na celkové výrobě činil v uvedeném roce 90 %.

Hlavním odběratelem žárovzdorných materiálů v ČR i SR je průmysl výroby surového železa a oceli.

Na **Obr. 6** je uvedena výroba žárovzdorných materiálů v ČR, na **Obr. 7** výroba žárovzdorných materiálů ve SR, na **Obr. 8** je znázorněna struktura spotřeby žáromateriálů v ČR v roce 2023 a na **Obr. 9** struktura spotřeby žáromateriálů ve SR v roce 2023.



Obr. 6 Výroba žárovzdorných materiálů v ČR





Obr. 7 Výroba žárovzdorných materiálů ve SR





Obr. 8 Struktura spotřeby žáromateriálů vyrobených v roce 2023 v ČR v %





3. ZÁVĚR

Z trendů výroby a spotřeby žárovzdorných materiálů pozorujeme, že neustále dochází ke změnám jejich sortimentu. Ztrácejí na významu klasické ménějakostní výrobky a prosazují se materiály s vyššími užitnými vlastnostmi, které prodlužují životnost technologických agregátů u odběratelů žáromateriálů a zlepšují jejich ekonomiku. Narůstá podíl výroby bazických materiálů na úkor hlinitokřemičitých materiálů a prosazují se stále více netvarové materiály, které vytlačují technologicky i energeticky náročnou výrobu tvárnic.



IZOLAČNÍ ŽÁROBETONY S NEHYDRAULICKOU VAZBOU

HENEK Milan¹, PÁVKOVÁ Naďa¹, BŘICHÁČEK Pavel¹, KAVAN Vojtěch², MIKULÁŠEK David²

¹Průmyslová keramika, spol. s r. o., Rájec 627, Rájec-Jestřebí, Česká Republika, <u>prumker@prumker.cz</u> ²DITHERM a. s., Mečislavova 164/7, Praha 4, Česká Republika, <u>ditherm@ditherm.cz</u>

Abstrakt

Při vytváření monolitických izolačních žárovzdorných vyzdívek převažují tzv. hydraulicky vázané izolační žárobetony. Je to dáno tím, že vykazují celou řadu technologických a aplikačních výhod. Využití izolačních žáromonolitů s jiným typem vazby je velmi řídké. Předložený příspěvek představuje některé nově vyvinuté izolační monolity s chemickou vazbou. Popisuje jejich vlastnosti, problematiku instalace, jejich výhody i nevýhody oproti hydraulicky vázaným.

V závěru jsou popsány některé dosavadní aplikace.

Klíčová slova: Hydraulická vazba, chemická vazba, rychlý první ohřev.

1. ÚVOD

Hydraulicky vázané izolační (lehčené) žárobetony jsou již dlouhou dobu zcela běžnou součástí sortimentu netvarových žáromateriálů. Bývají běžně aplikovány především jako druhé (zadní) vrstvy vyzdívek, kde je využívána jejich klíčová vlastnost - nízká tepelná vodivost.

Pro převážnou většinu aplikací jsou hydraulicky vázané izolační žárobetony zcela postačující a vyhovující. Vyskytují se však tepelné agregáty a místa v nich, kde nelze uvedené směsi s úspěchem aplikovat. Je to zejména v případech, kdy se projeví některá z nevýhod hydraulické vazby, jako například:

- vnášení velkého množství rozdělávací vody do vyzdívky a tím její komplikované zdlouhavé odstraňování při prvním ohřevu,
- poklesy pevností v oblasti středních teplot dané rozpadem hydraulické vazby,
- nízká korozní odolnost, především v kyselém prostředí, daná vysokým podílem hlinitanového cementu ve směsi.

Pokud nahlédneme do katalogů předních výrobců, nenajdeme v nich mnoho izolačních žáromonolitů, které by využívaly jiného vazebního systému než hydraulického. Z důvodů občasných požadavků výrobců tepelných agregátů, jejich provozovatelů a firem provádějících vyzdívky společnost Průmyslová keramika, spol. s r. o. připravila několik směsí s jinými, především s tzv. chemickými pojivy.

2. NEHYDRAULICKÉ SMĚSI

Společnost Průmyslová keramika je výrobcem široké škály hydraulicky vázaných izolačních žárobetonů. Vybrali jsme některé reprezentativní směsi a k nim se pokusili připravit ekvivalentní materiály na jiném vazebním systému. Výběr jsme volili podle použitého převažujícího kameniva:

- Perlit + keramzit
- lehčený šamot
- lehčený pálený kaolin
- kuličkový korund



V následujících tabulkách je porovnání základních parametrů izolačních žáromonolitů podle příslušného kameniva, vždy hydraulicky vázaného a s jiným typem vazby.

Tab. 1 Směsi na bázi perlitu a keramzitu

ŽÁROBETON			IZOBET 1150/1,2	UNIBET 1000/1,2L	UNIBET 1000/1,2T
KLASIFIKAČNÍ TEPLOTA			1150 °C	1000 °C	1000 °C
VAZBA			hydraulická	fosfátová	fosfátová
ROZDĚLÁVACÍ KAPALINA			voda	REFRA	FIX PY
KAMENIVO			keramzit	keramzit	perlit
METODA INSTALACE			šťouchání, vibrace	šťouchání, lití	torkretace
CHEMICKÉ SLOŽENÍ	%	Al ₂ O ₃	34	35	38
		CaO	8,5	5,8	7,6
		P_2O_5	-	10	
OBJEMOVÁ HMOTNOST	kg.m ⁻³	110 °C	1280	1250	1230
		800 °C	1200	1200	1200
PEVNOST V TLAKU	MPa	110 °C	13	10	8
		800 °C	10	6	4
ZDÁNLIVÁ PÓROVITOST	%	800 °C	32	33	
TRVALÉ DÉLKOVÉ ZMĚNY	%	110 °C	-0,1	-0,5	-0,6
		800 °C	-0,2	-0,7	-1,5

Jedná se o velmi lehčené žáromonolity, které se používají primárně na zadní izolační vrstvy, jejichž hlavním účelem je zabezpečit velký teplotní spád ve vyzdívce. Obvykle nejsou vystaveny ani mechanickému, ani chemickému namáhání.

Tab. 2 Směsi na bázi lehčeného šamotu

ŽÁROBETON			IZOBET 1300/1,6	UNIBET 1300/1,4	UNIBET 1300/1,4T
KLASIFIKAČNÍ TEPLOTA			1300 °C	1300 °C	1300 °C
VAZBA			hydraulická	fosfátová	fosfátová
ROZDĚLÁVACÍ KAPALINA			voda	REFRA	FIX PY
METODA INSTALACE			lití, vibrace	lití, vibrace	torkretace
CHEMICKÉ SLOŽENÍ	%	Al ₂ O ₃	41	38	36
		CaO	9,5	2,5	
OBJEMOVÁ HMOTNOST	kg.m ⁻³	110 °C	1650	1450	1450
		800 °C	1550	1400	1400
PEVNOST V TLAKU	MPa	110 °C	30	10	10
		800 °C	24	8	8
ZDÁNLIVÁ PÓROVITOST	%	800 °C	40		
TRVALÉ DÉLKOVÉ ZMĚNY	%	110 °C	-0,1	-0,3	-0,3
		800 °C	0,8	-1,8	-1,6

Jedná se o tzv. konstrukčně-izolační žárobetony, které mohou být aplikovány jak do první, tj. pracovní vrstvy, tak do zadních izolačních vrstev vyzdívky.



ŽÁROBETON			CHEMOBET 1500/1,2	CHEMOBET 1700/1,5
KLASIFIKAČNÍ TEPLOTA			1500 °C	1700 °C
VAZBA			Chemická	sol-gel
ROZDĚLÁVACÍ KAPALINA	REFRAFI	X T40		
METODA INSTALACE			lití, vibrace	lití, vibrace
CHEMICKÉ SLOŽENÍ	%	Al ₂ O ₃	58	94
		CaO	-	-
		Fe ₂ O ₃	0,9	0,1
OBJEMOVÁ HMOTNOST	kg.m⁻³	110°C	1290	1580
		1000°C	1210	1500
PEVNOST V TLAKU	MPa	110°C	5	6
		1000°C	12	18
TRVALÉ DÉLKOVÉ ZMĚNY	%	1000°C	-0,5	±0,1

Tab. 3 Konstrukčně izolační směsi na bázi lehčeného páleného kaolinu a kuličkového korundu

Uvedené materiály byly připraveny pro aplikace do pracovních (kontaktních) vyzdívek, kde je nežádoucí hydraulická vazba, a kde jsou zároveň požadovány také lepší izolační vlastnosti vyzdívky. Hodí se do podmínek možné chemické koroze, například v prostředí kyselých plynů a par.

Obě směsi obsahují kamenivo, které je svou povahou kyselinovzdorné. Ve spojení s vazbou typu sol-gel po výpalu na optimální teplotu vytváří vysoce kyselinovzdorný keramický střep odolávající i běžným tekutým anorganickým kyselinám.

3. PRVNÍ OHŘEV

3.1. Uvolňování vody z vyzdívky při prvním ohřevu

Pro získání představy, jak velké množství vody a v kterých teplotních oblastech se uvolní z čerstvě zatvrdlé žárobetonové směsi, jsme provedli následující měření.

Vytvořili jsme ze standardních lehčených kameniv (perlit, keramzit, lehčený šamot) vždy tři směsi s různými pojivy (hydraulické, fosfátové, koloidní roztok SiO₂).

Zkušební tělesa vytvořená z těchto směsí byla nejprve 24 hodin ponechána ve formě a zakryta k zabránění odpařování vody. Následovalo sušení na 110 °C na 24 hodin a poté výpal postupně na 200, 300, 400, 500 a 600 °C s výdrží 10 hod. Po každém výpalu byl vážením zjišťován úbytek hmotnosti (v podstatě ztráta vody v žárobetonu).











Obr. 3 Žárobeton z lehčeného šamotu - úbytky hmotnosti při prvním ohřevu

Z uvedených grafů je zjevné, že čím lehčí žárobeton (kamenivo), tím větší má měrný povrch a větší spotřebu rozdělávací kapaliny, potažmo větší úbytek hmotnosti během prvního ohřevu (tedy vody, a to jak volné, tak

vázané). Pro lepší představu, kolik vody je nutné z vyzdívky během prvního ohřevu ve skutečnosti odstranit, jsme pro žárobetony z grafů Obr. 1-3 vyčíslili absolutní obsah vody v jednom krychlovém metru zpracovaného betonu. Srovnání je na následujícím obrázku.

Obr. 4 Absolutní obsah vody v jednom m³ čerstvého izolačního žárobetonu dle druhu kameniva





3.2. Temperovací křivky

Výše popsaný obsah vody v surovém žárobetonu po zatvrdnutí se musí odstranit při prvním ohřevu agregátu. Ohřev je nutné provádět pozvolně, podle předem navržené temperovací křivky. Její průběh musí zohlednit mnoho proměnných, například:

- skladbu vrstev vyzdívky a jejich tloušťky,
- objem vyzdívky,
- druh žárobetonu ve vyzdívce,
- pórovitost žárobetonu, hlavně v pracovní vrstvě,
- celkovou konstrukci vyzdívky,
- únikové cesty vody (páry) z vyzdívky,
- způsob ohřevu vyzdívky a sledování rostoucí teploty,
- zkušenost projektanta a pracovníků provádějících první ohřev.

Je zřejmé, že volba správné temperovací křivky je velmi komplikovaná, přičemž ne všechny důležité parametry dopředu známe a můžeme ovlivnit. Ještě složitější situace je v případě temperace izolačního žárobetonu, který je použit jako zadní izolace v chladné části stěny, kde se vyzdívka prohřívá na výrazně nižší teploty. Tuto situaci demonstruje následující modelový příklad. Jedná se o dvouvrstvou monolitickou vyzdívku ve skladbě:

- 1. pracovní vrstva 100 mm hutný chemicky vázaný žárobeton CHEMOBET 1500-sol,
- 2. izolační vrstva 150 mm perlitový chemicky vázaný žárobeton UNIBET 1000/1,2L.

Následující obrázek znázorňuje ustálený průběh teploty ve vyzdívce za podmínek, kdy je teplota v pracovním prostoru 100, 200, 300, 400, 500 a 600 °C:



Obr. 5 Stacionární teplotní pole při prvním ohřevu dvouvrstvé monolitické vyzdívky

Obrázek ilustruje jednu z významných výhod nehydraulických izolačních žárobetonů. Po zpracování mají v porovnání s hydraulickými žárobetony nižší obsah vody, ta se navíc snadněji uvolňuje při nižších teplotách (viz kap. 3.1), je tedy možné bezpečně vysušit i zadní vrstvy vyzdívky v partiích, kde by to jinak bylo problematické.

Na základě získaných poznatků jsme sestavili doporučenou temperovací křivku pro vícevrstvé vyzdívky s použitím nehydraulických izolačních žárobetonů. Jedná se o naši první temperovací křivku, určenou pro vícevrstvé monolitické vyzdívky. Tyto úlohy se dosud řešily spíše sadou obecných doporučení a zkušeností



pracovníků, provádějících temperaci. Křivka je uvedena na následujícím obrázku, pro srovnání společně s našimi doporučenými temperovacími křivkami pro jednovrstvé vyzdívky z chemicky vázaných hutných žárobetonů řady CHEMOBET-sol a z hutných nízkocementových žárobetonů řady NOVOBET.



Obr. 6 Doporučená temperovací křivka dvouvrstvé vyzdívky s nehydraulickou vazbou

4. PŘÍKLADY APLIKACÍ

Praktické využití představovaných materiálů máme vyzkoušené již na několika reálných provozních aplikacích. Zde je krátký výčet některých z nich:

- UNIBET 1000/1,2T jako zadní izolace víka ocelářské VOD pánve,
- UNIBET 1000/1,2L jako zadní izolace v rotační spalovně nebezpečného odpadu,
- UNIBET 1000/1,2L jako pracovní konstrukčně izolační jednovrstvá vyzdívka v regenerátoru hliníkářské pece,
- UNIBET 1300/1,4 typicky jako druhá vrstva v mechanicky namáhaných vyzdívkách, jmenovitě například podlaha ohřívací pece nebo kónus v rotační tavící peci na hliník.

5. DISKUZE VÝSLEDKŮ

V předloženém příspěvku byly představeny nově vyvinuté izolační žáromonolity na jiné než hydraulické bázi.

Nejprve bylo provedeno přímé srovnání jejich fyzikálně mechanických parametrů s vlastnostmi hydraulických žárobetonů stejné materiálové báze a obdobné objemové hmotnosti.

Obecnou vlastností chemicky vázaných žárobetonů je schopnost snášet rychlejší první ohřev. Jedním z cílů tohoto příspěvku bylo zjistit, jak výrazný může být tento efekt u izolačních směsí. Proto byl věnován velký prostor sledování obsahu vody ve zpracovaných izolačních žárobetonech s hydraulickou, fosfátovou a sol-gel vazbou a průběhu jejího uvolňování při prvním ohřevu.

Výsledky ukázaly, že chemicky vázané žárobetony mají jednak nižší absolutní obsah vody, ale zejména schopnost snadněji vodu uvolňovat při nižších teplotách, což významně přispívá ke zvýšení rychlosti a bezpečnosti prvního ohřevu.

Pro lepší pochopení chování druhé vrstvy vyzdívky z izolačního žárobetonu při prvním ohřevu byl proveden modelový stacionární výpočet teplotního pole pro konkrétní skladbu vyzdívky. Na základě několika obdobných výpočtů, stanovených pro různé skladby vyzdívky, byla poté navržena optimální temperovací křivka prvního

ohřevu pro danou skladbu vyzdívky a porovnána mimo jiné s doporučenou křivkou pro čistě hydraulické žárobetony.

6. ZÁVĚR

Přestože trend používání hutných žárobetonů s nehydraulickou vazbou se v dnešní žárotechnice velmi dynamicky rozvíjí, segmentu izolačních žárobetonů se tato idea dosud víceméně vyhýbala. I zde přitom v určitých specifických případech můžeme velice ocenit výhody některých typů chemických vazeb, jako například:

- výrazné zkrácení prvního ohřevu vyzdívky,
- absence poklesu pevností při středních teplotách,
- kyselinovzdornost,
- korozní odolnost vůči různým agresivním látkám včetně alkálií.

Proto společnost Průmyslová keramika, spol. s r. o. vyvinula několik nových chemicky pojených izolačních žárobetonů, které představila v předkládaném článku. Tyto materiály již postupně nachází svá praktická uplatnění, což dokládá výčet provozních realizací. Pevně věříme, že mají před sebou zajímavou budoucnost.



THERMAL CONDUCTIVITY OF SILICA REFRACTORIES DETERMINED VIA THE LASER FLASH TECHNIQUE - FROM MODELING TO EXPERIMENTAL ISSUES

KOTRBOVÁ Lucie, UHLÍŘOVÁ Tereza, PABST Willi

VŠCHT - Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, Česká republika, EU, <u>lucie.kotrbova@vscht.cz</u>

Abstract

For the potential application of silica refractories in high-temperature thermal energy storage (HT-TES) a thorough knowledge of their thermophysical properties is indispensable, including the thermal conductivity and its temperature dependence, even at low temperatures. In this work we compare the thermal conductivity experimentally measured for a silica refractory by the laser flash technique with the theoretical bounds (upper Wiener bound, upper Hashin-Shtrikman bound), analytical predictions (power-law and exponential relation) and numerical simulations (for polycrystalline multiphase model materials with spherical, polyhedral and concave pores) based on a knowledge of their phase composition and porosity. It is shown that for a silica refractory with porosity 21 % the experimentally measured thermal conductivity (1.45-1.55 W/mK) is significantly lower than the analytical and numerical predictions for convex and concave pores (3.13-4.67 W/mK), which indicates the influence of microcracks. The anomaly in the temperature dependence below ~200 °C can be attributed to the phase transitions of cristobalite and tridymite, but above this temperature the thermal conductivity increases from 1.46-1.48 W/mK at room temperature to 1.59-1.63 W/mK at 800 °C. The sample thickness is shown to have a small effect on the thermal conductivity values determined from laser flash measurements, in particular at temperatures below 200 °C (averaged over all temperatures, the thermal conductivities are 1.40 ± 0.08 , 1.36 ± 0.03 and 1.31 ± 0.05 W/mK for samples of thickness 2.6, 3.6 and 4.3 mm, respectively). Thinner samples are expected to provide more relaible results, but the effect is quite small and can often be neglected.

Keywords: Silica refractories, thermal conductivity, thermal diffusivity, laser flash technique, thermal cycling.

1. INTRODUCTION

Silica refractories are potential candidates for high-temperature thermal energy storage (HT-TES) of solar energy, which is a new application similar to their traditional application as checker-bricks or lining materials in the upper parts (domes) of hot blast stoves [1-4]. In contrast the latter application, however, the heating mode envisaged in HT-TES is electric heating, so that corrosion problems are irrelevant. On the other hand, thermal cycling below 400-600 °C should be taken into account in HT-TES, because it may happen that electric energy for heating the HT-TES aggregate is temporarily unavailable. Therefore, the temperature dependence of mechanical and thermal properties, including the behavior of these properties during thermal cycling down to room temperature (RT), i.e. approximately 20 °C, must be reliably known. While the mechanical properties of silica refractories have been extensively investigated, much less is known about the thermal conductivity, in particular in the temperature range where the transitions of cristobalite and tridymite from the low- to the hightemperature modifications (subpolymorphs) occur. Although for temperatures above 400 °C it is generally acknowledged that the thermal conductivity of silica refractories increases with increasing temperature [1, 2], results for lower temperatures are very scarce in the literature. In this paper we present recent results on thermal diffusivity measurements via the laser flash technique from RT to 800 °C. The experimentally determined RT values of the thermal conductivity of silica refractories are also compared with theoretical bounds and model predictions (analytical and numerical). Last but not least, the fundamental problems are discussed that arise when thermal conductivities are to be extracted from the thermal diffusivities measured by the laser flash technique.



2. MODELING APPROACH

When the phase volume fractions and the thermal conductivities of the individual phases are known, the effective thermal conductivity of a dense, i.e. non-porous, material can be estimated via the simple arithmetic mean of the upper and lower Wiener bounds, i.e. the volume-weighted arithmetic and harmonic means [5, 6]. As soon as the latter value is reliably established, the porosity dependence can be taken into account via theoretical bounds, in particular the upper Wiener bound and the upper Hashin-Shtrikman bound, or via analytical model predictions, in particular the power-law relation and the exponential relation [5, 6]. Apart from these analytical relations, numerical modeling is possible. In the present work this is done via the commercial software package GeoDict[®] (Math2Market, Germany) for random microstructures with isometric grains and spherical, polyhedral or concave pores. Further details of this numerical modeling procedure are explained in a forthcoming paper [7], where references to the input data are given (thermal conductivities of cristobalite 6.15 W/mK, tridymite 6 W/mK, pseudowollastonite 4.5 W/mK, silica glass 1.4 W/mK).

3. EXPERIMENTAL DETAILS

The silica refractories investigated` in this work have been produced by P-D Refractories CZ, a.s. (now RHI Magnesita Czech Republic, a.s.) and consist of 47.5 wt.% tridymite, 44.7 wt.% cristobalite, 1.8 wt.% glass phase, 6.0 wt.% pseudowollastonite, and 21.0 % porosity. Further details concerning the chemical and phase composition can be found elsewhere [8, 9]. For the laser flash measurements, small samples with square cross sections of 10 x 10 mm and different thicknesses (2.6, 3.6 and 4.3 mm) have been prepared. Apart from laser flash measurements, measurements at room temperature have also been performed by modified transient plane source techniques by which the thermal conductivity can be obtained directly, using ISOMET 2114 (Applied Precision, Slovakia) and TRIDENT (C-Therm, Canada) instruments, respectively.

Laser flash measurements of thermal conductivity have been performed on a laser flash analyzer (LFA1000, Linseis, Germany) at temperatures from room temperature (~20 °C) to 800 °C during heating and cooling. The samples have been coated with a graphite layer on both sides (front and rear side). After a short (< 1 ms) laser pulse (from an Nd:YAG laser with wavelength 1064 nm) that hits the front side, the temperature increase on the rear side is registered by a liquid-nitrogen cooled In-Sb infrared detector. The thermal diffusivity *a* can then be extracted from the half-time of the temperature rise, e.g. via the Dusza model (combined model) [10] that takes into account the finite laser pulse duration and heat losses across the side faces of the samples. The thermal conductivity *k* is then calculated using the bulk density ρ and the effective specific heat c_p of the material according to the relation

$$k = a \cdot \rho \cdot c_p \,. \tag{1}$$

The temperature dependence of the bulk density of the silica refractories (1.832 g/cm³ at room temperature) has been calculated, using the previously measured relative length changes σ_L [9], via the relation

$$\rho(T) = \rho(20^{\circ}C) / (1 + \sigma_L(T))^3 .$$
⁽²⁾

On the other hand, the temperature dependence of the effective specific heat c_p of the silica refractories (0.736 J/gK at room temperature) has been calculated, for each temperature, from the temperature dependence of the specific heat of the individual phases c_{pi} (taken from the literature, see below) and the aforementioned weight fractions w_i of these phases via the relation (mixture rule)

$$c_p = \sum w_i c_{pi}.$$
(3)



4. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the computer-generated "proxies" of silica refractories with spherical, polyhedral and concave pores. These "proxies" have been generated based only on the volume fractions of the phases, obtained from the weight fractions via the densities of tridymite (2.26 g/cm³), cristobalite (2.32 g/cm³), silica glass (2.20 g/cm³) [11] and pseudowollastonite (2.91 g/cm³) [12]. **Tab. 1** lists the thermal conductivities at room temperature (20 °C). The analytical predictions are 3.97-4.67 W/mK, the numerical predictions 3.13-4.22 W/mK, and the experimental measured values 1.45-1.55 W/mK. It is evident that the experimentally measured values are significantly lower than the theoretical predictions (analytical and numerical), which is no surprise because the analytical predictions are either upper bounds (i.e. experimental values must naturally be lower) or model predictions based on spherical pore shape (similar predictions for oblate spheroids would be closer to the experimental values) [13]. On the other hand, the fact that even for models with concave pores the numerically calculated values are still higher than the experimentally measured values, indicates that microcracks are responsible for the low conductivity values of the materials. The strong influence of microcracks on the effective thermal conductivity is well known [14].



- **Fig. 1** Computer-generated "proxies" of silica refractories; random microstructures with periodic boundaries and isometric grains and pores, based only on the volume fractions of the phases: tridymite 48.7 vol.% (violet), cristobalite 44.6 vol.% (grey), pseudowollastonite 4.8 vol.% (green), silica glass 1.9 vol.% (blue)
- Tab. 1 Thermal conductivity of the silica refractories according to analytical predictions (upper Wiener bound, upper Hashin-Shtrikman bound, power-law relation, exponential relation), numerical predictions with three different pore shapes (spherical, polyhedral, concave) and experimental measurements with three different instruments (ISOMET, TRIDENT, LFA1000); all values in this table are for room temperature (20 °C)

General class of prediction or data	Type of prediction or data	Model assumption	Name of prediction, software or instrument used	Predicted / measured conductivity [W/mK]
Analytical	Rigorous bound	None	Wiener upper bound	4.67
Analytical	Rigorous bound	Isotropic	Hashin-Shtrikman upper bound	4.22
Analytical	Model-based	Spherical pores	Power-low relation	4.15
Analytical	Model-based	Spherical pores	Exponential relation	3.97
Numerical	Computer-generated	Spherical pores	GeoDict [®] software	4.22
Numerical	Computer-generated	Polyhedral pore	GeoDict [®] software	3.94
Numerical	Computer-generated	Concave pores	GeoDict [®] software	3.13
Experimental	Transient plane source	None	Trident [®] (C-Therm)	1.55
Experimental	Transient plane source	None	Isomet 2114 [®] (Applied Precision)	1.45
Experimental	Laser flash technique	None	LFA1000 [®] (Linseis)	1.47



(4)

Tab. 2 lists the specific heat of cristobalite, tridymite, silica glass and pseudowollastonite (from the literature [15, 16]), as well as the effective specific heat (calculated according to Equation 3), relative length change (taken from our previous paper [9]) and bulk density as a function of temperature (calculated according to Equation 2). The table is based on literature data, such as the data points for pseudowollastonite from Parks and Kelly [16] and data calculated for the silica phases according to the fit relations listed in Salmang and Scholze [15] (here transformed from units [cal/molK] to [J/gK] by multiplication of the coefficients with 4.184 J/cal and division by the molar mass of SiO₂, i.e. 60.1 g/mol), which are of the type

$$c_{p}(T) = x + y \cdot 10^{-3}T - z \cdot 10^{5}/T^{2}$$
,

where the coefficients *x*, *y* and *z* are 0.2276, 1.7265 and 0 for low-tridymite (below 117 °C), 0.9496, 0.1838 and 0 for high-tridymite (above 117 °C), 0.7804, 0.5242 and 0.1678 for low-cristobalite (below 270 °C), 1.1918, 0.0313 and 0.6502 for high-cristobalite (above 270 °C) and 0.9315, 0.2562 and 0.2402 for silica glass (valid in the whole range from room temperature to 800 °C and beyond). When the temperature is inserted in [K], these relations yield specific heats in [J/gK]. However, in contrast to Salmang and Scholze [15], where the phase transition temperatures for tridymite and cristobalite are reported to be 117 and 270 °C, respectively, the phase transition temperatures in the silica refractory investigated here have been determined as 90 and 194 °C for tridymite and cristobalite, respectively, during cooling (for the latter 208 °C during heating) by continuous laser flash measurements reported in our forthcoming paper [7]. Therefore, for this work, the data points in **Tab. 2** have been obtained from fit relations for the high-temperature phases of tridymite and cristobalite that have been extrapolated down to 90 and 194 °C, respectively.

Tab.	2	Specific heat of cristobalite, tridymite, pseudowollastonite and silica glass as a function of the
		temperature (from the literature [15, 16]) as well as the effective specific heat, relative length change
		[9] and bulk density of the silica refractory as a function of temperature (calculated according to
		Equation 2)

	Tridymite	Cristobalite	Silica glass	Pseudo- wollastonite	Effective specific heat [J/gK]	Relative length change [%]	Bulk density [g/cm ³]
Temperature [°C]	47.5 wt.%	44.7 wt.%	1.8 wt.%	6.0 wt.%			
20	0.734	0.739	0.727	0.735	0.736	-	1.832
100	1.018	0.855	0.854	0.825	0.931	0.142	1.824
200	1.037	0.916	0.945	0.905	0.973	0.641	1.797
300	1.055	1.012	1.005	0.959	1.029	0.999	1.778
400	1.073	1.069	1.051	0.991	1.066	1.097	1.773
500	1.092	1.107	1.089	1.018	1.094	1.163	1.770
600	1.110	1.134	1.124	1.040	1.117	1.209	1.767
700	1.128	1.154	1.155	1.058	1.136	1.249	1.765
800	1.147	1.169	1.186	1.072	1.153	1.289	1.763

Tab. 3 lists the thermal diffusivitiy as a function of temperature during heating and cooling for silica refractory samples of different thickness (2.61, 2.54, 3.58, 3.61, 4.31, 4.30 mm for samples No. 1, 2, 3, 4, 5 and 6, respectively), together with the averages of samples 1 + 2, 3 + 4 and 5 + 6, including the minimum-maximum deviations. These are the primary results of the laser flash measurements. Averaged over all temperatures, the thermal diffusivities are 0.790 ± 0.046 , 0.765 ± 0.019 and 0.739 ± 0.030 mm²/s for samples of thickness 2.6, 3.6 and 4.3 mm, respectively, which confirms the fact that there is a very slight tendency to lower thermal diffusivity values with increasing specimen thickness. However, with respect to the maximum deviations from sample to sample, this effect is very small and can be considered as negligible for many purposes. There are



several remarkable features in the temperature dependence of the thermal diffusivity: First of all, the initial room temperature value (1.08-1.10 mm²/s) is significantly higher than the final room temperature values after the heating-cooling cycle (0.58-0.76 mm²/s). This indicates damage accumulation (microcracking) in the material due to thermal cycling, as reported for elastic properties (Young's modulus) [8,9,17]. The fact that at temperatures above 300 °C the thermal diffusivity is higher during cooling than during heating clearly indicates that this microcracking occurs at temperatures lower than 300 °C, as expected. Secondly, the heating branches exhibit a minimum at 100 °C, above which the thermal diffusivity increases from 0.59-0.70 mm²/s to values of 0.78-0.80 mm²/s at 800 °C, and similarly, the cooling branches show a clearly decreasing trend from the maximum at 800 °C and exhibit a minimum at 200 °C (0.54-0.66 mm²/s), below which the thermal diffusivity increases again when cooling down to room temperature (0.64-0.76 mm²/s). This is an effect that is caused by the phase transitions of tridymite and cristobalite and is completely analogous to the well-known anomalies in the temperature dependence of elastic properties (Young's modulus) [17-19].

Tab. 3 Thermal diffusivity [mm²/s] as a function of temperature during heating and cooling for samples of different thickness (2.61, 2.54, 3.58, 3.61, 4.31, 4.30 mm for samples 1, 2, 3, 4, 5 and 6, respectively), together with the averages for the sample sets 1 + 2, 3 + 4 and 5 + 6, including the maximum deviations

Temperature [°C]	No. 1	No. 2	Average	No. 3	No. 4	Average	No. 5	No. 6	Average
			1+2			3 + 4			5 + 6
20 (up)	1.09	1.10	1.09 ± 0.01	1.07	1.14	1.10 ± 0.04	1.09	1.08	1.08 ± 0.01
100 (up)	0.71	0.69	0.70 ± 0.01	0.62	0.62	0.62 ± 0.00	0.55	0.63	0.59 ± 0.04
800 (max)	0.74	0.85	0.80 ± 0.06	0.75	0.83	0.79 ± 0.04	0.83	0.74	0.78 ± 0.05
700 (down)	0.72	0.83	0.78 ± 0.06	0.78	0.82	0.80 ± 0.02	0.78	0.74	0.76 ± 0.02
600 (down)	0.75	0.83	0.79 ± 0.04	0.77	0.79	0.78 ± 0.01	0.74	0.75	0.75 ± 0.01
500 (down)	0.73	0.83	0.78 ± 0.05	0.75	0.79	0.77 ± 0.02	0.70	0.76	0.73 ± 0.03
400 (down)	0.72	0.84	0.78 ± 0.06	0.72	0.77	0.75 ± 0.03	0.73	0.76	0.75 ± 0.02
300 (down)	0.69	0.83	0.76 ± 0.07	0.72	0.77	0.75 ± 0.01	0.70	0.75	0.72 ± 0.03
200 (down)	0.60	0.72	0.66 ± 0.06	0.61	0.62	0.62 ± 0.01	0.65	0.54	0.59 ± 0.06
20 (down)	0.71	0.81	0.76 ± 0.05	0.67	0.66	0.67 ± 0.01	0.69	0.58	0.64 ± 0.06

Tab. 4 lists the thermal conductivity [W/mK] as a function of temperature during heating and cooling for silica refractory samples of different thickness (2.61, 2.54, 3.58, 3.61, 4.31, 4.30 mm for samples No. 1, 2, 3, 4, 5 and 6, respectively), together with the averages (arithmetic means) for samples 1 + 2, 3 + 4 and 5 + 6, including the maximum deviations. These values have been calculated via Equation 1. Averaged over all temperatures, the thermal conductivities are 1.40 ± 0.08 , 1.36 ± 0.03 and 1.31 ± 0.05 W/mK for samples of thickness 2.6, 3.6 and 4.3 mm, respectively, which confirms the fact that there is a very slight tendency to lower thermal conductivity values with increasing specimen thickness. This may be caused by the larger area of side faces, where heat can escape from the sample by radiation. If this is true, it must be assumed that the values measured with thin samples are more reliable, because they better reflect the true thermal conductivity (i.e. they better represent heat conduction sensu stricto, via the phonon mechanism). On the other hand, the samples should not be too thin, because otherwise the heterogeneity of the samples comes into play and requires the measurement of many samples to obtain a statistically meaningful result (ensemble average). But, as mentioned above, with respect to the maximum deviations from sample to sample, the influence of thickness is guite small and can often be considered as negligible. Concerning the temperature dependence of the thermal conductivity, the overall conclusions are similar as those discussed above for thermal diffusivity, but the increase of thermal conductivity with increasing temperature is much stronger than for thermal diffusivity, so that it conceals the minimum in the temperature dependence at 200 °C during cooling. Compared to other ceramics and refractories, the overall trend of an increasing thermal conductivity with increasing



temperature is highly unusual, but for silica refractories it is well known [3, 4]. Current research aims at a more precise mapping of the temperature dependence of thermal diffusivity and conductivity in the vicinity of the phase transitions of tridymite and cristobalite, including their hysteresis during thermal cycling. This will be done by continuous laser flash measurement during heating and cooling.

Tab. 4	Thermal conductivity [W/mK] as a function of temperature during heating and cooling for samples of
	different thickness (2.61, 2.54, 3.58, 3.61, 4.31, 4.30 mm for samples 1, 2, 3, 4, 5 and 6, respectively),
	together with the averages for the sample sets 1 + 2, 3 + 4 and 5 + 6, including the maximum deviations

Temperature [°C]	No. 1	No. 2	Average	No. 3	No. 4	Average	No. 5	No. 6	Average
			1+2			3 + 4			5 + 6
20 (up)	1.47	1.48	1.47 ± 0.01	1.44	1.54	1.48 ± 0.05	1.47	1.46	1.46 ± 0.01
100 (up)	1.21	1.17	1.19 ± 0.02	1.05	1.05	1.05 ± 0.00	0.93	1.07	1.00 ± 0.07
800 (max)	1.50	1.73	1.63 ± 0.11	1.52	1.69	1.61 ± 0.08	1.69	1.50	1.59 ± 0.09
700 (down)	1.44	1.66	1.56 ± 0.11	1.56	1.64	1.60 ± 0.04	1.56	1.48	1.52 ± 0.04
600 (down)	1.48	1.64	1.56 ± 0.08	1.52	1.56	1.54 ± 0.02	1.46	1.48	1.48 ± 0.01
500 (down)	1.41	1.61	1.51 ± 0.10	1.45	1.53	1.49 ± 0.04	1.36	1.47	1.41 ± 0.06
400 (down)	1.36	1.59	1.48 ± 0.11	1.36	1.46	1.42 ± 0.05	1.38	1.44	1.42 ± 0.03
300 (down)	1.26	1.52	1.39 ± 0.13	1.32	1.41	1.37 ± 0.05	1.28	1.37	1.32 ± 0.05
200 (down)	1.05	1.26	1.15 ± 0.11	1.07	1.08	1.08 ± 0.01	1.14	0.94	1.03 ± 0.10
20 (down)	0.96	1.09	1.02 ± 0.07	0.90	0.89	0.90 ± 0.01	0.93	0.78	0.86 ± 0.07

5. SUMMARY AND CONCLUSIONS

In this work the thermal conductivity of silica refractories has been investigated in the low-temperature range, for which literature data are very scarce. The laser flash technique has been used to measure the thermal diffusivity from room temperature (20 °C) to 800 °C (during heating and cooling), and - based on the bulk density and dilatometric data measured in previous work and specific heat data from the literature - the effective thermal conductivity has been determined. For room temperature, the experimentally measured values have been compared with the results of other transient techniques (modified transient plane source techniques), where excellent agreement has been found (1.45-1.55 W/mK). On the other hand, the experimentally measured values are much lower than all theoretical predictions (analytical and numerical), which are in the range (3.13-4.67 W/mK). This can only be explained by the presence of microcracks, which are known to have a large influence on the thermal conductivity. The sample thickness has been shown to have a small effect on the thermal conductivity values determined from laser flash measurements, in particular at temperatures below 200 °C (averaged over all temperatures, the thermal conductivities are 1.40 \pm 0.08, 1.36 \pm 0.03 and 1.31 \pm 0.05 W/mK for samples of thickness 2.6, 3.6 and 4.3 mm, respectively). This may be caused by the larger area of side faces, where heat can escape from the sample by radiation. Therefore thinner samples usually provide more reliable results and can be recommended, if the heterogeneity of the materials allows this. However, with respect to the maximum deviations from sample to sample, the thickness effect is quite small and can often be neglected. The temperature dependence of the thermal conductivity exhibits an increasing trend from 1.46-1.48 W/mK at room temperature to 1.59-1.63 W/mK at 800 °C. This clearly increasing trend tends to conceal the anomaly in the temperature dependence of thermal conductivity in the temperature range ~100-200 °C that is due to the phase transitions of tridymite and cristobalite and is clearly visible in the temperature dependence of thermal diffusivity. After cooling, the thermal conductivity (and diffusivity) of silica refractories is significantly lower than before heating. This effect of damage accumulation must be ascribed to microcracking due to thermal cycling.



ACKNOWLEDGEMENT

This paper was created as part of the project No. CZ.02.01.01/00/22_008/0004631 Materials and technologies for sustainable development within the Jan Amos Komensky Operational Program financed by the European Union and from the state budget of the Czech Republic.

LITERATURE

- [1] STAROŇ, J., TOMŠŮ, F. Žiaruvzdorné materiály Výroba, vlastnosti a použitie. 1 vyd. Lubeník: Slovmag, 2000, 445 s.
- [2] KOTOUČEK, M., LANG, K., VAŠICA, L., DVOŘÁK, S., NEVŘIVOVÁ, L., Ohřívače vysokopecního větrů (OV) Dinas v OV a jeho vývojový trend. In Sborník z konference *Hutní keramika 13*. Ostrava: TANGER, 2013, s. 35-41.
- [3] HENEK, M., KUTZENDÖRFER, J., LANG, K., PALČO, Š., TOMŠŮ, F. Zárovzdorné materiály díl VIII Použití zárovzdorných materiálů 1. vyd. Praha: Silíkátová společnost České republiky, 2016. 181 s.
- [4] ZHANG, X. H., LI, Y., CIU, Y. Y., TIAN, Z. H., SUN, L. J., MA, C. H., SUN, Y. Corrosion mechanism of silica bricks containing high amorphous for hot stoves. *Ceramics International*, 2023, roč. 49, č. 24A, s. 40746-40753.
- [5] PABST, W., HOSTAŠA, J. Thermal conductivity of ceramics From monolithic to multiphase, from dense to porous, from micro to nano. In WYTHERS, M. C. (ed.) Advances in Materials Science Research - Volume 7. 1. vyd. New York: Nova Science Publishers, 2012. 315 s.
- [6] PABST, W., UHLÍŘOVÁ, T., HŘÍBALOVÁ, S., NEČINA, V. Rigorous bounds, model predictions and mixture rules for the effective thermal conductivity of multiphase and porous ceramics - From theory to practice. In SOHEL MURSHED, S. M. (ed.) An Essential Guide to Thermal Conductivity. 1. vyd. New York: Nova Science Publishers, 2021. 376 s.
- [7] KOTRBOVÁ, L., UHLÍŘOVÁ, T., PABST, W. Thermal conductivity of silica refractories and its temperature dependence during thermal cycling, compared to sandstone and silicite. *Open Ceramics* (to be submitted).
- [8] GREGOROVÁ, E., KOTRBOVÁ, L., PABST, W. Thermal cycling damage of silica refractories for high-temperature thermal energy storage (HT-TES) Can it be healed? *Open Ceramics*, 2024, roč. 19, no. 100658 (6 s.).
- [9] GREGOROVÁ, E., PABST, W., KOTRBOVÁ, L., ŠIMONOVÁ, P., NEČINA, V., BEZDIČKA, P., HUBÁLKOVÁ, J., SCHMIDT, G., ANEZIRIS, C. G., SEDLÁŘOVÁ, I., KOTOUČEK, M. Temperature dependence of Young's modulus, damping and dilatation during repeated thermal cycling of silica refractories for high-temperature thermal energy storage (TES). Journal of the European Ceramic Society, 2025, roč. 45, č. 2, no. 116946 (14 s.).
- [10] DUSZA, L. Combined solution of the simultaneous heat loss and finite pulse corrections with the laser flash method, *High Temperatures High Pressures*, 1996, roč. 28, s. 467-473.
- [11] PABST, W., GREGOROVÁ, E. Elastic properties of silica polymorphs A review, *Ceramics Silikáty*, 2013, roč. 57, č. 3, s. 167-184.
- [12] KOTRBOVÁ, L. Tepelná vodivost keramických materiálů, hornin a stavebních materiálů (diplomová práce), Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2022, 108 s.
- [13] PABST, W., GREGOROVÁ, E. A generalized cross-property relations between the elastic moduli and conductivity of isotropic porous materials with spheroidal pores, *Ceramics Silikáty*, 2017, roč. 61, č. 1, s. 74-80.
- [14] SHEN, Y. L., ROSE G. Combined effects of pores and cracks on the effective thermal conductivity of materials A numerical study, *Journal of Materials Science and Engineering*, 2024, roč. 19, no. 25 (19 s.).
- [15] PARKS, G. S., KELLEY, K. K. The heat capacity of calcium silicate, *Journal of Physical Chemistry*, 1926, roč. 30, no. 9, s. 1175-1178.
- [16] SALMANG, H., SCHOLZE, H. Keramik (Teil 1), 6. vyd. Berlin: Springer, 1982. 308 s.
- [17] PABST, W., GREGOROVÁ, E., KUTZENDÖRFER, J. Elastic anomalies in tridymite- and cristobalite-based silica materials. *Ceramics International*, 2014, roč. 40, č. 3, s. 4207-4211.
- [18] GREGOROVÁ, E., ČERNÝ, M., PABST, W., ESPOSITO, L., ZANELLI, C., HAMÁČEK, J., KUTZENDÖRFER, J. Temperature dependence of Young's modulus of silica refractories. *Ceramics International*, 2015, roč. 41, č. 1, s. 1129-1138.
- [19] PABST, W., GREGOROVÁ, E., KLOUŽEK, J., KLOUŽKOVÁ, A., ZEMENOVÁ, P., KOHOUTKOVÁ, M., SEDLÁŘOVÁ, I., LANG, K., KOTOUČEK, M., NEVŘIVOVÁ, L., VŠIANSKÝ, D. High-temperature Young's moduli and dilatation behavior of silica refractories. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, roč. 36, č. 1, s. 209-220.



VÝVOJ ŽIARUVZDORNÉHO SOL-GEL BETÓNU S CORDIERITOVÝM PLNIVOM A POROVNANIE JEHO VLASTNOSTÍ S KLASICKÝM CORDIERITOVÝM BETÓNOM SO SPOJIVOM NA BÁZE CAC

LAPENKO Oleksii, PRIESOL Ivan, POPOVIČ Luboš

¹Technická univerzita v Košiciach, Košice, Slovenská Republika, <u>oleksii.lapenko@tuke.sk</u> ²I.P.C. Refractories a.s., Košice, Slovenská Republika, <u>ipriesol@ipc.sk</u> ³Technická univerzita v Košiciach, Košice, Slovenská Republika, <u>lubos.popovic@tuke.sk</u>

Abstrakt

Cieľom práce je vypracovanie receptúry a štúdium vlastností bezcementového žiaruvzdorného betónu s vysokou odolnosťou voči častým zmenám teplôt. Základom pre nový betón je bezcementový sol-gélový žiarobetón, ktorý sa dobre osvedčil v metalurgii, v ktorom bolo bauxitové plnivo nahradené cordieritom.

Kľúčové slová: sol-gélový žiarobetón, cordierit, koeficient lineárnej rozťažnosti

1. ÚVOD

Niektoré konkrétne časti tepelných zariadení sú ovplyvňované rôznymi fyzikálno-chemickými faktormi, z ktorých najdôležitejším sú časté zmeny teploty. Tento faktor, ako aj relatívne nízke teploty predurčili ako optimálny materiál na tieto účely cordierit, ktorý má nízky koeficient teplotnej rozťažnosti (KTR). Zvyčajne sa tvárnice vyrábajú z klasického žiaruvzdorného betónu, ktorý pozostáva z vápenato-hlinitého cementu a cordieritového plniva. Použitie sol-gélovej zložky namiesto cementu s hydraulickou väzbou v budúcnosti vyrieši problémy so sušením produktov, keďže sol-gélová štruktúra nevytvára chemickú väzbu s vodou, takže je vysušená už pri 110 °C. Očakáva sa, väčšia odolnosť proti oderu, keďže v procese vypaľovania sol-gel betónu vzniká korund.

Použitie cordieritu ako žiaruvzdorného materiálu je väčšinou limitované jeho nízkou teplotou topenia (1460 °C). Preto sa väčšina výskumu tohto materiálu týka najmä špeciálnej keramiky vyrábanej odlievaním do sadrových foriem a lisovaním [1-4].

2. PODMIENKY EXPERIMENTU

Ako základ bola použitá receptúra bauxitového žiaruvzdorného betónu bez obsahu cementu. Tento betón pozostáva zo štyroch frakcií bauxitu so zrnitosťou 3-6 mm, 1-3 mm, 0-1 mm a múčky so zrnitosťou do 160 μm. Ako spojivo sa používa reaktívny oxid hlinitý a tekutý koloidný roztok oxidu kremičitého, ktorý sa pridáva spolu s vodou pri miešaní betónu. U testovaného žiarobetónu všetky bauxitové frakcie boli nahradené zodpovedajúcimi cordieritovými frakciami, ostatné zložky zostali nezmenené. Z pripravenej žiarobetónovej zmesi boli odliate hranoly rozmerov 40x40x160 mm. Hranoly boli vysušené na konštantnú hmotnosť pri 110 °C. Časť hranolov bola vypaľovaná pri teplote 1200 °C s výdržou 3 hodiny na max. teplote. Rýchlosť ohrevu bola 5 °C/min. Pre porovnanie boli vysušené a vypálené rovnakým spôsobom.

3. VÝSLEDKY A DISKUSIA

V **Tab. 1** sú uvedené výsledky štúdie vlastností vyvinutého nového betónu (KOR sol) aj pre porovnanie, vlastnosti betónu s vápenato-hlinitým cementom (KOR CAC).



Tab. 1 Porovnanie vlastností študovaných betónov

Názov parametra	KOR sol	KOR CAC
Trvalé dĺžkové zmeny [%]	0.0	0.0
Objemová hmotnosť [kg/m³]	1 753	1 710
Zdanlivá pórovitosť [%]	24,9	23,9
KTR pri 900 °C [%]	0,36	0,31
KTR pri 1200 °C [%]	0,51	0,45





Zo získaných výsledkov môžeme konštatovať, že vyvinutý sol-gel betón má mierne vyššiu pórovitosť, hustotu a koeficient tepelnej rozťažnosti (**Obr.1**) v porovnaní s klasickým vápenato-hlinitým betónom. Tieto výsledky možno vysvetliť skutočnosťou, že hlavnou fázou sol-gel betónu, okrem tých, ktoré zavádza cordieritové plnivo, je korund, ktorý má vyššie tieto parametre v porovnaní s minerálmi oxidu vápenatého a oxidu hlinitého v klasickom betóne.

Štúdium betónu pomocou röntgenovej štrukturálnej analýzy ukázalo v oboch vzorkách prítomnosť takých minerálov, ktorých pôvod je zjavne spojený s cordieritovými surovinami, a to priamo cordieritu (Mg)₂Al₃(AlSi₅)O₁₈), sillimanitu (Al₂SiO₅) a cristobalitu (SiO₂). Rozdiel v mineralogickom zložení medzi týmito dvoma typmi betónu je spôsobený rôznymi typmi spojiva. Pre sol-gel betón sú to minerály korundu (Al₂O₃) a mullitu (Al₆Si₂O₁₃) (**Obr. 2**). Pre klasický betón sú to minerály mayenit (Ca₁₂Al₁₄O₃₃), hlinitan vápenatý a ich modifikácie (**Obr. 3**).





Obr. 2 Kryštalické fázy sol-gel betónu bez zohľadnenia fáz z cordieritových surovín



Obr. 3 Kryštalické fázy klasického betónu bez zohľadnenia fáz z cordieritových surovín

ZÁVER

Výskum preukázal možnosť použitia cordieritu v sol-gel bezcementovom žiaruvzdornom betóne a získať odolný materiál pre použitie v miestach priemyselných zariadení, kde dochádza k častým zmenám teploty. Ďalším krokom by malo byť potvrdenie, že vyvinutý betón spĺňa výrobné požiadavky realizáciou poloprevádzkových skúšok. Potvrdenie kvality v tomto kroku umožní spustiť výrobu blokov, ktorých cena bude oveľa nižšia, keďže energeticky a časovo nákladné sušenie pri 600 °C klasického cementového betónu bude nahradené rýchlym sušením pri 120-180 °C.



POĎAKOVANIE

Túto štúdiu finančne podporili Grantové agentúry SR prostredníctvom projektu VEGA - MŠVVaŠ SR a SAV č.1/0060/22

LITERATURA

- [1] NORA E. HIPEDINGER, ALBERTO N. SCIAN, ESTEBAN F. Aglietti, Magnesia-phosphate bond for cold-setting cordierite-based refractories. Cement and Concrete Research, 2002, Vol. 32, p. 675-682.
- [2] NORA E. HIPEDINGER, ALBERTO N. SCIAN, ESTEBAN F. AGLIETTI, Magnesia-ammonium phosphate-bonded cordierite refractory castables: Phase evolution on heating and mechanical properties. Cement and Concrete Research, 2004, Vol. 34, p. 157-164.
- [3] NORA E. HIPEDINGER, ALBERTO N. SCIAN, ESTEBAN F. AGLIETTI. Phase Development during Thermal Treatment of a Fast-setting Cordierite-mullite Refractory. Procedia Materials Science, 2015, Vol. 9, p. 305-312.
- [4] Nabhinav Srivastavan, Vinay Kumar Singh, Vijay Kumar, P. Hemanth Kumar. Low cement castable based on auto combustion processed high alumina cement and mechanochemically synthesized cordierite: Formulation and properties. Ceramics International, 2014, Vol. 40, p. 14061-14072.


ODOLNOST PROTI NÁHLÝM ZMĚNÁM TEPLOT U ŽÁROVZDORNÉ KERAMIKY URČENÉ PRO ODLÉVÁNÍ OCELI

LASOTA J., FRANEK T., KASPŘÍK P., BRAVANSKÝ L.

SEEIF Ceramic. a.s., Rájec-Jestřebí, Česká republika

Abstrakt

V přednášce bude popsaná nová metoda zkoušení odolnosti proti náhlým změnám teplot pro žárovzdorné materiály, které jsou vystaveny teplotním šokům při odlévání oceli. Tato metoda simuluje podmínky tepleného šoku při odlévání roztaveného kovu (oceli) do žárovzdorného materiálu a je mnohem objektivnější než stávající metody stanovení odolnosti žárovzdorné keramiky proti náhlým změnám teplot.

1. ÚVOD

SEEIF Ceramic a. s. patří k významným evropským výrobcům žárovzdorné keramiky určené pro slévárny a ocelárny.

Ve slévárnách jsou jeho výrobky používány k sestavení vtokové soustavy. Správně navržená a sestavená vtoková soustava umožní optimální zatečení tekutého kovu do všech částí formy finálního odlitku. Tekutý kov zaplní v požadovaném čase všechny části odlitku tak, aby byl odlitek vyroben v požadované kvalitě.

V ocelárnách jsou jeho výrobky používány k sestavení žárovzdorných licích sestav - licích cest pro odlévání oceli do kokil spodem (**Obr. 1**). V současnosti velcí výrobci oceli používají pro většinu své produkce zařízení plynulého odlévání oceli, jehož produktem jsou kontislitky a bramy. U některých menších výrobců oceli se stále udržel způsob odlévání oceli do kokil. Tento způsob odlévání oceli do kokil, jehož produktem jsou ingoty, je realizován tzv. spodní cestou pomocí licích soustav. Plnění kokil ocelí probíhá pozvolna od spodní části kokily. Zaplnění kokily je postupné, aby bylo dosaženo požadované kvality ocelového ingotu. Tento způsob odlévání je preferován tam, kde je výroba v malých objemech nebo se jedná o speciální druhy oceli.



Obr. 1 Žárovzdorná licí soustava pro lití oceli do kokil spodem

Speciální jakosti oceli jsou předurčeny svými parametry pro náročné výrobky, jako například součástky turbín, hřídele strojů, zbrojní výrobu nebo součásti lodí, které jsou extrémně namáhány a je vyžadovaná jejich bezporuchovost a dlouhá životnost. Z těchto důvodu je zapotřebí, aby zhotovené ingoty byly v nejvyšší kvalitě



a bez vad. To je docíleno, jak vhodnými ocelářskými postupy, tak i vhodnou volbou materiálu pro žárovzdorné licí soustavy.

Žárovzdorná keramika pro sestavení licích soustav je ve své podstatě jednorázově použitelnou keramikou. Po každém lití a zatuhnutí oceli v kokilách je celá žárovzdorná licí sestava rozebrána, roztříděna na zbytky kovu a žáromateriálu, který je odstraněn do sutin. Aby byla zajištěna výsledná kvalita ocelářských výrobků, je důležité, aby použitá keramika splňovala přísné jakostní parametry. Jedná se zejména o rozměrovou přesnost jednotlivých tvarovek, které se podílí na přesném sestavení licí soustavy zajišťující bezpečné a bezproblémové provozování, především zamezení úniku tekuté oceli spárami nebo prasklinami ve tvarovkách. Dále je to vysoká odolnost vůči korozi a erozi roztaveným kovem, aby nedocházelo k vyplavovaní vměstků z žárovzdorného materiálu do oceli a dobrá odolnost proti náhlým změnám teplot, která zamezí praskání žáromateriálů při prudkých teplotních změnách.

Z pohledu fyzikálních vlastností je důležitá nízká zdánlivá pórovitost materiálu, dobré mechanické vlastnosti výrobku, vysoká žárovzdornost, vysoká teplotní vodivost, nízký koeficient teplotní roztažnosti, nízký modul pružnosti a další. Důležité je také chemické a mineralogické složení hotových výrobků.

V závislosti na druhu odlévané oceli jsou pro licí sestavy používány žárovzdorné výrobky na bázi šamotu, bauxitu, mullitu, korundu, popř. kombinace těchto surovin.

2. ODOLNOST PROTI NÁHLÝM ZMĚNÁM TEPLOT

Odolnost proti náhlým změnám teplot (odolnost proti teplotnímu šoku), je schopnost žárovzdorného keramického zkušebního tělesa nebo výrobku odolávat vnitřnímu napětí vyvolanému rychlými změnami teploty bez toho, že by se nepříznivě ovlivnily jeho vlastnosti nebo použitelnost. Odolnost proti náhlým změnám teplot je dána materiálovými vlastnostmi - složením, tvarem, jakostními parametry výrobku a tepelnými podmínkami okolí [1]. Vznikající tepelná napětí mohou narušit strukturu výrobku [2].

Příčinou destrukce je napětí, které vzniká v jednotlivých vrstvách při zahřívání nebo ochlazování. Povrchové vrstvy se při ochlazování smršťují a musí překonat tahové napětí, a naopak při ohřevu zvětšují svůj objem a jsou vystaveny tlakovému napětí.

Pro běžné hodnocení odolnosti proti náhlým změnám teplot se používá laboratorní zkouška dle technické specifikace ČSN CEN/TS 993-11, kdy podstatou zkoušky je vyhřátí zkušebního vzorku o rozměrech 114x64x64 mm na teplotu 950°C s výdrží na dané teplotě 45 min., poté je vzorek položen na ocelovou desku a na střed vzorku je následně foukán tryskou proud studeného vzduchu. Po zchlazení je vzorek namáhán na ohyb napětím 0,3 N/mm² (trojbodový ohyb se vzdáleností podpěr 100 mm). Pokud nedojde k rozlomení vzorku, cyklus se opakuje, dokud nedojde k rozlomení nebo rozpadu vzorku.

V praxi se můžeme také setkat s metodou ponoření vyhřátého vzorku do vody, jak je popsáno v normě DIN 51068, kdy laboratorní těleso - váleček o rozměrech 50x50 mm je zahříván na teplotu 950°C a následně po 15 min. vložen do nádoby s vodou na 3 min. Po vytažení z vody se vzorek 30 min. suší při 110°C a celý cyklus se opakuje, až do rozrušení zkušebního válečku. Výsledkem je počet cyklů zchlazení, které váleček vydržel až do rozpadnutí.

Odolnost žárovzdorných výrobků vystavených teplotním změnám lze též posoudit na základě znalostí několika fyzikálních veličin materiálu [2]. Pro posouzení odolnosti žáromateriálu proti náhlým změnám teplot se vychází z toho, že žáromateriály jsou heterogenní soustavy složené z krystalických a sklovitých fází a pórů, v nichž póry lze hodnotit jako zárodky trhlin [2]. Při posuzování odolnosti žárovzdorných výrobků vystavených teplotním změnám se rozlišují dvě fáze narušení struktury, a to vznik a rozšiřování trhlin [2]. Tyto exaktní metody vycházejí z matematických modelů, kdy pro správný výpočet je zapotřebí znát řadu materiálových vlastností v závislosti na teplotě. Z těchto exaktních vztahů vyplývá, že žárovzdorný výrobek má dobrou



odolnost proti vzniku trhlin, má-li vysokou pevnost, vysokou tepelnou, respektive teplotní vodivost, nízký modul pružnosti a nízký koeficient teplotní roztažnosti [2].

U skupiny žáromateriálů na bázi alumosilikátů je odolnost proti náhlým změnám teplot do značné míry ovlivněna mineralogickým složením, zejména obsahem mullitu a výskytem volného SiO₂ ve výsledném výrobku, které ovlivňují důležité jakostní parametry výrobků.

K výše popsaným normám a exaktním metodám existuje řada dalších empirických postupů, které se snaží přiblížit reálným podmínkám použití žáromateriálů v praxi. Možným přiblížením je i zkušební metoda ověřována v laboratorních podmínkách fy SEEIF Ceramic a. s. v Ostravě.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V laboratořích SEEIF Ceramic a.s. je sledována celá řada chemicko-fyzikálních parametrů žárovzdorných materiálů, aby byla zajištěna bezpečnost a ekonomika při použití těchto materiálů. S ohledem na zvyšující se požadavky odběratelů dochází neustálé ke zvyšování kvality výrobků. To je spojeno s důkladnou výstupní kontrolou produktů, která musí garantovat splnění deklarovaných jakostních ukazatelů.

Jedním z klíčových parametrů keramiky určené pro odlévání oceli je odolnost proti náhlým změnám teplot. Běžně používané zkušební metody ke stanovení tohoto ukazatele nezohledňují reálné podmínky použití žáromateriálů při odlévání oceli. Proto byly ve firmě SEEIF Ceramic a. s. tyto zkoušky doplněny o novou metodu stanovení odolnosti proti náhlým změnám teplot, která je v současné době testována.

Zkušební metoda byla ověřována s použitím laboratorní sklopné indukční pece ITEP001 od firmy THERMEL (**Obr. 2**). Ke zkouškám byly odebrány vzorky z běžné výroby, z různých jakostí a tvarů. Ověřování nové metody bylo realizováno na kanálcích z jakostí uvedených v **tabulce č. 1**, ve které jsou uvedené základní fyzikální a chemické vlastnosti testovaných vzorků. Vzorky byly rozřezány na požadovanou výšku a před zkouškou vysušeny. Samotná zkouška probíhala roztavením ocelového válečku z běžné konstrukční oceli třídy 11523 a nalitím tekutého kovu do vzorku. Doba potřebná k roztavení ocelového válečku v indukční peci byla cca 30 min. V průběhu tavby byla měřena teplota tekutého kovu ponorným termočlánkem, rozsah naměřených teplot se pohyboval mezi 1580 - 1620 °C.



Obr. 2 Laboratorní sklopná indukční pec



Jakost	Surovinová báze	Al ₂ O ₃ (%)	OH (g.cm ⁻³)	PZ (%)	Způsob výroby
F36	Šamot	35	2,0	23	Plastika
F45	Šamot	45	2,1	23	Plastika
F40A	Šamot	39	2,1	20	Drolenka
ML65	Mullit	64	2,3	21	Plastika
M70	Mullit	69	2,4	22	Plastika
M70A	Mullit	71	2,5	20	Drolenka
MK82	Korund	81	2,6	22	Plastika
MK82A	Korund	83	2,7	22	Drolenka

Tab. 1 Fyzikální a chemické vlastnosti testovaných vzorků

Na **Obr. 3** je příklad vzorku před zkouškou a po provedení zkoušky zalití vzorku roztaveným kovem. V současnosti je metoda dále zpracovávána a vyhodnocována, bližší informace budou součástí prezentace.



Obr. 3 Vzorek před a po zkoušce

4. ZÁVĚR

Odolnost proti náhlým změnám teplot je jedním z důležitých parametrů žáromateriálu a jeho dobrá odolnost přispívá k bezpečnosti provozování, delší životnosti vyzdívky, a tím i k lepší ekonomice provozování zařízení. Zkoušky pro ověření odolnosti jsou prováděny dle norem ČSN CEN/TS 993-11 nebo DIN51068, případně s použitím empirických metod, které se snaží přiblížit skutečným provozním vlivům. Jednou z takových metod je i metoda zkoušená v laboratoři fy SEEIF Ceramic a. s., kdy tato zkouška spočívá v nalití roztavené oceli přímo do připraveného vzorku zhotoveného z finálního výrobku. Zkouška doplňuje běžně používané postupy na stanovení odolnosti proti náhlým změnám teplot a lépe simuluje přímý teplotní šok, kterému je vystavena žárovzdorná keramika v licí soustavě.

LITERATURA

- [1] Kolektiv autorů, Výkladový slovník z oboru keramiky, žárovzdorných materiálů, skla a maltovin rozšířené vydání Silikátová společnost ČR z.s. 2018, ISBN: 978-80-02-02795-9
- [2] Doc. Ing. J. Kutzendörfer, CSc., Ing. F. Tomšů, CSc., Žárovzdorné materiály I, Základní pojmy, rozdělení, vlastnosti, Silikátová společnost ČR Praha 2008, ISBN: 978-80-02-02076-9



NOVÉ PRÍSTUPY K ZLEPŠENIU ANTIKORÓZNYCH VLASTNOSTÍ UPCHÁVKOVÝCH HMÔT PRE VYSOKÉ PECE

LETO Peter, MATĚJKA Vlastimil, TOPINKOVÁ Michaela, VLČEK Jozef, POLENA Josef

¹VŠB - Technická univerzita Ostrava, Studentská 1767/11, 708 00 Ostrava Poruba, Česká republika <u>vlastimil.matejka@vsb.cz</u>, <u>michaela.topinkova@vsb.cz</u>, jozef.vlcek@vsb.cz ²Průmyslová keramika, Rájec 627, 679 02 Rájec-Jestřebí, Česká republika, leto@prumker.cz, polena@prumker.cz

Abstrakt

Odolnosť upchávkovej hmoty voči korózii vysokopecnou struskou a surovým železom je jedným zo základných predpokladov pre efektívnu a bezpečnú prevádzku vysokých pecí. V rámci našeho projektu Netvarové žárovzdorné hmoty s VŠB-TUO sme ako jednu z alternatív pre zvýšenie korozivzdornosti bezdechtovej upchávkovej hmoty využili koncept grafitizácie živičného pojiva prostredníctvom vhodne zvoleného katalyzátora. Okrem výberu katalyzátora sme skúmali aj vplyv jeho množstva a druhu živice na výsledný rozsah grafitizácie. Sklon ku grafitizácii sa sledoval pomocou röntgenovej práškovej difrakčnej analýzy RTG a ako doplnková metóda na kvalitatívne a kvantitatívne vyhodnotenie vzoriek bola zvolená Ramanova spektroskopia. Vzorka s vybraným katalyzátorom sa podrobila téglikovej koróznej skúške vysokopecnou struskou. Vzorka Fe₂O₃ a aditívum K boli podľa výsledkov RTG analýzy a Ramanovej spektroskopie najefektívnejšími katalyzátormi grafitizácie. Naopak, kyselina boritá H₃BO₃ bola identifikovaná ako najmenej účinný katalyzátor. Množstvo katalyzátora a výber živice ovplyvnili rozsah grafitizácie. Grafitizácia indukovaná prostredníctvom katalyzátora mala výrazný pozitívny vplyv na odolnosť voči korózii.

Kľúčové slová: Upchávková hmota, grafitizácia, katalyzátor, fenol-formaldehydová živica

1. ÚVOD

Uhlíkaté žiaromateriály sú jedným zo základných komponentov v technológii výroby ocele. Inkorporácia uhlíka sa realizuje napr. prídavkom smoly z uhoľného dechtu, rôznych živíc, koksu, antracitu, grafitu atď. Medzi hlavné výhody materiálov s obsahom uhlíka patrí zvýšenie tepelnej vodivosti, zníženie Youngovho modulu, koeficientu tepelnej vodivosti a zmáčavosti tekutým kovom a struskou. Vo výsledku sa tak uhlíkaté žiaromateriály vyznačujú odolnosťou voči termálnym šokom, erózii a korózii. [1] Upchávkové hmoty sú špeciálnym typom uhlíkatých netvarových žiaruvzdorných materiálov, do ktorých sa uhlík dodáva použitím špeciálnych pojív, najčastejšie smoly alebo živice. Dobrým indikátorom pri výbere vhodného pojiva je výťažok uhlíka po pyrolýze nad 800°C. Druhým dôležitým faktorom je typ priestorového usporiadania, aké uhlík nadobudne v produkte pyrolýzy. Pyrolýza živíc je proces prebiehajúci výhradne v tuhom skupenstve bez prítomnosti kvapalnej fázy, ktorý vedie k vzniku sklovitého uhlíka s amorfnou štruktúrou alebo negrafitického uhlíka s tzv. turbostratickou štruktúrou. [2] [3] Tieto dve modifikácie sa vyznačujú krehkým lomom, zníženou odolnosťou voči oxidácii, korózii, a termomechanickému namáhaniu. [2] [4] [5] Smola dáva za vznik grafitizovateľnému uhlíku prostredníctvom tvorby kvapalnej kryštalickej fázy alebo mezofázy v tekutej fáze karbonizácie. Mezofáza sa spočiatku javí ako malé guľôčky pozostávajúce z polynukleárnych aromatických uhľovodíkov usporiadaných v paralelnej konfigurácii. [6] [7] Hlavnou nevýhodou uhoľného dechtu je uvoľňovanie toxických látok počas pyrolýzy, čo z bezpečnostných dôvodov v posledných desaťročiach značne obmedzilo jeho použitie. Vlastnosť žívíc nepodliehať spontánnej grafitizácii ani pri vysokých teplotách motivovala viacero vývojových tímov venovať sa hľadaniu spôsobu, ako vyvolať grafitizáciu negrafitického uhlíka. [8] [9] [10] Katalytická grafitizácia sa ukazuje ako najúspešnejší spôsob indukovania grafitizácie



v živicou pojených žiaromateriáloch. [5] Oya et. al [11] [12] popisuje dva mechanizmy katalyzovanej grafitizácie:

- Vznik-rozklad: reakciou častíc kovu slúžiacich ako katalyzátor s uhlíkom vzniká karbid, ktorý sa pri vysokých teplotách spätne rozkladá na grafit a pôvodný kov, ktorý môže opäť reagovať s voľným uhlíkom.
- 2) Rozpúšťanie-zrážanie: negrafitický uhlík sa rozpúšťa v časticiach kovu, z ktorých sa následne vyzráža ako grafit.
- 3) Tretí mechanizmus zvaný homogénna grafitizácia je popísaný len v prípade bóru a spočíva v schopnosti bóru nahradiť atóm uhlíka v kryštálovej mriežke grafitu. [13] Za zvýšených teplôt bór katalyzuje rýchlejšie formovanie grafitickej alebo turbostratickej fázy. [1]

Úspešná aplikácia princípu katalytickej grafitizácie vo viacerých štúdiách bola dôvodom, prečo sme sa pri výskume upchávkovej hmoty zamerali na štúdium vplyvu prídavku grafitizačného činidla na tvorbu grafitu z fenol-formaldehydovej živice za vysokých teplôt.

2. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

2.1 Suroviny

V prvom kole merania katalyzovanej grafitizácie boli ako katalyzátory použité: kyselina boritá označená vzorcom H₃BO₃ (FICHEMA), prášok oxidu železitého značený Fe₂O₃ a aditívum s obsahom Fe₂O₃ s označením K. Testovanie grafitizácie bolo v druhom kole rozšírené o ďalšie katalyzátory: antioxidačné činidlá s označením F2, F5 a M6, vzorka ferosiliciumnitrida označená FeSi₃N₄ (thyssenkrupp Materials Trading GmbH). Všetky katalyzátory boli dodané vo forme jemných práškov. Dva typy fenol-formaldehydových živíc - novolak a resol (Prefere Resins Holding GmbH) boli dodané ako viskózne kvapaliny. Ako zosieťovacie činidlo bol použitý HMTA. Na prípravu vzoriek pre korózne testy sa použili suroviny podľa výrobnej receptúry upchávkovej hmoty Ekoplast NRB a rovnaké živice, aké boli použité pri testoch grafitizácie. Téglik vylisovaný z hmoty Ekoplast NRB bol korodovaný vysokopecnou struskou dodanou výrobcom oceli.

2.2 Príprava vzoriek na testy grafitizácie

V prvom kroku sa miešaním pripravila viskózna zmes živice, ktorá bola pre ďalšie experimenty vyhotovená v dvoch variantách. Prvá varianta pozostávala z novolaku a resolu zmiešaných v presne stanovenom pomere, ktorý bol rovnaký pre všetky aplikované katalyzátory. Druhá varianta bola pripravená zo zmesi novolaku a 10% HMTA. Podľa zvolenej varianty názov vzorky začínal buď NR- alebo N-. V ďalšom kroku sa pripravená zmes živice zmiešala s danou grafitizačnou prísadou v hmotnostných pomeroch 2,5 a 5 hm.%. Podľa toho sa názov vzorky upravil príslušným označením katalyzátora a jeho percentuálnym podielom vo vzorke, napr. NR-H3BO3 2.5%. Vzniknutá hustá zmes sa potom zahrievala na teplotu 180 °C po dobu 4h. Po tomto kroku sa vytvrdnutá zmes rozomlela, vsypala do grafitového téglika a téglik sa na koniec uzavrel grafitovým uzáverom. Takto pripravené vzorky v grafitovom tégliku sa umiestnili do mufle s vekom, ktorá bola vyplnená grafitovým zásypom. Uloženie vzoriek do mufly s grafitovým zásypom sa realizovalo s cieľom potlačiť obsah kyslíka v pecnej atmosfére. Mufla so vzorkou sa vložila do pece, kde bola pri gradiente 5°C/min zahriata na teplotu 1525°C po dobu 5h.

2.3 Príprava vzoriek na korózne testy

Príprava hmoty na korózne testy prebiehala v laboratóriu Průmyslovej keramiky. Pre korózne testy bola navážka suchých a tekutých zložiek hmoty normovaná na definovanú hmotnosť. Rovnaká hmotnosť navážky bola dodržaná pri všetkých vzorkách určených pre korózne testy. Výsledok testovacieho miesenia totiž ukázal, že dávka živice potrebná na dosiahnutie požadovanej plasticity sa s meniacou hmotnosťou navážky menila a tým by mohla skresliť výsledky koróznych testov jednotlivých hmôt. Suché suroviny sa po navážení 1 minútu



2.4 Charakterizácia vzoriek

Hutní HK

Röntgenová difrakčná analýza bola hlavnou technikou určenou na charakterizáciu vzoriek. Mieru grafitizácie vo vzorkách vyhodnocoval difraktometer MiniFlex600 (Rigaku, Japonsko) vybavený Co trubicou (600 W) a detektorom D/teX Ultra, pričom vzorky boli uchytené v rotačnom držiaku. Zaznamenané difraktogramy sa vyhodnotili pomocou softvéru SmartLab Studio II (Rigaku, Japonsko), na identifikáciu kryštalických fáz sa použila databáza PDF 2 release 2019 (International Centre for Diffraction Data, USA). Softvér difraktometra pomocou funkcie dekonvolúcie píkov rozdelil difraktogram na niekoľko oblastí, ktoré nafitoval špecifickými matematickými funkciami. Pre výpočet miery grafitizácie sa sumy plôch ohraničených týmito funkciami a zodpovedajúcich píkom grafitického alebo negrafitického uhlíka dosadili do Rovnice 1 navrhnutej Bitencourtom et al. [5]

$$GL = 100 \times \frac{S_G}{S_C}$$
(1)

GL je level grafitizácie (%), S_G označuje plochu grafitického uhlíka a S_C je celková plocha (grafitický a negrafitický uhlík). Vybrané vzorky boli analyzované Ramanovou spektroskopiou. Ramanové spektrá boli namerané spektometrom DXR SmartRaman (ThermoScientific, USA) s CCD detektorom. Parametre merania boli nasledovné: excitačný laser 780 nm, mriežka 400 riadkov/mm, clona 50 μm, čas expozície 1 s, počet expozícií 3000 a spektrálna oblasť 1800 - 50 cm⁻¹. Stupeň grafitizácie sa určil z Rovnice 2, ktorá parametrom R vyjadruje pomer medzi intenzitou pásu D (I_D) a intenzitou pásu G (I_G) [4] [14]:

$$R = \frac{I_D}{I_G}$$
(2)

2.5 Odolnosť korózii

Na vyhodnotenie odolnosti voči korózii sa použila statická tégliková skúška s vysokopecnou struskou ako koróznym činidlom. Vylisované korózne tégliky sa zahriali v sušiarni na teplotu 200°C (bez sledovania rýchlosti ohrevu) s výdržou 24h, čím došlo k zosieťovaniu živice. Nasledovalo naplnenie téglikov 1g strusky, zakrytie viečkom z toho istého materiálu a výpal v grafitovom zásype (5°C/min na 1565°C a výdrž 5h). Skorodovaná vzorka bola zaliata do dentacrylu a rozrezaná napoly diamantovým kotúčom. Korozívny proces bol vyhodnotený na základe vizuálneho pozorovania plochy rezu vzorky, pričom korodovaná časť vykazovala odlišnú farbu, resp. štruktúru v porovnaní s nekorodovanou časťou. Pokiať bola korózia viditeľná, tak sa pomocou výpočtovej techniky určila plocha zasiahnutá koróziou a dala sa do pomeru k celkovej ploche rezu vzorky podľa Rovnice 3 použitej aj v práci Wanga et al. [15]

$$I_c = \frac{S_c}{S_0}$$
(3)

 I_c je skratka pre korózny index, ktorý sa vyráta z hodnoty S_c , ktorá predstavuje plochu rezu vzorky zasiahnutú koróziou a S_0 , ktorá označuje celkovú plochu rezu vzorky.

3. VÝSLEDKY

Výsledky meraní RTG po prvom kole katalitickej grafitizácie sú zosumarizované na **Obr. 1**. Čierny difraktogram označený ako NR, resp. N je zmes novolaku a resolu, resp. novolaku a 10% HMTA bez prídavku katalyzačného činidla. Tento difraktogram slúžil ako referenčná hodnota pre odhad miery grafitizácie po pridaní katalyzátora. Na všetkých 5 difraktogramoch je vidno, že krivky NR a N majú zvlnený profil bez prítomnosti



ostrých píkov. Dobre viditeľný je široký hrb na difrakčnom uhle cca. 30° a okolo 2θ uhla 50°. Vzhľad difraktogramu sa dá vysvetliť neusporiadanou atómovou štruktúrou typickou pre amorfné materiály. Takéto usporiadanie sa popisuje sp² hybridizovanými cyklickými uhľovodíkmi, ktoré sú pevne zakotvené v zosieťovanej štruktúre sp³ hybridizovaných uhľovodíkov, ktorá nedovoľuje reorganizáciu potrebnú pre grafitizáciu. [16]



Obr. 1 RTG výsledky grafitizácie zmesi novolaku a resolu (NR-) alebo novolaku a 10% HMTA (N-) s kyselinou boritou H₃BO₃ (a)(b), aditívom K (c)(d) a oxidom železitým Fe₂O₃ (e) v množstve 2.5hm.% alebo 5hm.% po výpale na teplotu 1525°C po dobu 5h

Na grafitové roviny (002), (100), (004) a (110) pripadajú v difraktogramoch píky pri uhloch 2θ 26°, 43°, 54° a 78°. [4] V prípade aditíva kyseliny boritej na **Obr. 1(a)(b)** je zrejmé, že väčší vplyv na grafitizáciu mala



kombinácia s novolakom a 10% HMTA. V prípade tejto zmesi je na difraktograme na **Obr. 1(b)** vidno v porovnaní s difraktogramom živice N pomerne intenzívne píky pri uhle 20 okolo 30°, ktoré boli priradené ku kryštalickému grafitu. Luz et. al. porovnával efekt prídavku 10% H₃BO₃ na grafitizáciu rôznych druhov živíc pri rôznych teplotách a spôsoboch prípravy a v ich experimentoch dosiahla kombinácia 10% H₃BO₃ s novolakom a 10% HMTA pri teplote 1000°C hodnotu GL 15%. Resol mal v porovnaní s novolakom podobne ako v našom prípade negatívny vplyv na mieru grafitizácie, keď 10% H₃BO₃ s resolom dosiahlo GL 26% a s novolakom GL 57%. Negatívny vplyv resolu sa argumentoval väčšou reaktivitou -MeOH skupín navzájom medzi sebou ako s H₃BO₃. [17] V porovnaní so všetkými ostatnými grafitizujúcimi vzorkami je z pološírky píkov na **Obr. 1(b)** možné usúdiť, že kryštalická štruktúra výslednej vzorky bola menej dokonalá a vzorka obsahovala roviny s veľkou dezorientáciou. [18] Nižšia miera grafitizácie s prídavkom H₃BO₃ môže mať súvis s odlišným mechanizmom grafitizácie pomocou bóru, ako bolo popísané v úvode tejto práce. Okrem toho boli vzorky s H₃BO₃ už počas prípravy výrazne tuhšie oproti hmote bez prídavku H₃BO₃, čo by malo v reálnych podmienkach výrazný vplyv na spracovateľnosť a spotrebu živice. Preto sme sa rozhodli s H₃BO₃ v ďalšom priebehu nepokračovať.

Z intenzity píkov na **Obr. 1(c)(d)** možno dedukovať, že reakcia s aditívom s označením K viedla k väčšej grafitizácii oproti vzorkám s H₃BO₃. Je však ťažké z difraktogramov kvantitatívne určiť, či to bola zmes N alebo NR, ktorá viedla k väčšiemu podielu kryštalickej fázy. Ako naznačujú štúdie, nie je to voľba medzi novolakom a resolom per se, ale štruktúra východzieho polyméru, ktorá rozhoduje o tendencii grafitizovať. Štúdia publikovaná Renda et al. [14] hovorí, že pri výbere vhodnej živice pre zvýšenie percenta grafitizácie je nutné nájsť rovnováhu medzi fázou zosieťovania (stérické efekty grafitizácie), pyrolýzou (uvoľňovanie prchavých látok) a karbonizáciou, resp. grafitizáciou. Ako živica s najväčším sklonom ku grafitizácii bol výsledkami štúdie určený novolak, ktorý mal lineárnu štruktúru, mierne zosieťovanú v orto- a para- polohách. Podobný záver prezentoval aj Talabi et al. [2], keď v reakcii s ferocénom vyhodnotil ako najvhodnejší resol, ktorý bol menej zosieťovaný a najväčšie množstvo väzieb mal v para- polohách. Prítomnosť ostrých píkov v oboch prípadoch grafitizácie s aditívom K jasne naznačuje, že oproti H₃BO₃ viedla grafitizácia k vzniku väčších a dokonalejších kryštálov. U vzorky NR-K boli píky jednoznačne pridelené grafitu 2H, resp. 3R. Posledný difraktogram na **Obr. 1(e)** patrí zmesi NR s Fe₂O₃. Podobne ako v prípade aditíva K ostré píky v profile difraktogramu demonštrujú pozitívny vplyv Fe₂O₃ na mieru grafitizácie vo fenol-formaldehydových živiciach.

Pri všetkých vzorkách, možno s výnimkou N-H₃BO₃, je možné podľa rastúcich píkov badať pozitívny vplyv zvyšujúceho sa množstva katalyzátora na mieru grafitizácie vo vzorke. Toto pozorovanie je v súlade so zisteniami Bitencourt et al., ktorý zaznamenal pozitívny vplyv zvyšujúceho sa množstva ferocénu na grafitizáciu novolaku pri teplotách 1000°C a 1400°C v redukčnej atmosfére. [5]

V **Tab. 1 a 2** sú zobrazené výsledky analýzy Ramanovou spektroskopiou na vzorkách s obsahom katalyzátora 5 hm.%. Interpretácia Ramanových spektier sa robila prostredníctvom parametra R. Zvyšujúca sa intenzita pásu D pri 1320 cm⁻¹ poukazuje na pribúdajúce množstvo defektov a narastajúcu neusporiadanosť kryštálovej štruktúry. Pás G pri 1588 cm⁻¹ reprezentuje sp² hybridizované atómy uhlíka viazané v jednotlivých vrstvách grafitu a jeho vyššia intenzita je indikátorom vyššej miery grafitizácie v uhlíkovej štruktúre. [4] [14] Zvyšujúca sa veľkosť parametra R súvisí s pribúdajúcim podielom amorfnej fázy. Merania živíc bez pridaných aditív s označením N a NR dosiahli najvyššie hodnoty R, čo je v súlade s teóriou o negrafitizujúcich živiciach. Vzorky s kyselinou boritou dosiahli druhé najvyššie hodnoty R a najmä vzorka N-H₃BO₃ je veľmi blízko hodnotám vzorky N a teda miera grafitizácie v nej bola veľmi nízka. Avšak z nárastu píkov v RTG difraktograme pri uhloch 20 v okolí 30° vzorky N-H₃BO₃ na **Obr. 1(b)** možno dedukovať nárast usporiadanosti a teda vznik kryštalickej fázy. Tento rozdiel vo výsledkoch RTG a Ramanovej spektroskopie v prípade N-H₃BO₃ možno argumentovať prítomnosťou bóru v novovznikajúcich väzbách pričom pás G v Ramanových spektrách zodpovedá len valenčným vibráciam väzieb C-C. [19] Relatívne vysokú hodnotu R=1.25 dosiahla prekvapivo aj vzorka NR-K, ktorá je v protiklade s nízkou hodnotou R u vzorky N-K a ostrými a intenzívnymi píkmi v difraktograme na **Obr. 1(c).** Rozdiely medzi meraniami mohli byť spôsobené rozptylom v distribúcii

GL=42%

NR-F2 5%

NR-F2 2.5%

NR

40



veľkosti častíc aditiva K v jednotlivých vzorkách, čo má veľký vplyv na mieru grafitizácie. [5] Ničmenej, Ramanova analýza naznačuje, že z kvantitatívneho hľadiska bola najvyššia miera grafitizácie dosiahnutá vo vzorkách N-K a NR-Fe₂O₃. Z rozdielov medzi hodnotami R vzoriek s rovnakým katalyzátorom a odlišnou živičnou zmesou možno dedukovať, že výber vhodnej živice môže mať zásadný vplyv na rozsah katalyzovanej grafitizácie.

Tab. 1 Výsledky Ramanovej spektroskopie na zmesi novolaku a 10% HMTA (N) a jej kombinácie s kyselinou boritou (N-H₃BO₃) alebo aditívom K (N-K) v množstve 5hm.% po výpale na teplotu 1525°C po dobu 5h

	G pás		D pás		R
Vzorka	Vlnová dĺžka (cm⁻¹)	l _G	Vlnová dĺžka (cm ⁻¹)	ID	I _D / I _G
Ν	1598	173	1343	233	I.35
N-H ₃ BO ₃	1588	165	1343	219	I.33
N-K	1577	139	1343	139	1.00

Tab. 2 Výsledky Ramanovej spektroskopie na zmesi novolaku a resolu (NR) a jej kombinácie s kyselinou boritou (NR-H₃BO₃) alebo aditívom K (NR-K) alebo oxidom železitým Fe₂O₃ (NR- Fe₂O₃) v množstve 5hm.% po výpale na teplotu 1525°C po dobu 5h

	G pás		D pás		R
Vzorka	Vlnová dĺžka (cm ⁻¹)	IG	Vlnová dĺžka (cm⁻¹)	ID	I _D / I _G
NR	1594	207	1343	281	I.36
NR-H ₃ BO ₃	1594	186	1343	239	l.28
NR-K	1585	146	1343	183	l.25
NR-Fe ₂ O ₃	1579	124	1343	124	1.00

V druhom kole testovania katalýzy grafitizácie sa rozšíril výber katalyzátorov. Výsledky sú prezentované na **Obr. 2**. Píky rastúce pri uhle 2θ cca. 30° po prídavku rôznych aditív sú dôkazom ich katalyzačného účinku. Aditíva FeSi₃N₄, M6, F2 a F5 mali okrem katalyzačného účinku aj antioxidačné vlastnosti. Ničmenej, porovnaním intenzity ich píkov s katalyzátormi Fe₂O₃ a K na **Obr. 2** (e)(f) z predošlého testovania sa zdá, že ich katalyzačný účinok bol menší. Difraktogramy sú doplnené o hodnoty GL vyrátané podľa Rovnice 1. Najväčšie skreslenie pri výpočte GL spôsoboval prekryv píkov zodpovedajúcich fázam samotného katalyzátora a fáze grafitického uhlíka pri danom uhle 2θ. Preto na niektorých difraktogramoch nie je uvedená hodnota GL. Z tohto hľadiska sa na kvantitatívne porovnanie výsledkov grafitizácie javí ako presnejšia metóda Ramanova spektroskopia.









Obr. 3 Výsledok koróznej téglikovej skúšky s vysokopecnou struskou ako koróznym médiom (5°C/min na 1565°C a výdrž 5h) na referenčnej vzorke 1(a) s prierezom 1(b) a plochou zasiahnutou koróziou 1(c) a vzorke s aditívom K 2(a), s prierezom 2(b) a plochou zasiahnutou koróziou 2(c)



Na záver bolo spomedzi vzoriek, ktoré mali na difraktogramoch najostrejšie a najvýraznejšie píky v uhlu 20 30°, vybrané aditívum K, z ktorého sa pripravila vzorka na koróznu téglikovú skúšku. V rámci série koróznych testov boli vzorky pripravované pridaním aditíva v množstve 3 hm.% a so živičnou zmesou NR, preto bolo dávkovanie v prípade vzorky s katalyzátorom K nastavené podľa rovnakej schémy. Výsledky testu sú vyobrazené na **Obr. 3**. Ako možno vidieť, oproti referenčnej vzorke bez katalyzátora na **Obr. 1(a)(b)(c)**, v ktorej struska penetrovala v priereze plochu 43.75mm², zostala vzorka s aditívom K na **Obr. 2(a)(b)(c)**, v bezprostrednom okolí strusky nedotknutá bez známok korózie. Vzorka však pri rezaní diamantovým kotúčom vykazovala zvýšenú eróziu, čo môže poukazovať na zhoršenie mechanických vlastností. Testom sa potvrdil pozitívny vplyv grafitizácie fenol-formaldehydovej živice na odolnosť voči korózii vysokopecnou struskou.

ZÁVER

Obmieňaním rôznych druhov katalyzátorov sme boli schopní indukovať vznik grafitickej fázy vo fenolformaldehydovej živici po výpale. Výsledky RTG potvrdili vznik grafitickej fázy vo všetkých vzorkách s výnimkou N-H₃BO₃. Podľa RTG a Ramanovej spektroskopie bola kyselina boritá H₃BO₃ najmenej efektívnym katalyzátorom, čo pravdepodobne súvisí s rozdielnym mechanizmom grafitizácie. Miera katalyzovanej grafitizácie sa podľa RTG difraktogramov zvyšovala so zväčšujúcim sa množstvom katalyzátora a závisela aj od voľby živičnej zmesi. Z vyhodnotenia Ramanovej analýzy vyplýva, že najvyššia miera grafitizácie bola dosiahnutá vo vzorkách N-K a NR-Fe₂O₃. Metódou fitovania píkov matematickými funkciami bol vo vzorke NR-Fe₂O₃ vyrátaný level grafitizácie GL=47%. Korózna tégliková skúška na vzorke s 3 hm.% aditíva K pripravenej so zmesou NR potvrdila pozitívny vplyv grafitizácie fenol-formaldehydovej živice na odolnosť voči korózii vysokopecnou struskou.

PODĚKOVÁNÍ

Ďakujem celému tímu VŠB-TUO za veľký odborný vklad a vynaložené úsilie v priebehu celého trvania projektu. Pánovi Prof. Matějkovi ďakujem za energiu vydanú pri miešaní vzoriek v experimentoch s grafitizáciou, pani Topinkovej, Ph.D. za každý jeden vylisovaný korózny téglik, Ing. Josefovi Polenovi za pevné nervy pri extrudácii upchávkovej hmoty a pánovi Prof. Vlčkovi za efektívne vedenie tímu. Rovnako ďakujem Ing. Marte Vítkovej za administratívne zastrešenie projektu z pozície jednateľa firmy Průmyslová keramika, laborantke Petre Jedličkovej za všetky namerané vzorky a pánovi Jakubovi Kylouškovi, že nás sprevádzal od úplného začiatku až do samého konca.

LITERATURA

- ANEZIRIS, C.G.; BITENCOURT, C.S.; LUCAS, A.A.; LUZ, A.P.; PANDOLFELLI, V.C.; RENDA, C.G.; SALOMAO, R. Thermosetting resins for carbon-containing refractories: Theoretical basis and novel insights. *Open Ceramics*, 2020, roč. 3.
- [2] TALABI, S.I.; LUZ, A.P.; PANDOLFELLI, V.C.; BERNARDES, J.S.; LUCAS, A.A. Synthesis and graphitization of resole resins by ferrocene. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2019, roč. 29, s. 71-80.
- [3] RAND, B.; MCENANEY, B. Carbon Binders from Polymeric Resins and Pitch Part I Pyrolysis Behaviour and Structure of the Carbon. *Ceramic Transactions Journal*, 1985, roč. 84, č. 5, s. 157-165.
- [4] RASTEGAR, H.; BAVAND-VANDCHALI, M.; NEMATI, A.; GOLESTANI-FARD, F. Catalytic graphitization behavior of phenolic resins by addition of in situ formed nano-Fe particles. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2018, roč. 101, s. 50-61.
- [5] BITENCOURT, C.S.; LUZ, A.P.; PAGLIOSA, C.; PANDOLFELLI, V.C. Role of catalytic agents and processing parameters in the graphitization process of a carbon-based refractory binder. *Ceramics International*, 2015, roč. 41, č. 10, s. 13320-13330.
- [6] BROOKS, J.D.; TAYLOR, G.H. Carbon, 1965, roč. 3, s. 185.
- [7] BROOKS, J.D., TAYLOR, G.H. Chemistry and Physics of Carbon, ed. P.L. Walker Jr., 1968, roč. 4, s. 243.



- [8] HARRIS, P.J.F. New perspectives on the structure of graphitic carbons. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.,* 2005, *roč.* 30, č. 4, s. 235-253.
- [9] FRANKLIN, R.E. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. *Proc. R. Soc. London,* 1951, roč. 209, č. 1097, s. 196-218.
- [10] A. GARDZIELLA, L.A.; PILATO, A.; KNOP, A. Phenolic resins: Chemistry Applications, Standardization, Safety and Ecology. 2. vyd. Berlin: Springer, 2000.
- [11] OYA, A.; OTANI, S. Catalytic graphitization of carbons by various metals. *Carbon*, 1979, roč. 17, č. 2, s. 131-137.
- [12] OYA, A.; JIKIHARA, S.; OTANI, S. Catalytic graphitization of a phenolic resin carbon by nickel (100 μm): selective gasification of three resultant components as studied by SEM. *Fuel*, 1983, roč. 62, č. 1, s. 50-55.
- [13] MARSH, H.; WARBURTON, A.P. Catalysis of graphitisation. *Journal of Applied Chemistry*, 1970, roč. 20, č. 4, s. 133-142.
- [14] RENDA, C.R.; BERTHOLDO, R. Study of phenolic resin and their tendency for carbon graphitization. *Journal of Polymer Research*, 2018, roč. 25, č. 11.
- [15] WANG, L.; YIN, Y.; QIU, W.; LIANG, Y.; RUAN, G.; ZHAO, L. Effects of pitch addition on the properties of environmental-friendly tap-hole clay. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2017, roč. 125, č.1, s. 12-18.
- [16] WANG, S.; JING, X.; WANG, Y.; SI, J. Synthesis and characterization of novel phenolic resins containing arylboron backbone and their utilization in polymeric composites with improved thermal and mechanical properties. *Polymers for Advanced Technologies*, 2014, roč. 25, č. 2, s. 152-159.
- [17] LUZ, A.P.; RENDA, C.G.; LUCAS, A.A.; BERTHOLDO, R.; ANEZIRIS, C.G.; PANDOLFELLI, V.C. Graphitization of phenolic resins for carbon-based refractories. *Ceramics International*, 2017, *roč.* 43, č. 11, s. 8171-8182.
- [18] SODOMKA, L. Stupeň grafitizace uhlíkových vláken. *Materials Structure*, 2005, roč. 12, č. 2, s. 93-95.
- [19] MORAVEC, Z. Ramanova spektroskopie [Online, PDF]. Brno: Informační systém MU, 2024-08-04, [citováno 2024-10-10] Dostupné z: https://is.muni.cz/www/moravec/c5060_metody_chemickeho_vyzkumu/etc/MCHV-Moravec-RA.pdf.



KERAMICKÉ ZÁSOBNÍKY TEPLA

¹MACHŮ Mario, ²FRANEK Tadeáš, ¹RIGO David, ¹MAIEROVÁ Petra, ¹ARASAPPAN Yesudass

¹VŠB - Technická univerzita Ostrava, Ostrava, Česká Republika, EU, <u>mario.machu@vsb.cz</u> ²SEEIF Ceramic, a.s., Rájec-Jestřebí, Česká Republika, EU

Abstrakt

Praxe ukládání tepelné energie sahá až do starověkých civilizací od forem, jako je skladování ledových bloků pohřbených v pilinách a slámě, až po použití zahřátých kamenů pro vaření a teplo v chladnějších klimatech. Naproti tomu moderní akumulace tepelné energie nabyla mnohem sofistikovanějších forem v domácích i komerčních aplikacích. Požadavky v závislosti na aplikaci zplodily širokou škálu možností jak ukládat elektrickou energii v jiných formách energie. Příspěvek shrnuje obecně možnosti akumulace elektrické energie se zaměřením především na vysokoteplotní zásobníky tepla pracující na principu ukládání citelného tepla (entalpie). Zároveň definuje hlavní požadavky kladené na materiály určené pro ukládání tepla za vysokých teplot.

Klíčová slova: Akumulace tepelné energie, citelné teplo, materiály

1. ÚVOD

V reakci na posun v Evropě k udržitelnější, spolehlivější a nákladově efektivnější společnosti stanovila evropská energetická politika ambiciózní cíle pro evropskou elektrizační soustavu a stanovila cíl alespoň 80% dekarbonizace do roku 2050 [1]. Od získávání elektrické energie z fosilních paliv se lidstvo propracovalo přes jadernou energii zpět k obnovitelným zdrojům. Velkou nevýhodou využívání solární a větrné energie je nerovnoměrnost slunečního svitu a větru. V době přebytku energie je třeba ji akumulovat pro pozdější využití v době jejího nedostatku a vyrovnávat tak rozdíly mezi špičkovým a mimošpičkovým odběrem energie. Proto důležitou součásti problematiky obnovitelných zdrojů se stává akumulace energie.

Elektřinu nelze zatím uchovat přímo, proto se využívají procesy přeměny elektrické energie na jinou formu energie, nejčastěji chemickou, mechanickou a tepelnou. K prvnímu způsobu přeměny energie patří elektrochemické akumulátory (baterie), kondenzátory (kapacitory) a výroba vodíku, případně čpavku. Přeměnu elektrické energie na mechanickou využívají přečerpávací vodní elektrárny, zásobníky stlačeného vzduchu (případně jiného plynu) a setrvačníky, ve kterých se elektrická energie mění na kinetickou. Poslední variantou přeměny elektrické energie, která je prakticky využívána, je tepelná energie v podobě zásobníků tepla (teplovodní nádrže, pískové baterie, keramické rekuperátory a další) [2].

Zásobníky tepla (TES - thermal energey storage) by mohl hrát klíčovou roli při přechodu na obnovitelné a účinné dodávky energie. Sektor vytápění a chlazení je největším evropským spotřebitelem energie. Toto odvětví se podílí až 50 % na spotřebě a je dokonce větším spotřebitelem než odvětví dopravy a elektřiny. Jako meziodvětvová technologie by TES mohla být také klíčovým prvkem při zlepšování flexibility a účinnosti průmyslového procesu výroby tepla a sektoru výroby energie, např. s koncentrovanými solárními elektrárnami [3].

2. TECHNOLOGIE PRO UKLÁDÁNÍ ENERGIE

Technologií pro ukládání elektrické energie v jiné formě existuje celá řada. Jejich přehled, ač určitě ne vyčerpávající, ukazuje **Obr. 1** [4]. V praxi se nejvíce osvědčily přečerpávací vodní elektrárny, podzemní zásobníky stlačeného vzduchu, tepelné zásobníky a akumulátorové baterie. Jednotlivé způsoby akumulace



elektrické energie se liší výkonem, kapacitou, krátkodobým nebo dlouhodobým skladováním energie, prostorovou náročností a investičními náklady.



Obr. 1 Přehled technologií pro ukládání energie

3. AKUMULACE TEPELNÉ ENERGIE

Akumulace tepelné energie může využívat různých forem tepla a s tím související typ látky a procesu pohlcování, resp. uvolňování tepla. Přehled potenciálních možností je na **Obr. 2** [5].

Materiál akumulující teplo (jedno v jaké formě) by měl splňovat následující podmínky:

- 1) Velká gravimetrická akumulační kapacita (vysoká tepelná kapacita, latentní teplo nebo reakční teplo).
- 2) Velká objemová skladovací kapacita (vysoká hustota a gravimetrické hodnoty uvedené výše).
- 3) Dlouhá životnost, netoxický, nehořlavý, bez výbušných fází, jednoduchá manipulace (např. hygroskopie).
- 4) Nekorozivní s ohledem na kontejnment, výměník tepla a přenos tepla, podpůrné konstrukce (např. žebra), použití levných konstrukčních materiálů.
- 5) Schopnost podstoupit cykly nabíjení/vybíjení bez ztráty výkonu a skladovací kapacity během mnoha cyklů (vysoká cyklická a tepelná stabilita).
- 6) Vhodné materiálové náklady, vysoká dostupnost.
- 7) Vysoké hodnoty tepelné a teplotní vodivosti (vysoká intenzita přenosu tepla).
- 8) Malá změna hustoty v závislosti na teplotě (minimalizace termomechanického namáhání.



Obr. 2 Přehled technologií pro ukládání tepla

4. AKUMULACE VE FORMĚ CITELNÉHO TEPLA

Akumulace ve formě citelného tepla se obecně popisuje množstvím akumulovaného tepla:

$$Q = m \cdot c \cdot (T_2 - T_1) \qquad (J)$$

Kde Q je množství akumulovaného tepla (J), *m* - hmotnost teplojemné výplně (kg), *c* - měrná tepelná kapacita (J·kg⁻¹·K⁻¹), T_1 , T_2 - počáteční a konečná teplota (K).

Z rovnice plyne, že kapacita závisí na hmotnosti zásobníku, tudíž pro co nejmenší zastavěnou plochu je třeba hledat materiál s pokud možno vysokou hustotou. U akumulace tepla je výhodnější vysoká měrná tepelná kapacita. Je to proto, že k uložení určitého množství energie je pak potřeba méně materiálu a akumulační zařízení má kompaktnější konstrukci. Zároveň je třeba hledat materiál s vysokou měrnou tepelnou kapacitou. Je to proto, že k uložení určitého množství energie je pak potřeba méně materiálu a akumulační zařízení má kompaktnější konstrukci. Zároveň je třeba hledat materiál s vysokou měrnou tepelnou kapacitou. Je to proto, že k uložení určitého množství energie je pak potřeba méně materiálu a akumulační zařízení má kompaktnější konstrukci. Výhodou je i vysoká odolnost proti teplotním změnám v co největším teplotním rozsahu.

Velký teplotní rozsah zároveň ovlivňuje účinnost přeměny tepelné energie na jinou formu.

Tepelně technické vlastnosti jednotlivých materiálů používaných v TES ukazuje Tab. 1 (6).

Materiál Teplota použití		Tepelná vodivost	Objemová tepelná	
	(°C)	(W·m⁻¹·K⁻¹)	kapacita (J⋅cm ⁻³ ⋅K ⁻¹)	
Voda	100	0,6	4,18	
Mastek	800	6,0	2,98	
Žula	800	3,3	2,06	
Magnetitové tvárnice	1 000	3,4	2,80	
Křemičitý písek	1 200	0,3	1,20	
Šamotové tvárnice	1 300	1,1	1,50	
Bauxitové tvárnice	1 450	2,5	1,80	
Korundové tvárnice	1 600	3,5	2,20	

Tab. 1 Vlastnosti materiálů pro TES



5. VYSOKOTEPLOTNÍ ZÁSOBNÍKY TEPLA

Tento typ skladování umožňuje nejvyšší úrovně skladovací teploty až 1 600 °C [7]. Maximální aplikační teplota závisí na konkrétním materiálu. Obvykle se používá žáruvzdorná keramika. Navzdory jejich relativně nízkému specifickému teplu mohou tyto typicky anorganické pevné látky stále dosahovat vysokých skladovacích hustot, protože se provozují ve velkém teplotním rozpětí. Regenerátory, nazývané také regenerační výměníky tepla, obsahují akumulační zařízení, které se zahřívá a ochlazuje přerušovaným přenosem tepla mezi horkou a studenou tekutinou. Zásobník funguje v protiproudu: během plnění vstupuje horká tekutina do zásobního modulu na "horkém" konci a při vypouštění je směr proudění obrácen a studená tekutina vstupuje na "studený" konec.

Mezi existující průmyslové příklady patří řešení v ocelářském průmyslu, sklářském průmyslu a v průmyslových systémech čištění vzduchu. Ocelářský průmysl byl jednou z prvních aplikací. Dodnes jsou komerčně využívána takzvané ohřívače vysokopecního větru (Cowpery), která předehřívají vzduch pro vysoké pece. Pro zajištění tepla po delší časové úseky se používají dva nebo tři Cowpery ve střídavém provozu. Teplojemnou výplň obvykle tvoří žáruvzdorné cihly s šestiúhelníkovým tvarem. jsou běžnou volbou inventáře. Teplota v horní části může být až 1 300-1 600 °C. Tepelné výkony se pohybují v rozmezí 100-300 MW [8]. Regenerační termální oxidační systémy (RTO) se používají k čištění vzduchu od těkavých organických sloučenin prostřednictvím exotermického procesu probíhajícího uvnitř regenerační jednotky. Tento proces oxiduje organická rozpouštědla při zvýšených teplotách v rozmezí 800-1 000 °C. Vnitřního přenosu tepla mezi horkým čištěným plynem a přiváděným studeným plynem je dosaženo přerušovaným ukládáním tepla v keramické výplni regenerátoru, což umožňuje téměř provoz zařízení s účinností rekuperace tepla až 95 % a více. Komerční realizace RTO mají typický objem až 600 m³ [9].

V posledních letech se zvýšil zájem o skladování typu regenerátoru pro různé aplikace v elektrárnách, včetně kombinovaného paroplynového cyklu, elektrárny s koncetrovanou solární energií a zařízení AACAES (Advanced Adiabatic Compressed Air Energy Storage), která kombinují ukládání ve formě tepla a stlačeného vzduchu pro skladování elektřiny v užitkovém měřítku.

Využití Cowperu (ohřívače větru) jako zásobníku tepla při přeměně elektrické energie na tepelnou je známé řadu let. V USA je dokonce toto řešení patentováno a provozně testováno [10]. Jsou stále vyvíjeny nové druhy žárovzdorných materiálů pro teplojemnou výplň cowperů, které by umožnily lepší využití energie při zpracování přebytečné elektrické energie. K nim patří grafitové, siliciumkarbidové a grafenové materiály, jejichž tepelná vodivost je až 1 000 krát větší než je tepelná vodivost šamotu a vysocehlinitých materiálů (tepelná vodivost šamotu je 1 W·m⁻¹·K⁻¹, přírodního grafitu cca 100 W/m.K, umělého grafitu cca 2 200 W·m⁻¹·K⁻¹ a grafenu 3 000 - 5 000 W·m⁻¹·K⁻¹). Tyto materiály umožňují ohřev teplojemné výplně až na teploty 1 600 - 2 000 °C, což umožňuje obrovskou akumulaci tepla v teplojemné výplni cowperu.

Spalovací komoru Cowperu je možno nahradit/vystrojit elektrickým ohřevem, který bude předávat teplo proudícímu vzduchu. Od něho se pak bude ohřívat teplojemná výplň Cowperu. Prakticky se jedná o obdobné zařízení, jaké využívají vysoké pece pro ohřev vzduchu. Uvažuje se, že teplojemná výplň bude ze šamotu, případně vysocehlinitých tvárnic. Při ohřevu výplně na 1 000 °C umožní Cowper akumulaci tepla až do kapacity 1 500 MWh.

ZÁVĚR

Příspěvek přináší úvod do problematiky akumulace přebytků elektrické energie, který v Evropské unii nevyhnutně nastane s rostoucím instalovaným výkonem především solárních a větrných elektráren. Přestože je známo mnoho způsobů, jak elektrickou energii v jiné formě skladovat na dobu, kdy je zapotřebí, v současnosti běžně používané zařízení (přečerpávání vody, bateriová uložiště, atd.) kapacitně nebudou stačit. Výstavba nových přečerpávacích vodních elektráren, které mohou mít výkon ve stovkách MW, je v evropských podmínkách prakticky vyloučena, přinejlepším dojde ke konverzi stávajících vodních elektráren na přehradách



na provoz s reverzní turbínou. Bateriová uložiště, nebo ukládání ve formě vodíku vyrobeného elektrolýzou, se zatím jeví jako drahá alternativa. Termochemické metody ukládání jsou zatím ve vývoji, proto je třeba zaměřit pozornost na ukládání ve formě tepla, a to především ve vysokopotenciální formě, tj. při co nejvyšší teplotě, aby možné zpětné využití tepla bylo, co nejvariabilnější a nejúčinnější z hlediska ztrát při transformaci z jedné formy energie na druhou. Rozhodující bude nalezení materiálů, které zároveň budou splňovat požadavky technologického rázu, zároveň budou dostatečně levné, protože ekonomika akumulace energie rozhodne, zda se prosadí.

PODĚKOVÁNÍ

This paper was created as part of the project No. CZ.02.01.01/00/22_008/0004631 Materials and technologies for sustainable development within the Jan Amos Komensky Operational Program financed by the European Union and from the state budget of the Czech Republic and was supported under Project No. SP2024/025 - Advanced materials and technologies for decarbonization.

LITERATURA

- [1] DÍAZ-GONZÁLEZ, F., SUMPER A., GOMIS-BELLMUNT O. Energy Storage in Power Systems. 1. ed. Chichester: Wiley, 2016. 311 p.
- [2] PICKARD, W.F., SHEN, Q.A., HANSING, N.J. Parking the power: strategies and physical limitations for bulk energy storage in supply-demand matching on a grid whose input power is provided by intermittent sources. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009, 13, p. 1934-1945.
- [3] ZOBAA, A.F. Energy Storage. Technologies and Applications. 1. ed. Rijeka: Intech, 2013. 327 p.
- [4] STERNER, M., STADLER, I. Handbook of Energy Storage. Demand, Technologies, Integration. 1. ed. Berlin: Springer, 2019. 821 p.
- [5] SCHMIEGEL, A.U. Energy Storage Systems. 1. ed. Oxford: Oxford University Press, 2023. 449 p.
- [6] SOH, A., PRABAKARAN, V. CHUA, E.K.J. Energy Storage. From Fundamentals to Applications. 1. ed. Singapore: World ScientificPublishing, 2023, 228 p.
- [7] BECKMANNM, G., GILLI, P.V. Thermal Energy Storage: Basics, Design, Applications to Power Generation and
- [8] Heat Supply. Berlin: Springer, 1984. 232 P.
- [9] LAING, D., ZUNFT, S. Using concrete and other solid storage media in thermal energy storage (TES) systems. Advances in Thermal Energy Storage Systems - Methods and Applications. p. 65-86.
- [10] CABEZA L.F. Advances in thermal energy storage systems. Methods and applications. Woodhead Publishing Series in Energy vol 66.Amsterdam: Elsevier, 2015.
- [11] O'DONNELL, J.S., FERHANI, Y.D. Thermal energy storage system coupled with thermal power cycle systems. Patent No. 11976576, 2024.



SOLIDIFIKACE DRUHOTNÝCH SUROVIN NA BÁZI KARBONATAČNÍHO VYTVRZOVÁNÍ

MÁSILKO Jiří, KOPLÍK Jan, KALINA Lukáš, NOVOTNÝ Radoslav, ŠVEC Jiří, MIKULOVÁ Mária

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

Abstrakt

Řešení problémů týkajících se dohody "Green Deal", zejména snižování emisí CO2, je v posledních letech velkou globální výzvou. Jednou z mnoha možností takového řešení by mohla být minerální karbonatace, jež může využívat sekundární materiály a převádět je na málo rozpustné uhličitany. Vhodné materiály pro tento způsob zpracování jsou například různé vápenato-křemičité sloučeniny, jako je dikalcium-silikát, wollastonit nebo rankinit. Příkladem může být pánvová struska ze zpracování oceli, která vykazuje pouze minimální hydraulické vlastnosti. Na druhou stranu její složky dobře reagují s CO2 a po karbobonatačním vytvrzení vzniká pevný kompaktní celek.

Klíčová slova: Karbonatace, sekundární suroviny, solidifikace, pánvová struska



PLAZMOVÉ STŘÍKÁNÍ HYBRIDNÍCH TERMÁLNÍCH BARIÉR NA BÁZI YSZ-GZO

MUŠÁLEK Radek, TESAŘ Tomáš, GENOIS Romain

Ústav fyziky plazmatu AV ČR, v.v.i., Praha, Česká republika, EU, musalek@ipp.cas.cz

Abstrakt

Hybridní plazmové stříkání umožňuje depozici heterogenních nástřiků díky současné depozici nástřiku ze suchého prášku a kapaliny (suspenze nebo roztoku). V tomto příspěvku je ilustrována metodika přípravy termální bariéry s takovouto kompozitní keramickou vrstvou deponovanou z práškového yttriem stabilizovaného oxidu zirkoničitého Y₂O₃-ZrO₂ (YSZ) a dizirkoničitanu digadolinitého Gd₂Zr₂O₇ (GZO) rozptýleného v suspenzi. Bylo zjištěno, že výsledná mikrostruktura nástřiku silně závisí na použité stříkací vzdálenosti, přičemž s její klesající hodnotou se měnil charakter pórovitosti (rostla kompaktnost vrstvy) a rostl podíl sekundární fáze GZO. Schopnost připravených vrstev vést teplo se nijak zásadně neměnila, avšak klesala odolnost proti teplotním šokům. Získané poznatky je možné použít pro řízení mikrostruktury hybridních YSZ-GZO vrstev v případech, kdy je potřeba nalézt kompromis mezi obsahem sekundární fáze a dobrými tepelnými vlastnostmi deponovaných vrstev.

Klíčová slova: Žárové stříkání, termální bariéry, hybridní plazmový nástřik, keramický nástřik, heterogenní struktura

1. ÚVOD

Metoda hybridního plazmového stříkání představuje nejnovější techniku z rodiny metod žárového stříkání, přičemž kombinuje konvenční plazmové stříkání suchých hrubozrnných prášků a kapalin (suspenzí a roztoků) [1-5]. Schéma metody je uvedeno na **Obr. 1**. Cílem je využití výhod obou konceptů, zejména vysoké depoziční rychlosti stříkání prášků a možnost zabudování miniaturní sekundární fáze z kapaliny. To by mělo vést ke zvýšení funkcionality nástřiků a jejich užitných vlastností v extrémních aplikacích. Pro úspěšný vývoj takovýchto vrstev je však nutno překonat některé překážky, zejména rozdílné optimální podmínky depozice částic pocházejících z prášku a kapalné fáze. Problematická je například jiná velikost (tedy i hybnost) částic, rozdílný přestup tepla, náchylnost k odpařování, apod.

Cílem této studie je demonstrovat možnost depozice hybridního nástřiku sestávajícího z YSZ matrice a GZO sekundární fáze. YSZ je klasický materiál používaný pro přípravu termálních bariér (TBC = thermal barrier coating), který lze úspěšně aplikovat v řadě aplikací zejména díky jeho relativně vysoké teplotní odolnosti (udává se max. provozní teplota 1100 až 1150 °C) a odolnosti proti šíření trhlin. Při vyšších teplotách nebo při použití ve vysoce korozních prostředí je však třeba hledat alternativy, jednou z nichž je právě použití GZO, které ale nemá tak dobré mechanické vlastnosti. Nabízí se tedy možnost pokusit se připravit kompozitní materiál, který bude obsahovat obě tyto složky.

Tato studie navazuje na předchozí studii [6], ve které byl již kompozit YSZ-GZO úspěšně deponován, nebyl však prostudován vliv nejdůležitějšího depozičního parametru pro hybridní plazmové nástřiky, stříkací vzdálenosti. Tato vzdálenost plazmového hořáku od stříkaného povrchu ovlivňuje zejména dobu letu deponovaného materiálu a přestup tepla z plazmatu na nanášený materiál i samotnou podložku. Odlišné depoziční podmínky pak nutně vedou k různým mikrostrukturám nástřiků a jejich rozdílným funkčním vlastnostem. V rámci této studie byla hodnocena morfologie nástřiku a také jeho výsledná teplotní vodivost a odolnost proti extrémním teplotním šokům (tzv. TCF test = thermal cycling fatigue test). Je nutné předeslat, že tento laboratorní test je pouze indikativní, protože v reálných aplikacích dochází často ke kombinaci více typů namáhání (mechanické zatížení, teplotních gradienty, vysokoteplotní koroze, apod.).



Obr. 1 Schéma hybridní plazmové depozice. FD = podávací vzdálenost, SD = stříkací vzdálenost.

2. DEPOZICE NÁSTŘIKŮ

Vzorky byly deponovány na Ústavu fyziky plazmatu AV ČR hybridním plazmovým hořákem WSP-H 500 (ProjectSoft HK, a.s., Česká republika) při nominálním výkonu hořáku 150 kW.

Podložky pro depozici byly vyrobeny ze superslitiny Hastelloy X, přičemž tyto byly během depozice uchyceny na vzduchem chlazeném karuselu. Na podložkách byla napřed deponována vazná mezivrstva NiCrAlY (podrobněji viz [7]), následně byl plazmovým hořákem proveden technologický předehřev na technologickou teplotu 200 až 250 °C a ihned poté byla provedena depozice několika opakovanými přejezdy hořáku. Pomocí podávacího systému byl současně do plazmatu vstřikován YSZ prášek Amperit 831.006 (Höganäs, Německo, nominální velikost přášku 45-125 µm) a suspenze GZO v etanolu (25 hm. %, Treibacher AG, Rakousko, nominální velikost částic 0.5 µm). Byla deponována série vzorků s různou stříkací vzdáleností: 130, 215 a 300 mm. Očekávaný pokles depoziční účinnosti s rostoucí stříkací vzdáleností byl kompenzován zvýšením počtu depozičních cyklů. Pro srovnání byl deponován konvenční vzorek s klasickou YSZ vrstvou bez použití hybridního konceptu. Hlavní depoziční parametry depozice jsou shrnuty v **Tab. 1**, další podrobnosti o metodě lze nalézt v [5, 6].

Označení vzorku	H-SD130	H-SD215	H-SD300	P-SD300
Typ depozice		konvenční		
Nástřikový materiál	YSZ (pr	YSZ (prášek)		
Stříkací vzdálenost (mm)	130	215	300	300
Počet depozičních cyklů	3	4	5	5
Podávací vzdálenost (mm)	40/25*	45/25*	50/25*	50/-*
Podávané množství (g/min)	125/107*	125/115*	170/114*	170/-*

Tab. 1 Depoziční parametry

Pozn.: *Suchý prášek/suspenze



3. EXPERIMENTÁLNÍ METODY

Pro materiálografickou analýzu deponovaných nástřiků byly vzorky vakuově zality do epoxidu a leštěny pomocí poloautomatické leštičky Tegramin-25 (Struers, Dánsko). Řezy byly snímkovány pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu Apreo 2 S LoVac (Thermo Fisher Scientific, Česká republika). Tloušťka svrchní vrstvy byla vyhodnocena na řezech s využitím softwaru ImageJ 1.54g (NIH, USA). Fázové složení bylo měřeno na volném povrchu vrstev pomocí XRD difraktometru D8 Discover (Bruker, Německo) s následnou Rietveldovou analýzou naměřených spekter. Teplotní difuzivita vzorků byla stanovena metodou laser-flash na zařízení LFA 1000 (Linseis, Německo) při rozsahu teplot 100 až 900 °C dle normy ASTM E1461. Odolnost proti teplotním šokům byla hodnocena metodou TCF (thermal cycling fatigue) pomocí automatické cyklovací pece ENTECH EEF5/16-HV (Entech, Švédsko) s použitím cyklu 1 hodina na 1100 °C + 10 minut intenzivní chlazení stlačeným vzduchem až na teplotu cca 100 °C. Vzorky byly po ukončení každé ohřevové fáze automaticky nasnímkovány a jako zastavovací kritérium testu byla použita delaminace více než 25 % plochy nástřiku vyhodnocená obrazovou analýzou. Hodnoceny byly vždy 2 vzorky od každé vrstvy, cyklování 3. sady vzorků aktuálně probíhá. Bližší podrobnosti o použité metodě jsou uvedeny v [7].

4. MIKROSTRUKTURA NÁSTŘIKŮ

Deponované nástřiky nevykazovaly žádné významné makroskopické defekty (trhliny, delaminace, porušení okrajů, apod.). Přehledové materiálografické snímky jsou uvedeny na Obr. 2, detaily pak na Obr. 3 a 4. Referenční nástřik P-SD300 měl konvenční strukturu keramické termální bariéry tvořenou zploštělými splaty s intrasplatovými a intersplatovými póry a trhlinami, které u těchto vrstev zajišťují jejich toleranci proti termomechanickému namáhání a nízkou teplotní vodivost. Hybridní vzorky vykazovaly odlišnou mikrostrukturu. Při použití nejnižší stříkací vzdálenosti (vzorek H-SD130) probíhala depozice za nejvyšší teploty, takže YSZ tvořily kompaktní matrici a mezi nimi se vyskytovaly GZO splaty sekundární fáze. Jejich zploštění indikuje, že dopadaly v roztaveném stavu (červené šipky v Obr. 4). Dobré propojení mezi splaty a teplotní namáhání vrstvy během depozice vedlo k vývoji síťoví mezoskopických vertikálních a horizontálních trhlin, indikující relativně vysokou tuhost vrstvy. Při zvýšení stříkací vzdálenosti na 215 mm (vzorek H-SD215) vykazovala YSZ matrice lamelární mikrostrukturu analogickou konvenčnímu nástřiku. Mezi YSZ splaty byly rozptýleny globulární GZO částice (zelené šipky v Obr. 4), což indikuje, že před jejich dopadem na podložku došlo k jejich utuhnutí. Obsah GZO byl navíc nižší než v předchozím případě. V případě dalšího zvýšení stříkací vzdálenosti na 300 mm došlo k částečnému tuhnutí během letové fáze i u některých YSZ splatů, což vedlo k významnému zvýšení pórovitosti nástřiku. Částice GZO byly na řezu rovněž detekovány, nicméně jejich množství dále významně kleslo.

Označení vzorku	H-SD130	H-SD215	H-SD300	P-SD300
Tloušťka svrchní vrstvy (μm)	230 ± 24	306 ± 18	448 ± 44	312 ± 27
Přírůstek vrstvy (µm/dep. cyklus)	76.7	76.6	89.7	62.5
Obsah GZO v nástřikové směsi (hm. %)	21.6	23.2	17.1	-
Obsah GZO v nástřiku dle XRD (hm. %)	10.8	5.5	4.0	-

Tab. 2 Mikrostrukturní charakteristiky nástřiků

Tloušťky vrstev a přírůstky vrstvy normované na počet depozičních cyklů jsou uvedeny v **Tab. 2**. Ze srovnání vyplývá, že depoziční účinnost hybridního stříkání není změnou stříkací vzdálenosti příliš ovlivněna, protože je dána především depozicí práškového materiálu (viz prakticky identická účinnost nástřiku H-SD130 a H-SD215, u kterých byl YSZ podáván 125 g/min). Ze srovnání nástřiků deponovaných se stříkací vzdáleností 300 mm (u obou YSZ podáváno 170 g/min) vyplývá, že vstřikování etanolové suspenze zvyšuje přírůstek vrstvy cca o 40 %, což je dáno zvýšenou pórovitostí hybridního nástřiku a částečně patrně tepelným příspěvkem rozkladu ("hořením") etanolu.



Pokles obsahu sekundární fáze se zvyšující se stříkací vzdáleností byl detekován rovněž pomocí rentgenové difrakce (**Tab. 2**), přičemž podíl GZO vůči YSZ poklesl cca o 50 % (z původních cca 20 hm. % v nástřikové směsi na cca 10 hm. %). Pro střední a dlouho stříkací vzdálenost byl pak pokles obsahu GZO v nástřiku cca 75 %. Jinými slovy, se zvyšující se stříkací vzdáleností významně klesá depoziční účinnost GZO ze suspenze, která je poměrně nákladná, což má nutně významný vliv na celkovou ekonomiku depozice.



Obr. 2 Řezy připravenými nástřiky - přehled. SEM-BSE



Obr. 3 Řezy připravenými nástřiky - detail. SEM-BSE





Obr. 4 Sekundární fáze v mikrostruktuře nástřiku - detail. SEM-BSE

5. TEPELNÉ VLASTNOSTI NÁSTŘIKŮ

Přes rozdíly v mikrostruktuře nástřiku a obsahu GZO fáze vykazovaly všechny hybridní nástřiky teplotní difuzivitu srovnatelnou s referenčním konvenčním nástřikem (**Obr. 5** vlevo) na úrovni 0.12 mm²/sec, což zhruba odpovídá teplotní vodivosti 0.4 W/mK, což je téměř o řád méně než je hodnota udávaná pro hutnou YSZ keramiku. Hlavním důvodem takto nízké teplotní vodivosti jsou póry a trhliny přítomné v nástřiku.

Významně větší rozdíly vykazovaly hybridní nástřiky při testu odolnosti proti teplotním šokům, přičemž tato s klesající stříkací vzdáleností významně klesala, a to až o cca 50 % oproti referenčnímu nástřiku při použití nejkratší stříkací vzdálenosti (viz. **Obr. 5** vpravo), což však stále znamená relativně dobrou únavovou životnost při tomto velmi agresivním testu na úrovni cca 440 TCF cyklů. Pokles při použití střední a dlouhé vzdálenosti byl jen o 20 % a 10%.



Obr. 5 Vlevo) Tepelná difuzivita deponovaných nástřiků. Vpravo) Relativní odolnost proti teplotním šokům, normováno na referenční vzorek s nejvyšší odolností v TCF testu.

6. ZÁVĚR

Byly úspěšně deponovány hybridní nástřiky termálních bariér se svrchní keramickou vrstvou na bázi YSZ-GZO. Výsledky ukazují, že mikrostrukturu a termomechanické chování nástřiků lze ovlivnit volbou depozičních parametrů, zde konkrétně stříkací vzdálenosti. Hybridní vrstvy vykazovaly podobnou depoziční účinnost a tepelnou difuzivitu jako referenční konvenční nástřik. Odolnost proti teplotním šokům se snižující se stříkací vzdáleností klesala, patrně v důsledku nárůstu vnitřní koheze (tuhosti) deponovaných vrstev. Je nutné zdůraznit, že použitý TCF test je relativně agresivní laboratorní test, který má za cíl simulovat v prvním přiblížení zatížení nástřiků v horkých částech plynových turbín. V méně exponovaných aplikacích jako například při ochraně komponent v metalurgických provozech může být chování těchto nástřiků významně příznivější, zejména pokud bude v konkrétní aplikaci žádoucí využít benefitů přítomnosti sekundární GZO fáze (např. lepší korozní odolnost za vysokých teplot oproti YSZ). Metoda je navíc značně variabilní a je možné připravovat nepřeberné množství kombinací matrice-sekundární fáze.

PODĚKOVÁNÍ

Tato studie vznikla s podporou projektu GAČR 22-21478S "Vysokoentalpická depozice hybridních plazmových nástřiků".

LITERATURA

- JOSHI, S.V., SIVAKUMAR, G., RAGHUVEER, T., DUSANE, R.O. Hybrid plasma-sprayed thermal barrier coatings using powder and solution precursor feedstock. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2014, roč. 23, č. 4, s. 616-624.
- [2] GOEL, S., BJORKLUND, S., WIKLUND, U., JOSHI, S.V. Hybrid powder-suspension Al₂O₃-ZrO₂ coatings by axial plasma spraying: Processing, characteristics and tribological behaviour. In: *Proceedings of the International Thermal Spray Conference*. 2017, s. 374-379.
- [3] BJORKLUND, S., GOEL, S., JOSHI, S. Function-dependent coating architectures by hybrid powder-suspension plasma spraying: Injector design, processing and concept validation. *Materials and Design.* 2018, roč. 142, s. 56-65.
- [4] MICHALAK, M., TOMA, F.-L., LATKA, L., SOKOLOWSKI, P., BARBOSA, M., AMBROZIAK, A. A Study on the microstructural characterization and phase compositions of thermally sprayed Al₂O₃-TiO₂ coatings obtained from powders and water-based suspensions. *Materials*. 2020, roč. 13, č. 11, s. 2638.
- [5] MUSALEK, R., TESAR, T., DUDIK, J., MEDRICKY, J., CECH, J., LUKAC, F. Cohesion of dissimilar splats in hybrid plasma sprayed coatings - A case study for Al₂O₃ - TiO₂. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2022, roč. 31, č. 6, s. 1869-1888.
- [6] MUSALEK, R., DUDIK, J., TESAR, T., MEDRICKY, J., MINARIK, J., ILLKOVA, K., LUKAC, F. Microstructure and thermal properties of the early-stage experimental thermal barrier coatings deposited by hybrid plasma spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2024, roč. 33, s. 732-745.
- [7] MUSALEK, R., TESAR, T., MEDRICKY, J., LUKAC, F., CHRASKA, T., GUPTA, M. Microstructures and thermal cycling properties of thermal barrier coatings deposited by hybrid water-stabilized plasma torch. *Journal of Thermal Spray Technology*. 2020, roč. 29, č. 3, 444-461.



NÁVRH SMĚSI ODPADŮ DRUHOTNÝCH ENERGETICKÝCH PRODUKTŮ PRO APLIKACE HUTNÍ KERAMIKY

NOVOTNÝ Jan, NÁPRSTKOVÁ Nataša, SVIANTEK Jan

¹Fakulta strojního inženýrství - Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, Ústí nad Labem, Česká Republika, EU, jan.novotny@ujep.cz

Abstrakt

Článek se zabývá výzkumem možností vytvoření materiálu, který by byl kombinace odpadů z vedlejších energetických produktů s alkalicky aktivovanými systémy, které se dnes označují jako geopolymery. Nově vytvořený materiál lze úspěšně využít v oblasti hutnictví a slévárenství..

Klíčová slova: Vedlejší energetické produkty, geopolymery, slévárenství

ÚVOD DO PROBLEMATIKY

Cílem výzkumu prováděného na FSI UJEP je návrh aplikací a technologií užití tzv. vedlejších energetických produktů (VEP) včetně těch již uložených na složištích hnědouhelných elektráren. Zpracování těchto materiálů je prováděno za účelem dalšího využití v technické praxi. Mimo jiné k využití vynikajících vlastností, jako například žáropevnost těchto nově vzniklých materiálů. VEPy, jako materiály představují cennou surovinu, která má velký potenciál využití v nejrůznějších stavebních, chemických a dalších průmyslových procesech. FSI UJEP pracuje systematicky na studii využitelnosti těchto produktů v oblasti geopolymerů. Výzkumná aktivita se mimo jiné zaměřuje na identifikaci potenciálu využití VEP pro výrobu specifických geopolymerů (např. pro využití na úrovni odlévání, extruze a 3D tisku) - analyzovány byly nejen fyzikálně-mechanické vlastnosti VEP, ale i parametry stávajícího tržního prostředí polymerů s ohledem na možnost identifikace konkurenceschopnosti polymerů vyrobených s využitím VEP.

Výzkum probíhá v účinné spolupráci s odborníky z Fakulty strojního inženýrství Univerzity Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem (UJEP) a odborníky z firmy Coal Services a.s. (CSAS, členem energetické skupiny Sev. en Inntech, která provozuje dva povrchové lomy na hnědé uhlí a současně také dvě hnědouhelné elektrárny v ČR - Počerady a Chvaletice). Hlavními aktivitami projektu byl systematický průzkum úložišť popílků a strusky těchto dvou elektráren včetně charakterizace současně produkovaných vedlejších energetických produktů a dále zejména návrh, příprava a testování nových produktů vyrobených z VEPů a možností využití těchto materiálů do průmyslové sféry.

1. NÁVRHY SUSPENZÍ

Cílem bylo stanovit receptury jednotlivých suspenzí. Došlo ke stanovení dvou hlavních typů suspenzí, které by měly mít co největší potenciál pro další využití v praxi. Jako první se jedná o geopolymerní suspenzi s přidáním popílkové báze VEP. Tato suspenze by měla nalézt uplatnění při vytváření různých objektů za pomocí 3D tisku, vibrolisování a extruzi. Například ve stavebnictví při tvorbě tvarovek či obkladů. Její další vynikající vlastností je značná žárupevnost.

Druhou směsí je suspenze s přídavkem báze strusky VEP pro vibrolisování, u té je díky technologii vibrolisování možnost výroby stavebních materiálů pro komerční účely.

Suspenze s popílkem vycházejí ze základního složení stanoveného na základě náročné experimentální činnosti a spolupráce s ÚACH AV ČR na základě laboratorních pokusů. Skládají se ze základních složek, geopolymerního pojiva a VEPů. Geopolymerní pojiva jsou založeny na směsi metalurgických odpadů a odpadů ze sklářské produkce.



2. STANOVENÍ TEPLOTNÍ ROZTAŽNOSTI A TEPELNÉ DIFUZIVITY MATERIÁLU

Pro hodnocení tepelné roztažnosti vlivem tepelného zatížení byly vybrány dva vzorky. Tepelné zatížení a teplotní roztažnost byla pozorována od záporné teploty, tedy teploty

-20 °C až po teplotu 400 °C. Teplené zatížení, tedy ochlazení vzorků z pokojové teploty na teplotu -20 °C a následný ohřev na teplotu 400 °C trval 180 min. Křivky závislosti tepelné roztažnosti na změně teploty obou vzorků jsou v grafu č.1. Obě dvě křivky jsou nelineární, ale vykazují jeden společný a důležitý znak pro oba vzorky a tím je, že minimální roztažnost tedy "smrštění" dosáhly oba vzorky při kladné teplotě pohybující se okolo 165 °C.

Pokud se zaměříme na zkoumaný vzorek, je důležité podotknout, že maximální tepelné roztažnosti dosáhl již při teplotě 47,96 °C, od této teploty a s rostoucí teplotou nastal pokles, tedy docházelo ke smršťování vzorku navzdory zvyšování teploty. Tento klesající trend se projevoval do teploty 164,6 °C, kdy vzorek nabyl hodnoty záporného prodloužení -8 µm. Poté je pozorovatelné opět mírný přírůstek prodloužení vzorku.

Pro již vypálené materiály je patrná lineární závislost teplotní roztažnosti, což znamená, že vypálení došlo již pravděpodobně k odstranění chemicky vázané vody ve vytvrzených směsích.





Tepelná vodivost byla měřena na přístroji Laser Flash analyzátor LFA1000 od firmy Linseis.



Obr. 2 Vzorky k měření tepelné vodivosti



Byly měřeny hodnoty tepelné difuzivity, které jsou v absolutním pojetí hodnot mnohem vhodnější s vyšší vypovídající hodnotou. Z tohoto důvodu byla změřena i hodnota tepelné difuzivity i u keramického obkladového materiálu, pro porovnání výsledných hodnot. Tepelná difuzivita byla měřena v předem stanoveném rozsahu teplot, při kterých by mohl být materiál tepelně zatěžován při běžném využití, až do maximální hodnoty 100°C.

3. ZKOUŠKA ŽÁROPEVNOSTI

Zkouška spočívala ve vypálení vzorku v peci při teplotě 1100°C, při náběhu na danou teplotu (60 min)., prodlevě na teplotě 20 min.) a následném zchlazení na původní teplotu. Benefitem tohoto materiálu je fakt, že při vypálení na teplotu 1100°C dojde ke slinování jednotlivých fází materiálu a tím ke zlepšení materiálu v mnoha ohledech.

Pohledově dosáhne estetického vzhledu vypálené keramické hlíny a zároveň dochází k výraznému zlepšení mechanických a fyzikálních vlastností tohoto materiálu. To je potvrzeno mnoha zkouškami provedených na

FSI UJEP. Další nespornou výhodou je, že po vypálení materiálu dochází k zanedbatelným rozměrovým změnám.

Nově vytvořené materiály ve zkoušce obstály a dle hodnot pevnosti v tlaku je patrné, že žár materiál nepoškodil naopak u směsi nového systému DOŠLO K VÝZNAMNÉMU ZLEPŠENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ.



Obr. 3 Zkušební tělíska před a po vypálení

4. ŽÁRUPEVNOST A ŽÁRUSTÁLOST SMĚSÍ A MOŽNOSTI DALŠÍHO VYUŽITÍ

Jednou z dalších možností výzkumu, kterými se můžeme ubírat je využití zcela jedinečných vlastností ve vztahu k tepelné odolnosti. Tepelná rezistivita nově vytvořeného materiálu je natolik unikátní, že by šlo směsí použít k náhradě šamotových a dalších žáropevných a žárustálých materiálů.



Obr. 4 Návrh odlitého kalíšku k tavení kovů



Obr. 5 Chladnutí taveniny mosazi



Obr. 6 Tavenina hliník



ZÁVĚR

Výzkum se zabýval využitím druhotných energetických produktů při přípravě případných nových směsí k průmyslovému využití. Byl vybrán popílek a elektrárenská struska pro tento účel. Celkem vzniklo 21 receptur, které byly dále testovány. Pro všechny tyto recepty, směs byla úspěšně promíchána a nevykazovala žádné známky diskontinuity jednotlivé komponenty. Získané vzorky byly dále testovány statickým tahem a ohybové zkoušky. Výsledky provedených statických zkoušek ukázaly, že popelové geopolymerní suspenze vykazovaly výrazně větší pevnost ve srovnání se suspenzemi s elektrárenskou struskou. V některých případech byl tento rozdíl několikanásobně větší ve prospěch popelové suspenze. Celkový pohled na výsledné hodnoty obou typů zkoušek všech vzorků přineslo zjištění, že suspenze popílku dosahují vyšších hodnot pevnosti v tlaku a ohybu než suspenze s elektrárenskou struskou. Nejlepším směrem k pokračování ve výzkumu k využité při slévání kovů je tedy používat právě tuto směs.

LITERATURA

- [1] NOVOTNÝ, J., NÁPRSTKOVÁ, N., SVIANTEK, J., KRUZEL, R., DEMBICZAK, T. Design of a mixture for construction purposes using secondary energy products. In Construction of optimized energy potential. Vol. 13, 2024, 97-115. ISSN 2299-8535
- [2] SCHMIDT, P., ŘEHOŘ, M., ANDĚL, L., MICHNA, Š., NOVOTNÝ, J., KNAISLOVÁ, A. Shrnutí řešení projektu "Možnosti využití vedlejších energetických produktů v cirkulární ekonomice". Zpravodaj hnědé uhlí. VUHU Most, 2024. ISSN 1213-1660
- [3] DAVIDOVITS, J. Geopolymer: Chemistry & Applications. 3rd ed. CSS Bookshops Limited Agency & Publishing Division. 2011
- [4] DUXON, P., FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A., PROVIS, J.L., LUKEY, G.C., PALOMO, A., VAN DEVENTER, J.S.J. Geopolymer technology: The current state of the art. Journal of Materials Science, 42, 2917-2933. 2007
- [5] HELA, R., & SOKOLÁŘ, R. Zkušebnictví a technologie: Modul BI02-M01, Technologie betonu, stavební keramika. Brno: CERM 2005



ELASTIC PROPERTY CHANGES DURING THERMAL CYCLING OF SILICA REFRACTORIES MONITORED BY THE IMPULSE EXCITATION TECHNIQUE

PABST Willi, GREGOROVÁ Eva, KOTRBOVÁ Lucie

VŠCHT - Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, Česká Republika, EU, pabstw@vscht.cz

Abstract

Silica refractories are potential candidates for high-temperature thermal energy storage (HT-TES) which is an application similar to hot stoves. In this application the storage materials are exposed to thermal cycling where the temperature can possibly fall below 600 °C and in extreme cases down to room temperature. Therefore the temperature dependence of mechanical properties is important. In this work it is shown how the impulse excitation technique (IET) can be used for monitoring Young's modulus changes of silica refractories during heating (from room temperature up to 800-1500 °C) and cooling (back down to room temperature). It is shown that thermal cycling with cycle maximum temperatures (CMTs) of 800-1100 °C leads to damage accumulation (by microcracking), whereas thermal cycling to 1300-1500 °C can even lead to healing of microcracked samples (closure of microcracks by the glass melt). It is shown how this specific behavior can be quantified by hysteresis parameters during and damage parameters after thermal cycling.

Klíčová slova: Silica refractories; high-temperature thermal energy storage (HT-TES); impulse excitation technique (IET); temperature dependence of Young's modulus; thermal cycling

1. INTRODUCTION

Silica refractories have traditionally been used for coke ovens and glass melter roofs, but also as checkerbricks and linings in hot stoves (regenerators and recuperators) [1-7]. The latter application is similar to hightemperature thermal energy storage (HT-TES), for which silica refractories can be potentially promising candidates because of their favorable high-temperature properties, including high high creep resistance and refractoriness under load. However, in contrast to traditional applications, the possibility of thermal cycling below 400-600 °C has to be taken into account HT-TES. Therefore, in this context a thorough knowledge of the mechanical behavior during thermal cycling down to room temperature is indispensable. Monitoring the changes of elastic properties during thermal cycling is a first step in this direction.

The impulse excitation technique (IET) is a well-established method for determining the temperature dependence of Young's modulus from that of the resonant frequency [8]. During the last decade, this method has been widely used for oxide ceramics, silicate ceramics and refractories, including silica refractories [9-12]. However, only very recently this method has been applied for the systematic investigations of the thermal cycling behavior of silica refractories [13, 14]. The present paper, focussing on Young's modulus, summarizes the latest advances in this field, explains some useful concepts, and adds a few new results.

2. EXPERIMENTAL

In this work silica refractories with a high CaO content (4.3 %), produced by P-D Refractories CZ, a.s. (now RHI Magnesita Czech Republic, a.s.), have been investigated. The porosity is 21 %, while the glass phase content is approximately 2 % in the as-supplied materials and 10 % after thermal cycling to 1500 °C (which is higher than the original firing temperature of 1430 °C). Cristobalite and tridymite contents are 45-47 % and 44-48 %, respectively. Moreover, the as-supplied material contains 6 % of pseudowollastonite, which is not detectable anymore after cycling to 1500 °C. Further details concerning the chemical and phase composition of these specific silica refractories can be found elsewhere [13, 14].



IET measurements have been performed on bar-shaped samples with dimensions 104 x 27 x 8 (±1) mm according to the relevant ASTM standard [8], using a Resonant Frequency and Damping Analyzer equipped with a high-temperature furnace (RFDA23 with HT1600, IMCE, Belgium). Young's modulus has been monitored during thermal cycling (heating and cooling with rates set to 5 °C/min) with cycle maximum temperatures of 800, 900, 1100, 1300 and 1500 °C. For further details, including the relevant relation used for calculating Young's modulus from the resonant frequency, the reader may consult our recent papers [13, 14]. The hysteresis and damage parameters defined in [14] have been used to quantify some of the findings.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1 shows the temperature dependence of Young's modulus for silica refractories during threefold thermal cycling from room temperature (RT) to 800 °C, determined via the impulse excitation technique (IET). It is evident that all curves exhibit a hysteresis both in the horizontal direction (due to the phase transitions between the low- and high-temperature modifications of tridymite and cristobalite) and in the vertical direction (due to microstructural effects, i.e. microcrack closure during heating and microcrack re-opening during cooling). These effects are well known for silica refractories and have been investigated in many previous papers [9-11]. In a recent paper [14] incremental and cumulative hysteresis parameters have been proposed for quantifying the degree of hysteresis in the vertical direction, i.e. the changes of Young's modulus due to the thermal history of the materials (or, in principle, to control Young's modulus via the thermal history). The results are shown in Fig. 2. Negative values of the incremental / cumulative hysteresis parameters indicate that Young's modulus is higher during cooling than during heating / first heating and vice versa. Even more important for practical applications is of course the fact that with each thermal cycle the Young's modulus attains lower values, i.e. the degree of damage increases (due to microcracking without healing). It can thus be expected that after a certain number of cycles the materials will lose mechanical strength and structural integrity, leading to complete material failure during application. This finding is not new, since previous IET results have shown that silica refractories cycled to 800 and 1000 °C exhibit damage accumulation, whereas silica refractories cycled to 1200 °C do not [9-11].



Fig. 1 Temperature dependence of Young's modulus for silica refractories during threefold thermal cycling from room temperature to 800 °C, determined by the impulse excitation technique (IET)





Fig. 2 Temperature dependence of incremental (left) and cumulative (right) hysteresis parameters for silica refractories during threefold thermal cycling from RT to 800 °C, calculated from the IET results in Fig. 1.

Fig. 3 and the left hand side of Fig. 5 show the temperature dependence of the normalized Young's modulus for silica refractories during heating from room temperature to cycle maximum temperatures (CMTs) of 900, 1100, 1300 and 1500 °C, determined by the IET (in three thermal cycles), and Fig. 4 and the right hand side of Fig. 5 show the corresponding curves during cooling. From Figs. 3 and 5 (left) it is evident that during heating the curves tend towards maxima in the temperature range 1000-1200 °C (of course only for those curves that attain these or higher CMTs), but most interesting is the fact that when a CMT of 1500 °C is used in the first cycle (which is higher than the original firing temperature of 1430 °C), the second and third cycle exhibit a highly unusual and unexpected behavior, with a local minimum at around 1000 °C, a local maximum at around 1060 °C and a shoulder at around 1170 °C. In our recent paper [14] this behavior has been attributed to the fact that at 1500 °C crystalline phases like pseudowollastonite dissolve in the molten glass phase and have no time to recrystallize during cooling (because of the relatively highly rate of 5 °C/min used for the IET measurements). During the subsequent re-heating, the glass phase first softens, leading to the local minimum of Young's modulus at around 1000 °C, but then a transient crystallization of cristobalite and / or tridymite may occur that temporarily increases Young's modulus (local maximum at around 1060 °C and shoulder at around 1170 °C), before these products of incipient crystallization are re-dissolved again at higher temperature. As far as the overall trends are concerned, at temperatures lower than 1000 °C one may generally observe a stronger increase of the normalized Young's modulus with repeated heating, i.e. the relative increase of Young's modulus with increasing temperature is stronger during the second and third cycle than during the first cycle. It has to be emphasized that at 200 °C the Young's modulus attains only 50-70 % of the RT values, whereas at 1500 °C it is still higher than the RT value by 40-60 %.

The cooling curves in **Figs. 4** and **5** (right) provide a somewhat different picture. First of all it is evident that Young's modulus increases during cooling to values significantly higher than the values at 1500 °C (and all the other values of the heating curves). Maximum values of Young's modulus are attained at around 800 °C and are up to 200 % higher than (i.e. three times) the RT values. Similar effects occur in cordierite and eucryptite ceramics and are usually explained by a delay in the microcrack re-opening during cooling [15, 16]. Also the aformentioned anomaly observed during repeated heating after cycling with a CMT of 1500 °C is absent for the cooling curves, which indicates that the cooling rate is too high for recrystallization to occur in the glass phase. Most importantly, however, it is evident that thermal cycling from RT to relatively low temperatures (900 and 1100 °C) leads to damage accumulation (due to microcracking), whereas thermal cycling to higher temperatures (1300 and 1500 °C) does not. Actually, the damage parameters in Fig. 6 shows that in the latter case even a slight healing effect can be observed. This is in agreement with our recently published finding that even damaged silica refractories (damaged by thermal cycling with a CMT of 300 °C) can be healed by thermal cycling with a CMT of 1300 °C (or higher) [13].





Fig. 3 Temperature dependence of the normalized Young's modulus for silica refractories during heating from room temperature to CMTs of 900, 1100, 1300 and 1500 °C, determined by IET (three thermal cycles)



Fig. 4 Temperature dependence of the normalized Young's modulus for silica refractories during cooling from CMTs of 900, 1100, 1300 and 1500 °C to room temperature, determined by IET (three thermal cycles)





Fig. 5 Temperature dependence of the normalized Young's modulus for silica refractories during heating (left) and cooling (right) from room temperature to CMTs of 900, 1100, 1300 and 1500 °C, determined by IET (detail zooms of Figs. 3 and 4).



Fig. 6 Damage parameter as a function of the cycle number for silica refactories thermally cycled with different cycle maximum temperatures / CMTs, (800, 900, 1100, 1300 and 1500 °C; modified from Gregorová et al. [14], published open access under the CC BY 4.0 license.

4. SUMMARY AND CONCLUSIONS

In this work the changes of Young's modulus of silica refractories have been investigated as a function of temperature via the impulse excitation technique (IET) during repeated thermal cycling (three times) from room temperature (RT) to cycle maximum temperatures (CMTs) in the range 800-1500 °C. Taking the case of the CMT 800 °C as an example, it has been shown that the temperature dependence of Young's modulus exhibits hysteresis in the horizontal direction, caused by phase transitions of tridymite and cristobalite, and in the vertical direction, caused by microcrack closure during heating and delayed microcrack re-opening during cooling. The quantification of the latter effect by incremental and cumulative hysteresis parameters leads to the conclusion that for temperatures above 400 °C Young's modulus is higher during cooling than during heating, while the overall level of Young's modulus values is decreased with each cycle.



For materials cycled with CMTs 900-1500 °C heating and cooling curves have been compared separately, using Young's modulus data normalized to the initial RT values (before the first heating). For the heating it has been shown that there is a general trend towards maxima in the temperature range 1000-1200 °C, but when a CMT of 1500 °C is used in the first cycle (higher than the original firing temperature of 1430 °C), the second and third cycle exhibit a local minimum at around 1000 °C, a local maximum at around 1060 °C and a shoulder at around 1170 °C. The reasons for this unusual behavior have been discussed. Moreover, it has been shown that at temperatures lower than 1000 °C one may generally observe a stronger increase of the normalized Young's modulus with repeated heating, i.e. the relative increase of Young's modulus is stronger during the second and third cycle than during the first cycle, and that at 200 °C the Young's modulus attains only 50-70 % of the RT values, whereas at 1500 °C it is still higher than the RT value by 40-60 %.

For the cooling curves it has been shown that Young's modulus increases during cooling to values significantly higher than the values at 1500 °C (and all the other values of the heating curves), with maximum values of Young's modulus (at around 800 °C) being up to 200 % higher than (i.e. three times) the RT values, which can be explained by a delay in the microcrack re-opening during cooling. Most importantly, however, it has been shown that thermal cycling from RT to relatively low temperatures (900 and 1100 °C) leads to damage accumulation (due to microcracking), whereas thermal cycling to higher temperatures (1300 and 1500 °C) does not. Damage parameters can be used to quantify this effect.

PODĚKOVÁNÍ

This paper was created as part of the project No. CZ.02.01.01/00/22_008/0004631 Materials and technologies for sustainable development within the Jan Amos Komensky Operational Program financed by the European Union and from the state budget of the Czech Republic.

LITERATURA

- [1] MAJDIČ, A., ROUTSCHKA, G. Feuerfeste Baustoffe für den Hochofenwinderhitzer im Spiegel der Literatur. *Keramische Zeitschrift*, 1971, roč. 23, č. 10, s. 1-9.
- [2] WIELAND, K. Feuerfeste Werkstoffe f
 ür Regeneratoren und Rekuperatoren. In Sborník semináře Feuerfeste Werkstoffe f
 ür die G
 ulasindustrie und deren Pr
 üfung. Franbkfurt: H
 üttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie, 1998, s. 51-71.
- [3] STAROŇ, J., TOMŠŮ, F. Žiaruvzdorné materiály Výroba, vlastnosti a použitie. 1 vyd. Lubeník: Slovmag, 2000, 445 s.
- [4] HEIMANN, R. B. Classic and Advanced Ceramics From Fundamentals to Applicatios. 1. vyd. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. 573 s.
- [5] KOTOUČEK, M., LANG, K., VAŠICA, L., DVOŘÁK, S., NEVŘIVOVÁ, L., Ohřívače vysokopecního větrů (OV) -Dinas v OV a jeho vývojový trend. In Sborník z konference *Hutní keramika 13*. Ostrava: TANGER, 2013, s. 35-41.
- [6] HENEK, M., KUTZENDÖRFER, J., LANG, K., PALČO, Š., TOMŠŮ, F. Zárovzdorné materiály díl VIII Použití zárovzdorných materiálů 1. vyd. Praha: Silíkátová společnost České republiky, 2016. 181 s.
- [7] ZHANG, X. H., LI, Y., CIU, Y. Y., TIAN, Z. H., SUN, L. J., MA, C. H., SUN, Y. Corrosion mechanism of silica bricks containing high amorphous for hot stoves. *Ceramics International*, 2023, roč. 49, č. 24A, s. 40746-40753.
- [8] ASTM E1876-01: Standard test method for dynamic Young's modulus, shear modulus, and Poisson's ratio by impulse excitation of vibration. West Conshohocken: ASTM International, 2001.
- [9] PABST, W., GREGOROVÁ, E., KUTZENDÖRFER, J. Elastic anomalies in tridymite- and cristobalite-based silica materials. *Ceramics International*, 2014, roč. 40, č. 3, s. 4207-4211.
- [10] GREGOROVÁ, E., ČERNÝ, M., PABST, W., ESPOSITO, L., ZANELLI, C., HAMÁČEK, J., KUTZENDÖRFER, J. Temperature dependence of Young's modulus of silica refractories. *Ceramics International*, 2015, roč. 41, č. 1, s. 1129-1138.



- [11] PABST, W., GREGOROVÁ, E., KLOUŽEK, J., KLOUŽKOVÁ, A., ZEMENOVÁ, P., KOHOUTKOVÁ, M., SEDLÁŘOVÁ, I., LANG, K., KOTOUČEK, M., NEVŘIVOVÁ, L., VŠIANSKÝ, D. High-temperature Young's moduli and dilatation behavior of silica refractories. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, roč. 36, č. 1, s. 209-220.
- [12] GREGOROVÁ, E., PABST, W., DIBLÍKOVÁ, P., NEČINA, V. Temperature dependence of damping in silica refractories measured via the impusle excitation technique. *Ceramics International*, 2018, roč. 44, č. 7, s. 8363-8373.
- [13] GREGOROVÁ, E., KOTRBOVÁ, L., PABST, W. Thermal cycling damage of silica refractories for hightemperature thermal energy storage (HT-TES) - Can it be healed? *Open Ceramics*, 2024, roč. 19, no. 100658 (6 s.).
- [14] GREGOROVÁ, E., PABST, W., KOTRBOVÁ, L., ŠIMONOVÁ, P., NEČINA, V., BEZDIČKA, P., HUBÁLKOVÁ, J., SCHMIDT, G., ANEZIRIS, C. G., SEDLÁŘOVÁ, I., KOTOUČEK, M. Temperature dependence of Young's modulus, damping and dilatation during repeated thermal cycling of silica refractories for high-temperature thermal energy storage (TES). *Journal of the European Ceramic Society*, 2025, roč. 45, č. 2, no. 116946 (14 s.).
- [15] BULJAK, V., BRUNO G. Numerical modeling of thermally induced microcracking in porous ceramics An approach using cohesive elements, *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, roč. 38, č. 11, s. 4099-4108.
- [16] SHYAM, A., MUTH, J., LARA-CURZIO, E. The elastic properties of β-eucryptite in the glassy and microcracked state. Acta Materialia, 2012, roč. 60, č. 16, s. 5867-5876.


PREVÁDZKOVÉ APLIKÁCIE SOL-GEL BETÓNOV AKO TRVALEJ MONOLITICKEJ VYMUROVKY MEDZIPANVE

PRIESOL Ivan, LAPENKO Oleksii, KYSEL' František

I.P.C. Refractories a.s., Magnezitárska 11, 040 13 Košice, Slovensko, ipriesol@ipc.sk

Abstrakt

Dnešná doba kladie mimoriadne nároky na zníženie nákladov výroby ocele a na ekologizáciu celého výrobného procesu. K naplneniu týchto požiadaviek je možné pristúpiť aj implementáciou nových technológií a inovácií do priemyselnej praxe. Jedným zo žiadúcich prístupov je aj aplikácia nanotechnológií do oblasti žiaruvzdorných materiálov. V našom prípade sa jedná o bezcementové žiarobetóny využívajúce väzobnú technológiu sol-gel.

Tento prístup prináša mnohé výhody pre zákazníkov, ktoré sú potvrdené priemyselnou praxou. Tento príspevok zhŕňa naše skúsenosti s aplikáciou tohto typu materiálu v priemyselnej praxi u našich zákazníkov pri aplikácii sol-gel žiarobetónu na monolitickú vymurovku medzipanve.

Klíčová slova: Sol-gel, žiarobetón, monolit, vymurovka, medzipanva

1. ÚVOD

Jednou z najväčších výziev stojacích pred ľudstvom v dôsledku planetárnych klimatických zmien je redukcia emisií skleníkových plynov, najmä CO₂. Túto úlohu nesie na svojich pleciach predovšetkým priemysel. Významným prispievateľom emisii CO₂ v celosvetovom meradle je aj cementársky priemysel. Výroba cementu sa podieľa 8 % na celosvetových emisiách CO₂ do atmosféry¹. Je preto aj úlohou žiaruvzdorného priemyslu hľadať cesty ako redukovať podiel tak vysoko energeticky náročných komponentov výrobkov, ako je CA cement.

Jedným z možných prístupov ako nahradiť CA cement je využitie metódy sol-gel za použitia silikátových solov. Tento prístup v sebe kombinuje implementáciu modernej nanotechnológie do oblasti žiaropriemyslu a súčasne zohľadňuje ekologické požiadavky na nízku CO₂ emisivitu používaného spojiva. Celková energetická náročnosť prípravy silikátového solu totiž dosahuje, podľa použitej technológie iba 30 až 50 % energetickej náročnosti prípravy surovín a samotnej výroby CA cementu. Táto skutočnosť je zásadnou hodnotou pre posudzovanie celkovej uhlíkovej stopy finálneho produktu.

1.1 Metóda sol-gel

Základom metódy sol-gel je chemický proces, pri ktorom za z kvapalného roztoku (sol) vytvorí pevná látka (gel) pomocou hydrolyzačných a kondenzačných reakcií. Sol je suspenziou malých pevných častích s veľkosťou v nano oblasti, ktoré sa postupne spájajú a vytvárajú sieťovú štruktúru, čo vo finále vedie ku vzniku gelu. Vzniknutý gel sa dá sušiť a tepelne spracovať, čo vedie ku vzniku keramického materiálu o vysokej chemickej čistote a homogénnej štruktúre. Metóda sol-gel poskytuje zásadnú výhodu oproti cementovým spojivám tým, že nám umožňuje kontrolovať zloženie spojivového materiálu na molekulárnej úrovni. Tento fakt je určujúcim pre výnimočné vlastnosti výrobkov využívajúcim túto metódu pri uplatnení v praxi ako sú napríklad pevnosť, únosnosť v žiare, rezistencia voči tepelnej námahe a podobne.

Príprava silikátového solu prebieha v zásade v 4 krokoch. Prvým krokom je rozpúšťanie kremičitanu sodného (menej často aj kremičitanu draselného) vo vode za vzniku bázického roztoku. Alternatívne sa dajú využívať aj organokremičité zlúčeniny ako TEOS alebo TMOS. Druhým krokom je pridanie kyseliny (obvykle HCl, HNO₃ alebo CH₃COOH), čím dochádza ku zníženiu pH a hydrolýze siloxanových väzieb. Tento proces spôsobí



prechod rozpustených kremičitanov na kremičitanový sol. Tretím krokom je kondenzačná reakcia, ktorá nasleduje po hydrolýze. Pri tomto procese sa vytvárajú Si-O-Si väzby a vznikajú častice SiO₂. V tejto fáze vzniká koloidný roztok. Posledným krokom je stabilizácia solu prostredníctvom úpravy pH. Najčastejšie sa nastavuje hodnota pH v rozmedzí 4-9 aby sa zabránilo aglomerácii častíc.² Samotné častice obvykle bývajú v rozmeroch medzi 30 až 100 nm.

Takto pripravený silikátový sol vykazuje dostatočné väzobné vlastnosti pri jeho sušení a následnej tepelnej úprave. Je teda možné ho použiť.

1.2 Porovnanie vlastností bauxitových žiarobetónov viazaných CAC a metódou sol-gel

Spoločnosť IPC Refractories a.s.sa problematikou inovatívnych žiaobetónov využívajúcich metódu sol-gel zaoberá od roku 2016. Za ten čas uviedla na trh celý rad betónov využívajúcich tento väzobný systém. Tieto materiály si našli uplatnenie nielen v hutníctve ale našli si svojich odberateľov aj v iných priemyselných odvetviach. Bauxitové žiarobetóny so sol-gel väzbou sú určené na výrobu prefabrikátov s aplikačnou teplotou do 1600, resp. 1650 °C. Ich nasadenie bolo odskúšané aj pri aplikáciach s priamym kontaktom s roztaveným kovom.

Tento druh žiarobetónov vykazuje mimoriadne zaujímavé úžitkové vlastnosti v porovnaní s klasickými CAC viazanými bauxitovými betónmi. Pre porovnanie je ich chemické zloženie uvedené v **Tab. 1**. Materiály TECAST BPV CS a TECAST BPV CST využívajú sol-gel väzbu.

	%				
Materiál	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO
TECAST BPV CS	84,9	8,1	2	3	0,3
TECAST BPV CST	86,5	8	1,8	2,8	0,3
TECAST BPV	83	7,8	2	3	2

Tab. 1 Porovnanie chemického zloženia bauxitových žiarobetónov.



Obr. 1 Porovnanie pevnostných charakteristík

Ako je vidieť v **Tab. 1** existujú jen veľmi malé rozdiely v chemickom zložení medzi jednotlivými materiálmi s výhradou obsahu CaO u TECAST BPV ktorý využíva CAC väzbu. Rozdiely medzi TECAST BPV CS a TECAST BPV CST spôsobený prídavkom tabulárneho korundu u materiálu TECAS BPV CST.

Na **Obr. 1** je zobrazený graf s porovnaním vybraných pevnostných charakteristík žiarobetónov s rozdielnymi väzobnými systémami. Ako je možné vidieť, počiatočná, relatívne nízka pevnosť betónov viazaných metódou sol-gel je kompenzovaná prudkým nárastom pevnosti pri tepelnom spracovaní materiálu. Tieto žiarobetóny po výpale vykazujú vyššie pevnostné charakteristiky ako klasické CAC viazané betóny. Je pritom zaujímavé, že



skúsenosť z praxe ukazuje, že napriek vyššej pevnosti po výpale vykazujú lepšiu rezistenciu voči tepelným šokom a tvorbe trhlín. Takto môžu dosiahnuť vyššiu životnosť v prípade trvalej vymurovky medzipanve (MP) až o 20 %.

Zásadnou výhodou materiálov viazaných sol-gel je rýchlosť ich nasadenia. Tieto materiály tuhnú približne 2 krát rýchlejšie a ich sušenie a tepelná príprava je extrémne krátka. Porovnanie kriviek sušenia a ohrevu je zobrazené na **Obr. 2**.



Obr. 2 Porovnanie kriviek sušenia a tepelnej prípravy vymuroviek MP

Ako je vidieť na **Obr. 2** je zásadný rozdiel v dĺžke sušenia a tepelnej prípravy monolitickej vymurovky MP. Tento fakt zásadne ovplyvňuje energetickú, ale aj časovú náročnosť tohto procesu. Vo všeobecnosti sa dá konštatovať, že proces sušenia a tepelnej prípravy u betónov používajúcich väzobnú metódu sol-gel je až 4 krát kratší a jeho energetická náročnosť môže byť až o 70 % nižšia.

Táto skutočnosť je spôsobená faktom že žiarobetóny využívajúce sol-gel väzbu neobsahujú žiadnu chemicky viazanú vodu a teda nepotrebujú po odparení voľnej vody zo systému žiadne časové výdrže pri teplotách rozpadu hydraulickej väzby CAC a s tým spojeným uvoľňovaním tejto chemicky viazanej vody. Tento faktor znižuje časovú a energetickú náročnosť procesu a súčasne zvyšujú bezpečnosť práce. Rovnako prináša významnú úsporu potrebných energetických médií a znižuje tak emisie CO₂.

2 PREVÁDZKOVÉ SKÚSENOSTI A DISKUSIA

Žiarobetóny TECAST BPV CST a TECAST BPV CS boli úspešne nasadené u zákazníkov spoločnosti IPC Refractories a.s. Ich aplikácia prebehla vždy bez problémov, bez nutnosti použiť na aplikáciu akékoľvek nové zariadenie, alebo potreby zmeny zaužívaných aplikačných postupov.

2.1. Aplikácia monolitickej trvalej vymurovky MP v podmienkach CELSA Huta Ostrowiec sp. z o.o., Poľsko

Aplikácia vymurovky prebehla 9. decembra 2022. Zákazník sa rozhodol pre variantu žiarobetónu IPC TECAST BPV CST. Aplikácia prebehla bez problémov. Na **Obr. 3** je zobrazené odstraňovanie šablóny po zatuhnutí materiálu. **Obr. 4 a 5** zobrazujú odliaty monolit trvalej vymurovky MP. Proces snímania šablóny, následného



sušenia a tepelnej prípravy prebehol bez akýchkoľvek problémov. MP bola úspešne nasadená do štandardnej prevádzky za používania mokrých zmesí na pracovnú vymurovku. Aplikovaných bolo 11 ton materiálu s prídavkom vody do 2 %.



Obr. 3 Snímanie šablóny





Obr. 5 Stav monolitu po voľ. sušení

Vymurovka je ku dňu publikovania tohto textu stále v prevádzke. Ku 18.10. 2024 bolo prostredníctvom nej odliatych 1148 tavieb. Do tohto času nepotrebovala žiadnu opravu jej teleso je v kompaktnom stave. Bežná oprava u ostatných CAC betónov používaných u zákazníka nastáva po odliatí 500 až 700 tavieb. Už tento výkon ilustruje výhody použitého materiálu a dáva dobrý predpoklad na dosiahnutie rekordnej životnosti výrazne za horizontom 2000 tavieb.

Obr. 4 Stav monolitu po voľ.

sušení

2.2. Aplikácia monolitickej trvalej vymurovky MP v podmienkach ZPO 2 US Steel s.r.o. Košice, Slovensko

Zákazník sa rozhodol pre aplikáciu čisto bauxitovej hmoty IPC TECAST BPV CS. Zhotovenie monolitickej vymurovky MP prebehlo dňa 2. októbra 2024. Bolo spotrebovaných 17,5 tony materiálu. Aplikácia prebehla pomocou miešačky Pneumix PX 800, podobne ako v prípade poľského zákazníka.

Aplikácia materiálu prebehla bez problémov. Prídavok zámesovej vody sa v priemere pohyboval okolo 2,3%, s výhradou prvej a poslednej zámesi (á 500 kg). V prípade prvej bol prídavok vody do procesu miešania mierne zvýšený, z dôvodu dostatočného navlhčenia miešača a prepravných ciest. V prípade poslednej dávky sa zvýšil prídavok vody z dôvodu predĺženia tekutosti hornej vrstvy žiarobetónu.

Na **Obr. 6** je zobrazené aplikačné zariadenie Pneumix PX 800. Na **Obr. 7 a 8** je vidieť proces aplikácie materiálu na zhotovenie monolitickej vymurovky MP. Po stuhnutí monolitu bola po 36 hodinách odstránená šablóna a monolit bol ponechaný na voľné sušenie. Stav monolitu je zobrazený na **Obr. 9**. Na **Obr. 10** je zobrazené sušenie a tepelná príprava trvalej vymurovky. **Obr. 11** zobrazuje stav telesa trvalej vymurovky MP po ukončení tepelnej úpravy a vychladnutí.



Obr. 6 Pneumix PX800



Obr. 7 Aplikácia materiálu



Obr. 8 Aplikácia materiálu





Obr. 9 Stav monolitu po odformovaní



Obr. 10 MP s monolitom v procese sušenia



Obr. 11 Stav po tep. Úprave

Priebeh aplikácie žiarobetónu na zhotovenie monolitickej trvalej vymurovky MP v podmienkach US Steel Košice prebehol bez problémov. Proces regulovaného sušenia a tepelnej úpravy monolitického telesa prebehol bez problémov.

MP už je nasadená v bežnej prevádzke. Prvá pracovná vymurovka na monolite bola aplikovaná suchou cestou. V dobe písania textu sa sa blíži počet realizovaných tavieb prvej stovke.

3 ZÁVER

Žiarobetóny využívajúce technológiu sol-gel prinášajú do oblasti žiaromateriálov významnú inováciu. Žiaruvzdorné materiály tak vstupujú do oblasti nano-technológií, ktoré im umožňujú výrazne kontrolovať kvalitu spojivového systému na molekulárnej úrovni ako z povahy chemickej čistoty, tak aj z povahy projektovania konečných fyzikálnych vlastností takýchto materiálov.

Ako ich mimoriadny príspevok ku ekologizácii priemyslu sa môže hodnotiť ich nižšia uhlíková stopa v porovnaní s klasickými CAC viazanými betónmi. Zásadným príspevkom je však nízka energetická náročnosť procesu sušenia a tepelnej úpravy, ktorá je radikálne nižšia v porovnaní s inými typmi stavív uplatňovaných v žiaropriemysle. Táto ich vlastnosť, rovnako ako aj časová úspora pri ich aplikácii, poskytuje značnú konkurenčnú výhodu zákazníkom, ktorí tento typ materiálu aplikujú v svojich prevádzkach.

LITERATURA

- [1] JACOBY, M. Alternative materials could shrink concrete's giant carbon footprint, Chemical & Engineering news, Vol.98 Issue 45, 22. listopadu 2020, ISSN 0009-2347
- [2] YANDONG, H, LIN, Z, WENSHENG, Y. Synthesis of Mesoporous Silica Using the Sol-Gel Approach: Adjusting Architecture and Composition for Novel Applications, Nanomaterials 2024, MDPI, publikováno 24. května 2024, https://doi.org/10.3390/nano14110903



VYSOKOTEPLOTNÍ IZOLACE HUTNÍCH AGREGÁTŮ V MĚNÍCÍCH SE PODMÍNKÁCH SOUČASNÉHO PRŮMYSLU III.

¹PŘIBYL M., ¹ŠÍMA P., ¹ŠKARABELA P., ¹NEVYHOŠTĚNÝ V., ²KLEISER U.

¹Promat, s.r.o., Praha, Česká Republika ²Promat GmbH, Düsseldorf, Německo

Abstrakt

V minulých letech jsme prezentovali seriál přednášek na téma zvyšování izolačních parametrů žárovzdorných vyzdívek primárních hutních agregátů. Referovali jsme tedy převážně o aplikacích v licích pánvích, mezipánvích, železových žlabech, pojízdných mísičích apod. V přednášce, prezentované v roce 2022,)¹, jsme se již primárně zaměřili na elektrické obloukové pece (EOP), mezipánve a rovněž související podpůrné technologie, především pánové a mezipánvové ohřevy. Důvodem byla pochopitelně postupující transformace ocelářské výroby ve smyslu nejnovějších trendů známých jako udržitelná ocel, zodpovědná ocel, zelená ocel apod. To, že roste tlak na celé odvětví výroby a zpracování oceli v EU, je všeobecně známým faktem, který asi není nutné na tomto místě více komentovat. Obsahem trendů je zejména důraz na postupné snižování uhlíkové stopy, recyklaci a vůbec celkovou optimalizaci výrobních procesů zejména ve smyslu energetické náročnosti. V tomto směru tedy i nadále roste tlak především na omezení emisí, další úspory energií a zvyšování jakosti žárovzdorných materiálů. Výsledek nastíněné transformace pak bude záviset zejména na tom, jak úspěšní budeme při realizaci těchto požadavků a v neposlední řadě, zda se klíčovým hutním firmám podaří realizovat nemalé investice, nutné pro zajištění dlouhodobě udržitelného rozvoje ("sustainable growth"),)⁴. Uvedené heslo se rovněž stalo takřka ikonickým mottem pro všechny nově vznikající iniciativy, které se tímto směrem vydaly, např. Green Steel World, Hydrogen Tech World a další.

Firma Promat se pochopitelně snaží k tomuto úsilí tradičně přispět svými koncepty razantního snižování energetických ztrát izolováním hutních agregátů. Jak již bylo naznačeno, priority se v tomto směru postupně mění, a vedle tradičních aplikací v licích pánvích, pojízdných mísičích, mezipánvích a EOP se naše pozornost zaměřila na šachtové pece pro přípravu vysoce jakostních tavicích surovin, známé dnes především pod označením DRI/HBI reaktory. Zkušenosti s izolováním těchto agregátů sice ještě nejsou příliš rozsáhlé, ale nepochybně se jedná o ostře sledovanou aplikaci, která se bude v nejbližších letech nepochybně bouřlivě rozvíjet.

ÚVOD

Jak již bylo naznačeno, celé odvětví hutní výroby prochází revoluční transformací, která si klade za cíl razantně snížit uhlíkovou stopu, zvýšit procento recyklace a rovněž významně omezit svoji energetickou náročnost. Řešení spočívá především v kompletní přestavbě primární hutní technologie, což představuje zejména postupné nahrazení klasického řetězce: vysoká pec (BF) - kyslíkový konvertor (BOF), ekologičtějšími technologiemi. V tomto směru byly prozatím představeny 2 základní koncepty: DRI/HBI reaktory - EOP (EAF) nebo nejnověji přelomový koncept "ALL IN ONE", kde je celé tavení realizováno v jednom kroku v plazmových EOP (H - plasma EAF). Cílem je snížit emise CO₂ z 2 t/1 t surového železa až o 80 % (1. technologie) a následně takřka k nule vedením celého tavicího pochodu v novátorské verzi EOP. Jenom doplňuji, že klíčovým aktérem těchto progresivních technologií je dle očekávání další ikona konceptu Green Steel, H₂ a to nejlépe "zelený", vyrobený s využitím obnovitelných zdrojů energie,)⁵.





Obr. 1 Po století páry přichází století vodíku

Kromě těchto přímočarých "vzorových technologií", které by si jistě všichni hutníci přáli, existují i "mezikroky", které umožňují rozdělit přechod na moderní tavicí technologie do několika etap, což více reflektuje finanční možnosti ocelářských firem. Příkladem tohoto přístupu je např. projekt zvaný SMELTER (Primetals Technologies a RHI Magnesita). Vstupní surovinou celého výrobního procesu je DRI procesem připravený rudný polotovar, který se během tavicího procesu ve speciálních reaktorech dále zušlechtí a následně ztekutí. Takto vyrobené surové železo se pak standardně zpracuje existující konvertorovou technologií. Všechny ostatní primární technologie a navazující zpracovatelský řetězec pak zůstávají prakticky beze změn. Výhodu tohoto postupu je, že je schopen zpracovat i méně kvalitní železnou rudu a rovněž fakt, že se použitá struska dá použít v cementářství. Cílové emise CO₂ se sníží zhruba 6x, což představuje hodnotu 0,33 t CO₂/1 t surového železa.

Tavicích technologií nového typu je celá řada a jejich podrobný přehled je uveden např. ve sbornících konference Oceláři 2023/2024 ,)^{2,3}, nebo)⁴. Jak již bylo uvedeno, jejich základem je vždy postupná náhrada vysokých pecí (BF), koksárenských baterií (COB) a ohřívačů větru (HBS) novými tavícími technologiemi.

Vodík v pozici redukčního činidla je nicméně zcela zásadním hybatelem všech transformačních projektů, kterých je v globálním měřítku k vidění celá řada. Jedním z nejznámějších evropských počinů je v tomto směru pilotní projekt "Fossil-fuel-free steel", který byl realizován ve Švédsku, kde výroba vodíku pomocí elektrolýzy vody probíhá za použití 100% čisté "zelené" energie,)¹. 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. Budování příslušné infrastruktury je nákladné, takže i nadále je potřeba počítat s vodíkem pocházejícím především ze zemního plynu nebo čpavku. Volba způsobu transformace výroby železa a oceli je tedy nutně pro každý hutní podnik specifická a silně závislá na místních podmínkách.

Na závěr tohoto odstavce je třeba zdůraznit, že u všech těchto projektů nejde pouze o odstavení původních tavicích technologií a vybudování nových, ale o výstavbu úplně nových výrobních celků. Jejich nedílnou součástí jsou kromě diskutovaných nových agregátů na výrobu kovonosné vsázky DRI/HBI a tavicích jednotek pochopitelně i nové zdroje energií, ideálně obnovitelných a další pomocné technologie, především na přípravu reakčních plynů, zpracování plynů odpadních apod.

Iniciativa Green Steel World - snaha o společný postup v transformační etapě

Přestože je iniciativ, pracujících na konceptech "udržitelného" hutnictví celá řada, mezi ty výrazné a nám regionálně blízké určitě patří dvojice platforem Green Steel World a Hydrogen Tech World. První iniciativa



zahrnuje celou řadu předních ocelářských firem jako je Outokumpu, Sidenor, Tata Steel apod., ale zahrnuje i firmy zabývající se výrobou a distribucí technických plynů (Linde) a rovněž společnosti z našeho oboru (RHI Magnesita). Hlavní výchozí parametry a cíle uvedené platformy jsou přehledně uvedeny **na Obr. 2**.



Crude steel production • About 1.9 Mt in 2023 • Expected to rise to 2.6 Mt (2050)



30% CO₂ emissions reduction by 2030 vs.
2018 levels (equivalent to -55% vs. 1990 levels)
Climate neutrality by 2050



CO₂ emissions – steel industry • 2.6 Mt (2020) • Between 7% and 9% of global GHG emissions



Energy demand (per year in 2050) • Renewable electricity: 400 TWh of which 250 TWh for H₂ production • 5.5 Mt H₂ • Italy (300 TWh) / Germany (507 TWh)



• EAF: 40% in the EU, currently 32% worldwide

Conventional steel production routes • BF/BOF: 60% in the EU (86% in China)

(expected rise to 46% by 2050)

McKinsey: 100 bn by 2050 (cumulative)

Obr. 2 Klíčové výchozí parametry a cíle Green Steel aktivit (původní zdroj: European Commission, Aries E., Green Steel World conf., 26.-27. června 2024.)

Klíčové agregáty v transformaci primárních výrob

Jak již bylo několikrát zmíněno, v transformaci tavicích technologií hrají hlavní roli především Elektrické obloukové pece (EOP) a DRI/HBI reaktory,)⁴. V EOP se v celosvětovém měřítku vyrobí více než 30 % celkové produkce oceli (40 % v EU). Navíc 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. Zásadním benefitem výroby oceli v EOP jsou nepochybně nižší emise CO₂ (až 7x nižší ve srovnání s BOF),)¹. Tato skutečnost tedy jednoznačně nahrává dalšímu rozvoji této tavicí technologie. EOP jsou nicméně zařízení s jejichž provozem jsou dlouholeté zkušenosti. To ale není případ vyzdívek DRI/HBI reaktorů. U těchto agregátů, které hrají hlavní roli zejména při postupné transformaci stávajících klasických integrovaných výrob typu BF-BOF, prozatím nejsou s jejich provozem srovnatelně obsáhlé zkušenosti. Na Obr. 3 je vidět rozdělení reaktoru na jednotlivá pásma. Vsázkou jsou rudné suroviny, typicky hematit/krevel (Fe₂O₃), magnetit (Fe₃O₄) nebo wüstit (FeO) v podobě pelet. Z vrchu založené kovonosné pelety gravitačně propadají profilem reaktoru směrem dolů a postupně reagují s horkými reakčními plyny, které jsou přiváděny v pásmu trysek. Tyto plynné směsi mohou mít obecně různá složení, opět dle místních podmínek a typu projektu. Nejběžněji se používá především zemní plyn (NG). V prostředí reaktoru se zemní plyn postupně rozpadá za vzniku H₂, CO, CO₂ a vodní páry a způsobuje redukci kovonosných pelet. Jak lze vytušit, takto vzniklý H2 ještě nemá tu správnou barvu, takže cílem je zapojit postupně do procesu více vodíku vyrobeného obnovitelným způsobem, což je s využitím elektrolyzéru poháněného obnovitelnou energií z větru, vody či slunce.

Jak již bylo avizováno, kromě vzorových technologií existují i "mezikroky". Výrobní kapacity ideologicky správně zabarveného H₂ sice potupně rostou, ale než budou dostatečné, lze jako jeho zdroj alternativně použít i jiné technologické plyny, vznikající během výroby železa a oceli tradičním způsobem. Jak vidno na **Obr.** 4, docela vydatným zdrojem H₂ může být především koksárenský plyn. Tato zajímavá alternativa má poměrně zásadní význam, neboť umožňuje souběžně provozovat koksárenskou baterii, vysokou pec i DRI/HBI reaktor,



což je velmi výhodné v případě projektů postupné transformace ocelářské výroby. K uvedenému je třeba dodat, že po provedení mnoha zkoušek se potvrdilo, že směs redukujících plynů musí vždy obsahovat určité procento CO. Z tohoto důvodu se tedy v této etapě transformace jeví jako nejvýhodnější kombinovat vodík se zemním plynem, jeho směsí s čpavkem apod. Vedení redukce 100 % čistým H2 se při současném stádiu znalostí reakčních procesech 0 nepředpokládá. Podle současných plánů by se dostupnost zeleného vodíku měla výrazně zlepšit okolo roku 2030,)5. V mezičase se s faktorem postupného obohacování reakčních plynů vodíkem v DRI/HBI reaktorech nicméně počítá a jak bude uvedeno dále, je třeba s touto vývojovou strategií počítat i při návrhu žárovzdorných vyzdívek včetně izolačních materiálů.



Obr. 3 Rozdělení pásem šachtových DRI reaktorů









Blast Furnace Gas 23% CO, 5% H₂, 22% CO₂, 50% N₂ **Commercial plant**



Basic Oxygen Furnace Gas 60% CO, 1% H₂, 18% CO₂, 21% N₂, **Commercial plant**



Obr. 4 Přehled složení emisních plynů z jednotlivých agregátů primárních výrob (původní zdroj: Společnost LanzaTech, Manocha S., Green Steel World conf., 26.-27. června 2024.)



Žárovzdorné vyzdívky šachtových DRI/HBI reaktorů

Princip chemických procesů v tomto typu reaktorů a rámcové informace o vsázce a reakčních plynech byly již popsány v předchozím odstavci. Dále bude stručně referováno o skladbách žárovzdorných vyzdívek. Jejich složení je samozřejmě specifické pro jednotlivá pásma, viz **Obr. 3**. Není účelem tohoto příspěvku podrobněji referovat o procesních detailech nebo zacházet do přílišných podrobností stran žárovzdorné vyzdívky. Nicméně, po několika letech provozních zkušeností lze konstatovat, že se osvědčují především jakostní šamotové materiály (horní část reaktoru: "shaft"), andalusitové či mullitové materiály (reakční zóny), případně mullit-korund pro nejexponovanější pásmo trysek (vletové tvarovky). Uvedená zonální skladba pochopitelně zohledňuje nejenom teploty v jednotlivých pásmech reaktoru, ale především očekávané korozní, případně erozní děje. Podrobněji se této otázce věnuje např. článek,)⁶. Citovaný článek mimo jiné popisuje, že zatímco ve vrchní části reaktoru není koroze příliš významná, zvýšenou pozornost si vyžaduje zejména pásmo trysek, a oblasti nad ní ("plenum" a "transfer line"), což jsou hlavní reakční zóny reaktoru.

Přestože k nejintenzivnější redukci vsázky dochází především uprostřed reaktoru, první fáze redukčního procesu probíhá již ve vrchní části ("shaft"). Proto zde byly na vyzdívce po několika letech provozu detekovány jemné kovové fáze v podobě tenkých vloček. Eroze ani koroze pracovní vyzdívky zde nicméně nebyla nijak výrazná. Zcela jiná situace však panuje v pásmu trysek a těsně nad ním. Na tomto místě se sluší zmínit, že DRI/HBI reaktory jsou v jistém smyslu tlakovými nádobami. Tlak plynů zde může dosáhnout až 5 barů. Z tohoto důvodu je tedy potřeba především v pásmu trysek počítat s rizikem silné eroze rychle proudícími horkými plyny. Současně s tím zde nastává intenzivní otěr postupující vsázkou. To jsou pochopitelně hlavní důvody, proč je nutné v této střední části reaktoru pracovat s vyšší jakostí žárovzdorných materiálů než ve vrchním pásmu. K výše uvedeným skutečnostem je potřeba doplnit, že podle autorů článku,)⁶, se pod vlastním reakčním pásmem, v nižší kónické části reaktoru ("lower shaft"), naopak vytvářejí nálepy, nejspíše pocházející ze složek ochranné impregnace pelet.

Dále autoři rovněž upozorňují, že je při projektování vyzdívky v reakčním a vletovém pásmu potřeba vzít na zřetel správné rozvržení dilatačních spár. Upozorňují, že pokud se spáry mezi tvarovkami plně neuzavřou, dochází k jejich zanášení postupující vsázkou, což výrazně komplikuje průběh následných mezioprav a současně snižuje celkovou životnost vyzdívek reaktoru.

Izolace žárovzdorných vyzdívek šachtových DRI/HBI reaktorů - první kroky

Jednou z efektivních a investičně příznivých inovací výše uvedených vyzdívkových skladeb je samozřejmě použití vysoce účinných vysokoteplotních izolací, zejména mikroporézních (Obr. 5). Tento vývoj pochopitelně postupuje ruku v ruce s vývojem v projektování a výběru vhodných kontaktních žárovzdorných materiálů. Zajímavostí v tomto směru je i fakt, že se výrobní jednotky, jejichž jsou DRI/HBI reaktory nedílnou součástí, dost na relativně často nacházejí nehostinných místech. Oblasti stepí, pouští nebo mořského pobřeží vytvářejí v jistém smyslu



Obr. 5 Mikroporézní desky PROMALIGHT® a STEELFLEX®



specifické provozní podmínky, což je pochopitelně potřeba promítnout i do okrajových podmínek příslušných výpočtů prostupu tepla. Ty je tedy třeba nastavit na možné extrémní podmínky v daném místě. Vysoké rychlosti větru, vysoké nebo naopak nízké teploty apod., značně ovlivňují nejen povrchové teploty pláště reaktorů, ale pochopitelně i hodnoty tepelných ztrát. Je tedy důležité tyto "specifické okrajové podmínky" vhodně definovat, aby se výsledky simulačních výpočtů, pokud možno, co nejvíce přiblížily dlouhodobé provozní realitě.

Jak bylo uvedeno v předchozím odstavci, ke každému projektu izolování vyzdívek šachtových DRI/HBI reaktorů je potřeba přistupovat specificky na základě "místních okrajových podmínek", které se mohou projekt od projektu značně lišit. Jako příklad jsou v **Tab. 1 a 2** uvedeny základní výsledky simulací prostupů tepla stěnami reaktoru v oblasti "lower shaft". Simulace byly provedeny pro teplotní rozmezí běžné v této zóně (700-800 °C), 2 teploty okolí (+20 °C, -40 °C) a 5 různých reakčních plynových směsí za normálních podmínek. Z tabulek kromě očekávaných výsledků zřetelně vyplývá vliv podílu vodíku v reakční směsi na tepelné bilance. S jeho rostoucím podílem ve směsi plynů se procesy sdílení tepla významně zintenzivňují, což indikují rostoucí povrchové teploty a tepelné ztráty. Není asi nutno dodávat, že všechny tyto tepelné bilance jsou jedním ze základních kamenů celého projektu, protože určují nejen celkovou tepelnou zátěž a hmotnost žárovzdorné vyzdívky, ale i další základní konstrukční parametry. Mezi ty může patřit např. výběr kvality ocelového opláštění, nutnost zařazení chlazeného pláště apod.

Teploty v reaktoru (°C)	700/800°C	700/800°C	700/800°C	700/800°C	700/800°C
Povrchové teploty (°C)	159/177	174/195	191/215	226/252	243/270
Nárůst povrchových teplot (°C)	st povrchových t + 18		+ 24	+ 26	+ 27
Tepelné ztráty (W/m²)	né ztráty 2) 1 595/1 917		2 179/2 630	2 877/3 459	3 248/3 903
Nárůst tepelných ztrát (%) + 20		+ 21	+ 21	+ 20	+ 20
Reakční směs	Standardní <u>atm.</u>	Vysokopecní plyn	Zemní plyn	Koksárenský plyn	Směs zemní plyn/H ₂

Tab.1 Přehled povrchových teplot a tepelných ztrát pro několik vybraných okrajových podmínek(20 °C/700 °C/800 °C/5 reakčních plynů, normální podm.)

Teploty v reaktoru (°C)	700/800°C	700/800°C	700/800°C	700/800°C	700/800°C
Povrchové teploty (°C)	115/135	132/155	151/176	191/218	210/238
Nárůst povrchových teplot (°C)	+ 18	+ 21 + 24		+ 26	+ 27
Tepelné ztráty (W/m²)	1 693/2 014	1 964/2 347	2 288/2 740	3 036/3 615	3 429/4 079
Nárůst tepelných ztrát (%) + 19		+ 20	+ 20	+ 19	+ 19
Reakční směs	Standardní <u>atm</u> .	Vysokopecní plyn	Zemní plyn	Koksárenský plyn	Směs zemní plyn/H ₂

 Tab. 2 Přehled povrchových teplot a tepelných ztrát pro několik vybraných okrajových podmínek

 (-40 °C/700 °C/800 °C/5 reakčních plynů, normální podm.)



ZÁVĚR

Předložená přednáška pojednává, podobně jako i ty dřívější, o izolování vyzdívek primárních hutních agregátů. Konstatuje, že se ruku v ruce s vývojem v oblasti tavicích technologií mění i priority v aplikacích pro žárovzdorné materiály, včetně izolačních. Příspěvek v tomto směru akcentuje nutnost věnovat se zejména vývoji aplikací v EOP a šachtových DRI/HBI reaktorech. Zmiňuje doposud dosažené portfolio znalostí o životnostech příslušných žárovzdorných vyzdívek a rovněž zdůrazňuje úrovně dosažených úspor energií. Reagovat na současné klimatické cíle a akcentovat pojmy jako "zelená metalurgie", snížení úrovně emisí odpadních plynů "GHG" apod., je nezbytné, pokud má být zajištěna dlouhodobá udržitelnosti celého odvětví výroby oceli a slévárenství v našem regionu. Není asi nutné uvádět, že úspěch v uvedené transformaci není možno dosáhnout nejen bez zapojení výrobců žárovzdorných a vysokoteplotních izolačních materiálů, ale i bez zainteresovaných subjektů v akademické, výzkumné, servisní a jinak navazující profesní základně.

LITERATURA

- [1] Vysokoteplotní izolace hutních agregátů v měnících se podmínkách současného průmyslu II: Přibyl M., Dr. Ing.,
 Šíma P., Ing., Promat, s.r.o., Tvardek P., Ing., Válek L., Dr. Ing., Liberty Ostrava, a.s., Jančar D., Ing., Ph.D., VŠB
 Technická Univerzita Ostrava, FMT, Sborník konference Hutní Keramika, 27.- 28. října 2022.
- [2] European Green Deal a cesty ve výrobě oceli: Pindor J., Sborník konference "Oceláři" 2023, 27.-28. dubna 2023.
- [3] Směry evropského hutnictví k "Zelené Oceli": Pindor J., Sborník konference "Oceláři" 2024, 25.-26. dubna 2024.
- [4] The future of Steelmaking How the European steel industry can achieve carbon neutrality.
- [5] Original source: Focus, Roland Berger, 06-2020
- [6] Hydrogen (H₂) based ironmaking.
- [7] Original source: World Steel Association, Fact sheet, 06-2022
- [8] H₂ Change: Refractories under Attack of Challenging Atmospheres during Transformation Process: Sperber J., Dünnes F.J., refractories Worldforum 15, September 2023.
- [9] Hydrogen Induced Attack of Al₂O₃ SiO₂ Refractories Application of SEM Techniques and Thermodynamics: Henn I., Sax A., Quirmbach P., refractories Worldforum 16, September 2024.



AKUMULACE TEPNÉ ENERGIE VE STAVEBNÍCH KONSTRUKCÍCH

RIGO David, VELIČKA Marek, BURDA Jiří, MACHŮ Mario

VŠB - Technická univerzita Ostrava, Ostrava, Česká Republika, EU, <u>david.rigo@vsb.cz</u>

Abstrakt

Cílem předkládaného příspěvku je výpočet tepelných ztrát prostupem tepla a akumulace tepelné energie do modelové obvodové vícevrstvé rovinné stěny pro tři základní materiálové varianty tepelně technického provedení a jejich kombinace s materiálem s fázovou změnou. Provedené výpočty můžou být v další fázi rozšířeny a využity při návrhu vhodné koncepce budovy z pohledu tepelně technických parametrů, návrhu zdroje tepla a otopné soustavy pro vytápění. Na základě optimální volby technických zařízení je také dále možné vyhodnotit investiční a provozní náklady na instalaci jednotlivých koncepcí vytápění. Vzhledem k současnému významnému celosvětovému zvyšování cen energií a rostoucím nákladům na provoz budov je předkládané téma velice aktuální.

Klíčová slova: Tepelné ztráty, akumulace tepla, materiál s fázovou změnou.

1. ÚVOD

Růst cen energií ve světě se staly v posledních letech podnětem k hledání možností energetických úspor v různých odvětvích spotřeby energie. Jedním z dominantních cílů, na něž se zaměřují programy EU je omezení spotřeby energie v provozu budov (vytápění a příprava teplé vody, klimatizace budov), které dnes v mnoha evropských zemích představují průměrně cca jednu třetinu celkové celostátní spotřeby. Již při projektování staveb je možné vytvořit předpoklady pro úsporný provoz budovy jednak vhodným řešením stavební části projektu, jednak návrhem úsporných systémů vytápění, vzduchotechniky a klimatizace. Cílem je tedy omezení tepelných ztrát na minimum. Ve stavebním řešení budovy se projevuje především tendence k podstatnému zvýšení tepelně izolační schopnosti obvodového pláště budovy. Z hlediska spotřeby energie na vytápění jsou nejvýhodnější budovy kompaktního tvaru. Zvláštní pozornost věnují energetické úsporné programy netěsnostem spár v obvodovém plášti budovy. Pečlivým provedením stavby a utěsněním oken je teoreticky možné snížit energii na vytápění o 20 až 30 %. Zvýšení těsnosti oken je relativně snadno proveditelné při rekonstrukcích stávajících budov a proto má prvořadý význam. Z hlediska tepelných ztrát, ale i v důsledku moderních metod výstavby a vyšších požadavků na komfort, se stále více prosazuje nucené větrání se zpětným získáváním tepla (ZZT). Vývoj vytápěcích systémů směřuje k vyšší účinnosti energetické přeměny. V tomto směru a v současné situaci na trhu s energiemi je velmi perspektivní vytápění budov tepelnými čerpadly [1, 2, 3].

2. TEPELNÉ ZTRÁTY BUDOV

Tepelné ztráty budov lze definovat jako tepelné toky, které se sdílí z vytápěné místnosti do chladnějšího vnějšího nebo vnitřního okolí (např. do sousední nevytápěné místnosti). Metoda výpočtu tepelných ztrát budov se volí podle účelu jejich aplikace. K předběžnému vyčíslení tepelných ztrát lze užít přibližný výpočet, ale např. pro realizační návrh zdroje tepla a vytápěcí soustavy nebo stanovení energetické náročnosti budovy se aplikuje algoritmus výpočtu deklarovaný ČSN EN 12931-1 [4]. Aktuálními se stávají výpočty vycházející ze simulačních metod sledující tepelné chování jednotlivých místností, popřípadě celé budovy s cílem predikce a ověření provozu reálných otopných systémů a stavu. Touto problematikou se zabývá celá řada autorů např. [5, 6, 7].

Z fyzikálního hlediska je celková tepelná ztráta budovy součtem tepelné ztráty prostupem stavebními konstrukcemi $P_{\rm p}$ (W) a tepelné ztráty větráním $P_{\rm v}$ (W). Tepelná ztráta prostupem se určí dle vztahu (1) jako součet tepelných toků prostupem jednotlivými konstrukcemi ohraničující místnost (budovu).

$$P_{\rm p} = k \cdot A \cdot (t_{\rm i} - t_{\rm e}) \qquad (W) \tag{1}$$

Kde P_p je tepelná ztráta prostupem jednotlivými konstrukcemi (W), *k* - součinitel prostupu tepla (W·m⁻²·K⁻¹), *A* - plocha konstrukce (m²), *t* - vnitřní výpočtová teplota (°C), *t* - venkovní oblastní výpočtová teplota (°C).

Součinitel prostupu tepla udává množství tepelného toku ve W, které se šíří z vnitřního prostředí do venkovního prostředí, přes plochu konstrukce 1 m² při teplotním spádu 1 K. Jinými slovy charakterizuje tepelně izolační schopnosti stavebních konstrukcí. Reciprokou hodnotou součinitele prostupu tepla je celkový tepelný odpor při přestupu tepla, pro který platí vztah (2).

$$R_{\rm T} = \frac{1}{k} = \frac{1}{R_{\rm si} + \Sigma R + R_{\rm se}} \qquad ({\rm m}^2 \cdot {\rm K} \cdot {\rm W}^{-1}) \tag{2}$$

Kde R_T je celkový odpor při přestupu tepla (m²·K·W⁻¹), R_{si} , R_{se} - vnitřní (vnější) odpor při přestupu tepla (m²·K·W⁻¹), ΣR - tepelný odpor n-vrstev (m²·K·W⁻¹). Pro horizontální směr tepelného toku se v tepelně technických výpočtech dosazují následující hodnoty: $R_{si} = 0.13 \text{ m}^2$ ·K·W⁻¹; $R_{se} = 0.04 \text{ m}^2$ ·K·W⁻¹.

Zvýšením tepelného odporu obálky budovy se snižují tepelné ztráty prostupem a zvyšuje se význam tepelných ztrát větráním. Z tohoto důvodu se nyní do větracích systémů instalují prvky pro zpětné získávání tepla (ZZT) z odpadního vzduchu [8].

3. AKUMULACE TEPELNÉ ENERGIE

Vedle přednostního snižování tepelných ztrát stavebních konstrukcí je akumulace tepelné energie jednou z cest snižování energetické náročnosti budov. Akumulace tepla umožňuje přenést energii v čase z období relativního přebytku do období relativního nedostatku (den - noc, léto - zima). Tepelná akumulace budovy vyjadřuje míru stavební konstrukce budovy pojmout nebo vydat teplo při nárůstu, resp. poklesu povrchové teploty stavební konstrukce.

V předkládaném příspěvku jsou pro modelové obvodové stěny ve výpočtech akumulace tepelné energie aplikovány dva základní fyzikální principy akumulace tepla. Jedná se za A) o akumulaci citelným teplem a za B) o akumulaci skupenským teplem. V prvním případě je tepelná energie akumulována pouze změnou teploty akumulační hmoty. Množství akumulovaného tepla závisí dle zjednodušené rovnice (3) na množství akumulační hmoty, jejím součiniteli měrné tepelné kapacity a na rozdílu povrchových teplot stavební konstrukce.

$$Q = m \cdot c \cdot (T_2 - T_1) \qquad (J) \tag{3}$$

Kde Q je množství akumulovaného tepla (J), *m* - hmotnost tepelně-akumulační konstrukce (kg), *c* - průměrný součinitel měrné tepelné kapacity mezi teplotami T_1 a T_2 (J·kg⁻¹·K⁻¹), T_1 , T_2 - počáteční a konečná teplota (K).

Ve druhém případě při akumulaci skupenského tepla je tepelná energie shromažďována prostřednictvím vratných změn stavu nebo skupenství akumulační látky. Přeměna pevná látka - kapalina je využívána nejčastěji, ačkoli byl zkoumán i přechod pevná látka - pevná látka. Akumulátory skupenského tepla také využívají určitý obsah citelného tepla v systému. Teplo potřebné pro tání obvykle převažuje, ale jisté množství tepla může být přidáno akumulací citelného tepla. Akumulátory skupenského tepla mají výhodu ve vyšší tepelné kapacitě, takže může být redukován objem a hmotnost akumulační hmoty. Používání materiálů s fázovou změnou pro akumulaci tepla je opožděno oproti akumulaci citelného tepla. Je to částečně způsobeno



tím, že systémy skupenských změn představují vyšší technologickou úroveň. Jako materiály s fázovou změnou pro přeměnu kapalina - pevná látka mohou být použity např. anorganické sloučeniny (hydráty solí s teplotou tání od 0 až do 150 °C), organické sloučeniny (parafíny) a další. Podrobněji se oblastí materiálu s fázovou změnou pro energeticky účinné stavebnictví zabývají např. autoři [9, 10].

V prezentovaném příspěvku byla pro výpočty akumulace skupenským teplem použita organická sloučenina s označením RT27 od firmy RUBITHER [11], jenž pro akumulaci tepla využívá procesy fázové změny mezi pevnou a kapalnou látkou. V levé části na **Obr. 1** je vidět struktura uvedeného materiálu.

Materiál RT27 byl podroben diferenční termická analýze (DTA) na zařízení TA Instruments STA 504. V pravé části na níže uvedeném **Obr. 1** lze vidět DTA signál během ohřevu a chlazení tohoto materiálu s navážkou 10.10 mg. Vzorek byl zahříván z teploty 20 °C na teplotu 48 °C s rychlostí ohřevu 1 K·min⁻¹ a posléze byl s totožnou rychlostí ochlazován. Během ohřevu materiálu (z teploty od 22 do 29 °C) byl zaznamenám endotermický děj a během chlazení (z teploty od 27 do 22 °C) děj exotermický. Zaznamenána plocha křivky této endotermické reakce během ohřevu je rovna ploše křivky exotermické reakce během ochlazovaní. Pro materiál RT27 plochy reakcí jsou úměrné transformačnímu teplu o hodnotě 51 000 J·kg⁻¹. Tepelné vlastnosti materiálu RT27 deklarované v materiálovém listu výrobce jsou: $c = 2000 \text{ J·kg}^{-1}$.K⁻¹ (jedná se pouze o citelné teplo) $\lambda = 0.20 \text{ W·m}^{-1}$.K⁻¹, $\rho = 880 \text{ kg·m}^{-3}$.



Obr. 1 Organická sloučenina s fázovou změnou RT27

4. VÝΡΟČΤΟVÁ ČÁST

Modelování tepelných ztrát prostupem a akumulace tepla do modelové obvodové stěny bylo řešeno pro tři základní materiálové varianty zdiva (Beton, Cihla plná pálená-CP, Ytong) v kombinaci bez izolace, s izolací na vnitřní straně zdiva a s izolací na vnější straně zdiva. Dále pak v kombinaci s vnitřní vápennou omítkou (VO) a směsi vápenné omítky s organickou sloučeninou s fázovou změnou RT27 (VO + RT27). Na vnější straně obvodové stěny se ve všech variantách uvažovalo s vápenocementovou omítkou (VCM). Níže z **Obr. 2** názorně vyplývají jednotlivé materiálové skladby výpočtu. Výsledky tepelných ztrát prostupem a akumulace tepla jsou vztaženy na 1 m² plochy modelové obvodové stěny.

Směs vápenné omítky s organickou sloučeninou RT27 se uvažovala v hmotnostním poměru 9:1. Tepelné vlastnosti vzniklé směsi byly stanoveny jako aritmetický průměr vápenné omítky a materiálu RT27.





Obr. 2 Materiálová skladba výpočtového modelu obvodové stěny

Tepelná izolace ve výpočtovém modelu je definovaná lehkou a tuhou organickou pěnou s označením Isover EPS 100. Ve všech variantách, kde byla součástí materiálové skladby tepelná izolace se uvažovalo s tloušťkou tepelné izolace d = 100 mm. Fyzikální parametry tepelné izolace dle materiálového listu výrobce jsou: $c = 1270 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\lambda = 0.037 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\rho = 25 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Tepelně technické vlastnosti jednotlivých materiálů ve výpočtovém modelu jsou přehledně uvedeny v Tab. 1.

Parametr	Jednotka	Beton	СР	Ytong	vo	VO + RT27	VCM
С	J⋅kg ⁻¹ ⋅K ⁻¹	1020	900	1000	840	1420	790
λ	W·m⁻¹·K⁻¹	1.23	0.84	0.13	0.88	0.54	0.99
ρ	kg∙m ⁻³	2100	1800	300	1600	1240	2000
d	mm	290	290	290	15	15	25

Tab. 1 Vstupní hodnoty výpočtu

4.1. Výsledky modelování tepelných ztrát prostupem tepla

Výsledky modelování tepelných ztrát prostupem tepla P_p (W) přes modelovou obvodovou stěnu o ploše 1 m² pro definované vstupní hodnoty a okrajové podmínky prezentují níže uvedený **Obr. 3 a Obr. 4.**



Obr. 3 Průběh tepelných ztrát prostupem tepla

Z **Obr. 3** jednoznačně vyplývá, že tepelná ztráta prostupem pro vícevrstvou rovinnou stěnu je nepřímo úměrná celkovému tepelnému odporu R_T (m²·K·W⁻¹) materiálové skladby stěny. Celkový tepelný opor tedy charakterizuje izolační schopnost dané materiálové skladby. Na celkové hodnotě tepelného odporu má významný vliv tloušťka (m) a součinitel tepelné vodivosti (W·m⁻¹·K⁻¹) jednotlivých vrstev materiálové skladby modelové obvodové stěny.



V pravé části **Obr. 3** je uveden průběh tepelných ztrát prostupem přes modelovou stěnu v závislosti na teplotě venkovního vzduchu. Z grafického vyjádření vyplývá, že dalším fyzikálním parametrem, který významně ovlivňuje celkovou hodnotu tepelné ztráty je teplota, respektive rozdíl teplot mezi vnitřním a venkovním vzduchem. Ve výpočtovém modelu se teplota vnitřního vzduchu uvažovala $t_i = 20$ °C.



Obr. 4 Podíl tepelných ztrát prostupem

Jak plyne z výše uvedeného **Obr. 4**, tak oproti stavu bez izolace se u zdiva z betonu zvýší tepelný odpor 7.1 krát, u zdiva z CP 5.9 krát a u Ytongu 2.1 krát. Umístění tepelné izolace v materiálové skladbě obvodové stěny (vnější vs. vnitřní) nemá žádný vliv na celkovou hodnotu tepelného odporu stěny, tepelné odpory se rovnají. Vliv materiálu RT27 nemá významný vliv na snížení tepelných ztrát prostupem.

4.2. Výsledky modelování akumulace tepelné energie

Na **Obr. 5**. jsou prezentovány výsledky modelování akumulace tepelné energie do modelové obvodové stěny o ploše $A = 1 \text{ m}^2$ pro uvedené kombinace variant a definované okrajové podmínky. Ve variantě s vnitřní vápennou omítkou (VO) byla celková akumulace tepla stanovena jako součet akumulací citelným teplem jednotlivých vrstev materiálové skladby zdiva podle výše uvedené rovnice (3).



Obr. 5 Celková akumulace tepla v modelové stěně

Ve variantě se směsi vnitřní vápenné omítky a organické sloučeniny RT27 (VO + RT27) je celková hodnota akumulace tepla této materiálové vrstvy navýšena o měrné transformační teplo složky RT27. Měrné transformační teplo materiálu RT27 odpovídá dle laboratorního měření hodnotě 51 000 J·kg⁻¹. Směs vápenné omítky v kombinaci s materiálem RT27 se ve výpočtu uvažovala v hmotnostním poměru 9:1. Výpočet celkové hodnoty akumulace tepla vrstvy vnitřní omítky, ve které byla uvažována fázová změna materiálu RT27 je popsána vztahem (4).



$$Q = \{m \cdot c \cdot (T_2 - T_1)\}_{QC} + \{0.1 \cdot m \cdot q_T\}_{QT} \qquad (J)$$

Kde *Q* je celkové množství akumulovaného tepla (J), index QC - citelné teplo (J), index QT - transformační teplo (J), *m* - hmotnost tepelně-akumulační hmoty (kg), *c* - průměrný součinitel měrné tepelné kapacity (J·kg⁻¹·K⁻¹), *T*₁, *T*₂ - počáteční a konečná teplota (K), *q*_T - měrné transformační teplo materiálu RT27 stanovené laboratorním měřením (J·kg⁻¹).

Z předloženého **Obr. 5** vyplývá: A) Celková hodnota akumulace tepla do modelové obvodové stěny přímo úměrně souvisí s hustotou (kg·m⁻³) daného materiálu ve skladbě. Z výsledků je zřejmé, že nejvyšší akumulační schopnost vykazuje beton. B) Umístění tepelné izolace (vnitřní vs. vnější) v materiálové skladbě obvodové stěny má oproti tepelným ztrátám prostupem rozhodující vliv na celkové hodnotě akumulace tepla. Toto úzce souvisí s teplotním rozložení v materiálu na rozhraní jednotlivých vrstev materiálové skladby stěny jak je patrné níže z uvedeného **Obr. 6**. Vyšší teplotní rozložení v materiálu následně souvisí s vyššími hodnotami dosažené akumulace.



Obr. 6 Rozložení povrchových teplot v modelové stěně

Vliv akumulace tepelné energie ve vnitřní omítce modelové obvodové stěny prezentují sloupcové grafy na **Obr. 7**. Z dosažených výsledků lze vidět významné navýšení akumulační schopnosti vnitřní omítky při uvažování vápenné omítky v kombinaci s materiálem RT27 oproti výpočtům pouze s VO. U modelové stěny bez izolace se zvýšení akumulační schopnosti pohybuje v rozmezí od 1.6 do 1.8 násobku. U stěn, kde je v materiálové skladbě vložena tepelná izolace dochází ke zvýšení akumulační schopnosti 1.6 krát.



Obr. 7 Akumulace tepla ve vnitřní omítce modelové stěny



ZÁVĚR

Předložený příspěvek se zabýval teoretickými výpočty tepelných ztrát prostupem a akumulací tepelné energie do modelové obvodové stěny pro tři základní běžné materiálové varianty (Beton, CP, Ytong) tepelně technického provedení a jejich kombinace s materiálem s fázovou změnou (RT27). Z výsledků modelování plynou následující závěry: A) Tepelná ztráta prostupem je nepřímo úměrná celkovému tepelnému odporu vícevrstvé rovinné stěny, respektive přímo úměrná součiniteli prostupu tepla. B) Nejnižší tepelné ztráty byly vypočítané u zdiva z Ytongu (materiál s nejnižším součinitelem tepelné vodivosti). Umístění tepelné izolace v materiálové skladbě modelové stěny nemá žádný vliv na celkovou hodnotu tepelného odporu, respektive tepelné ztráty prostupem. C) Celková hodnota akumulace tepelné energie zdiva přímo úměrně souvisí s hustotou daného materiálu. Pozice (vnitřní vs. vnější) tepelné izolace v materiálové skladbě mátoriálu. Pozice (vnitřní vs. vnější) tepelné izolace v materiálové skladbě mátoriálu. Pozice (vnitřní vs. vnější) tepelné izolace v materiálové skladbě mátoroti tepelným ztrátám prostupem rozhodující vliv na celkovou hodnotu akumulace tepla ve zdivu. D) Kombinace vápenné omítky s materiálem RT27 v materiálové skladbě dosahuje oproti výpočtům pouze s vápennou omítkou u všech variant vyšší akumulační schopnosti (zvýšení o 1.6 až 1.8 násobek). Procentuelně nejvyšších hodnot akumulace tepla je dosaženo u zdiva z Ytongu a v kombinaci s tepelnou izolací na vnitřní straně zdiva. E) Výše dva uvedené body úzce souvisí s teplotním rozložení v materiálu na rozhraní jednotlivých vrstev materiálové skladby modelové stěny a nízkou hodnotou součinitele tepelné vodivosti Ytongu.

PODĚKOVÁNÍ

This paper was created as part of the project No. CZ.02.01.01/00/22_008/0004631 Materials and technologies for sustainable development within the Jan Amos Komensky Operational Program financed by the European Union and from the state budget of the Czech Republic and was supported under Project No. SP2024/025 - Advanced materials and technologies for decarbonization.

LITERATURA

- [1] ECONOMIDOU, M., et al. Review of 50 years of EU energy efficiency policies for buildings. *Energy and Buildings*. 2020, 225(110322), 1-20. ISSN 0378-7788.
- [2] BRUNO, R., et al. On the assessment of the heat transfer coefficients on building components: A comparison between modeled and experimental data. *Building and Environment*. 2022, 216(108995).
- [3] LU, Z., et al. Operating cost comparison of state-of-the-art heat pumps in residential buildings across the united states. *Energy and Buildings*. 2022, 277(112553).
- [4] ČSN EN 12831-1. *Energetická náročnost budov Výpočet tepelného výkonu*. Praha: Česká agentura pro standardizaci, 2018.
- [5] SIMONA, P., et al. A web application for analysis of heat transfer through building walls and calculation of optimal insulation thickness. *Energy Reports*. 2020, 6(6), 343-353. ISSN 2352-4847.
- [6] BAASCH, G., et al. Identifying whole-building heat loss coefficient from heterogeneous sensor data: An empirical survey of gray and black box pproaches. *Energy and Buildings*. 2021, 241(110889). ISSN 0378-7788.
- [7] RIGO, D., VELIČKA, M. Modelling the Heat Loss of a Building. Acta Mechanica Slovaca. 2022, 26(1), 6-10. ISSN 1335-2393.
- [8] PICALLO-PEREZ, A. et al. Ventilation of buildings with heat recovery systems: thorough energy and exergy analysis for indoor thermal wellness. *Journal of Building Engineering*. 2021, 39(102255).
- [9] REDDY, V. J., et al. Advancements in phase change materials for energy-efficient building construction: A comprehensive review. *Journal of Energy Storage*. 2024, 81(110494), ISSN 2352-152X.
- [10] HE, Yan, et al. New structure for better thermal resistance of building with phase change material: Response to milder thermal change than common walls. *Case Studies in Thermal Engineering*. 2024, 62(105189), ISSN 2214-157X.
- [11] https://www.rubitherm.eu/en/



NETRADIČNÍ MULITOVÉ IZOLAČNÍ MATERIÁLY STABILIZOVANÉ STRONCIUM ALUMINÁTEM

SEDLAČÍK Martin, BARTONÍČKOVÁ Eva, PTÁČEK Petr, NOVOTNÝ Radoslav, MÁSILKO Jiří

Fakulta chemická Vysoké učení technické

Abstrakt

Výzkum struktury, chování a vlastností kaolinitových pěn je silně motivován průmyslovými požadavky na aplikace při vysokých teplotách. Slinuté kaolinitové pěny stabilizované stronciumaluminátem představují vhodného kandidáta pro průmyslové žáruvzdorné aplikace při zvýšených teplotách. Příprava těchto materiálů je založena na napěnění kaolinitové suspenze a stabilizaci pěnové struktury pomocí stroncium aluminátového cementu. Vlhké pěnové prekurzory byly sušeny a následně tepelně zpracovány při teplotě 1250 °C. Chování při vysokých teplotách a objemové vlastnosti vysušených a slinutých pěn byly studovány pomocí rentgenové difrakční analýzy při vysokých teplotách, termické analýzy a skenovací elektronové mikroskopie. Byly určeny mechanické vlastnosti a tepelná vodivost slinutých keramických pěn. Touto metodou lze připravit pěny s tloušťkou stěn bublin v nanometrovém měřítku, přičemž tloušťka stěn je podstatně menší než medián velikosti částic původního kaolinitu.

Klíčová slova: Mulit, izolační materiály, kaolinit



HYDRATÁCIA MAGNÉZIE V SÓL-GÉL BÁZICKÝCH ŽIAROBETÓNOCH

SUČIK Gabriel, BAKAJSOVÁ Radka, PLEŠINGEROVÁ Beatrice, VADÁSZ Pavol

Fakulta materiálov metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach, Košice, Slovensko, EU <u>gabriel.sucik@tuke.sk</u>

Abstrakt

Príspevok stručne popisuje problematiku hydratácie MgO všeobecne a jej vplyv na rýchlosť tuhnutia bázických žiarobetónov viazaných MA-sól-gél väzbou. Pre testy reaktivity boli vybrané tri typy magnézie: TS - mŕtvo pálený slinok, NED - slinutá magnézia zo soľanky a FM - tavená magnézia. Testovali sa frakcie < 80 μm, 80 - 125 μm a FM 125 - 200 μm pri teplote 25 a 50 °C. Sledovala sa časová zmena pH v závislosti na type magnézie, frakcii a teplote. Pri teplote 25 °C mala najväčšiu počiatočnú rýchlosť $\Delta pH/s = 0.17$ magnézia TS frakcie < 80 μm po 20 sekundách. Magnézie NED a FM v takom krátkom čase pH významne neovplyvnili. Magnézie boli použité pre prípravu vzoriek zmesí s prídavkom Al₂(SO₄)₃·18H₂O, resp. Al(NO₃)₃·9H₂O a MgSO₄·7H₂O ako gélotvorných prísad (GP). Rýchlosť tuhnutia sa stanovovala penetračným Vicat testom. Spracovateľnosť a roztekavosť normalizovanými testami. Pilotné testy rýchlosti tuhnutia zmesí jednotlivých magnézií v kombinácií s GP ukázali na rozdiely v reológii korelujúce s ich reaktivitou a vylúčili magnéziu TS z ďalších testov. Pre ďalšie testy boli použité magnézie NED a FM s nižšou reaktivitou, no aj napriek tomu, boli rýchlosti tuhnutia bez ohľadu na typ GP vysoké (do 3 min.). Z toho dôvodu sa pri príprave žiarobetónových zmesí štandardného granulometrického zloženia postupne nahrádzali jemnozrnné frakcie inertným materiálom MA-spinelom, pričom už náhrada frakcií < 125 μm predĺžila dobu tuhnutia na 10 min. a náhrada frakcií < 500 μm na 20 minút. Ukázalo sa, že použitie magnézie TS v hrubých frakciách > 500 μm neovplyvní rýchlosť tuhnutia. Vzorky telies z optimalizovanej bázickej zmesi boli testované na koróznu odolnosť a porovnané s korundovým žiarobetónom.

Kľúčové slová: Magnézia, korund, oxid kremičitý, MA-spinel, hydratácia, sól-gél, penetrácia, korózia, pórovitosť

1. ÚVOD

Nárast popularity netvarovaných žiaruvzdorných materiálov/hmôt motivuje k sústavnému štúdiu a vývoju nielen hlinito-kremičitých žiarobetónov ale aj k zvyšovaniu podielu bázickej zložky MA-spinelu s cieľom nahradiť Al₂O₃ a SiO₂ za MgO. Zásadnou prekážkou v náraste výroby a aplikácii bázických MgO žiarobetónov v porovnaní s hlinito-kremičitými žiarobetónmi je hydratácia magnézie v matrixe v procese prípravy žiarobetónovej zmesi. Tá je spájaná hlavne s 2.5 - násobným nárastom objemu vznikajúceho brucitu, ktorý primárne vyplní póry a ak počiatočná pórovitosť neabsorbuje jeho objem, dôjde k porušeniu tuhnúceho monolitu [1]. Podľa práce [2] môže porušenie vyvolať už 0.5 % Mg(OH)₂ vznikajúceho pri tuhnutí. Pri sól-gél väzbových systémoch hrá kľúčovú úlohu nastavenie pH sústavy. Ak sa jedná o pH - inertné materiály: Al₂O₃, SiO₂, MgO·Al₂O₃ a iné, kontrola tvorby gélu prostredníctvom nastavenia pH je jednoduchšia, viac priestoru je aj pre nastavenie reologických vlastností, doby spracovateľnosti, tixotropných vlastností a pod. U žiarobetónov so sól - gél väzbou sa stretáva viacero faktorov, ktoré sa navzájom ovplyvňujú v tých najnevhodnejších konšteláciách, a tak napriek veľkému množstvu hodnotných článkov citovaných v peknej knižnej publikácii o tejto problematike [1], je stále veľký priestor pre pokračujúce bádanie.

2. TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Proces hydratácie MgO - mechanizmus a chemizmus

Na základe meraní iónovej vodivosti a oscilačnej reometrie vodnej suspenzie MgO v práci [3] hydratácia MgO prebieha v dvoch krokoch [5], [6], [7], ktoré sú popísané iónovými rovnicami (1 - 4). V prvom kroku dochádza

Hutní HK keramika

k protonácii MgO na povrchu tuhej častice rov.(1) a následne sú povrchovými iónmi Mg(OH)⁺ elektrostatickými silami zachytávané hydroxylové ióny z vody podľa rov. (2).

$$MgO_{(s)} + H_2O_{(l)} \to Mg(OH)^+_{(surf.)} + OH^-_{(aq.)}$$
 (1)

$$Mg(OH)^+_{(surf.)} + OH^-_{(aq.)} \rightarrow [Mg(OH)^+ \cdot OH^-]_{(surf.)}$$
⁽²⁾

V druhom kroku dochádza k rozpúšťaniu hydratovanej vrstvy do vodného prostredia vyjadreného rov. (3) a následnej precipitácii brucitu podľa rov. (4).

$$[Mg(OH)^{+} \cdot OH^{-}]_{(surf.)} \to Mg^{2+}_{(aq.)} + OH^{-}_{(aq.)}$$
(3)

$$Mg^{2+}_{(aq.)} + 20H^{-}_{(aq.)} \to Mg(0H)^{\square}_{2(s)}$$
(4)

Hodnotenie rýchlosti procesov rozpúšťania а precipitácie popísané v práci [7] pri teplotách v rozmedzí cca 10 až 80 °C možno vykonať meraním iónovej vodivosti v čase ako funkcie koncentrácie disociovaných iónov [8], alebo tiež meraním pH miešanej suspenzie v čase [9]. Pokles vodivosti je spojený s precipitáciou Mg(OH)₂ a úbytkom iónov vo vodnom prostredí. Výsledky meraní sú na Obr. 1. Pri vyšších teplotách sú výsledky meraní ovplyvnené tým, že v dôsledku zvýšenej rýchlosti precipitácie a tvorby brucitovej pasty je pohyblivosť iónov znížená a uplatňuje sa skôr mechanizmus heterogénna precipitácie.

Univerzálnejšou metódou sa javí oscilačná metóda, kedy sa suspenzia so zložením 77 % MgO a 23 % H₂O testovala oscilačným lopatkovým viskozimetrom pri frekvenciách nad 1 Hz a modulom akumulácie G´>1 Pa. Výsledky získané z testov na posúdenie tuhnutia suspenzií touto metódou spôsobeného precipitáciou Mg(OH)₂ na povrchu častíc sú znázornené na **Obr. 2** a ukazujú, že za rovnaký reakčný čas obsah hydroxidu so zvyšujúcou sa teplotou rástol, čo naznačuje teplotnú závislosť rýchlosti precipitácie. Vytvorenie hydratovanej vrstvy brzdí pohyblivosť častíc v suspenzii a zvyšuje interakciu medzi nimi. V dôsledku toho sa suspenzia





stáva pružnejšou v porovnaní s pôvodným stavom a zvyšuje sa G´. Zvýšenie teploty spôsobilo, že čas nárastu G´ skrátil a zároveň dosiahol maximum. Merania pri teplotách >80 °C sú ovplyvnené zvýšeným odparovaním vody, čo môže výsledky skresliť. Na druhej strane, pri vyšších teplotách je proces hydratácie MgO prakticky riadený len rýchlosťou precipitácie Mg(OH)₂ na časticiach magnézie [8].





Obr. 2 Časová zmena akumulačného modulu suspenzie MgO(s) -H2O(l) v závislosti na teplote [8].

Podľa vyššie uvedených poznatkov publikovaných v mnohých prácach citovaných a zhrnutých v rozsiahlej publikácii [1] možno uviesť niekoľko ciest eliminácie, alebo aspoň redukcie problému hydratácie MgO v bázických žiarobetónoch:

- Prídavok hydratačných inhibítorov na báze karboxylových kyselín potláčajúcich precipitačné procesy
 [3], [4],
- 2) zvyšovanie mechanickej pevnosti prostredníctvom vhodného spojivového systému,
- 3) nastavenie granulometrického zloženia mikromatrixu tak, aby pórovitosť dokázala absorbovať objem vznikajúceho brucitu,
- 4) riadenie morfológie brucitového precipitátu tak, aby efektívne vyplnil póry vo vznikajúcom monolite,
- 5) výber vhodného typu magnézie s ohľadom na reaktivitu a čistotu,

2.2 Vplyv typu magnézie

Reaktivita magnézie je závislá okrem teploty aj na jej chemickom, ale hlavne mineralogickom zložení, veľkosti vyvinutých zŕn v mikroštruktúre, ale aj od frakcie a špecifického povrchu. Hydratácia MgO v mikromatrixe žiarobetónovej zmesi spôsobuje nárast pH, čo v prípade sól-gél systémov s pH \leq 1 je kľúčovým parametrom pre iniciáciu gelácie, ktorá začína pri pH > 3.5.

3. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Výber vhodného typu magnézie

Pre testy reaktivity boli vybrané tri typy magnézie: TS - mŕtvo pálený slinok, NED - slinutá magnézia zo soľanky a FM - tavená magnézia. Chemické zloženie magnézií TS, NED a FM je uvedené v **Tab. 1**. Z hrubých frakcií magnézií 3-6 mm, resp. 1-3 mm, boli pripravené drvením a rozsitovaním jemnozrnné frakcie: < 80 μ m, 80 - 125 μ m a 125 - 200 μ m, 0.5 - 1 mm. Reaktivita troch magnézii (TS, NED a FM) sa testovala meraním zmeny pH suspenzie v miešanom vsádzkovom dvojplášťovom reaktore po pridaní 50 mg magnézií (80 μ m, 80 - 125 μ m, 125 - 200 μ m) do 50 ml destilovanej vody s teplotou 25 a 50 °C. Frakcie magnézií boli pred testom žíhané pri teplote 900 °C/60 min. Časová závislosť pH bola zaznamenaná pH-statom SI Analytics TA 20 plus do ustálenia hodnoty pH. Reaktor bol temperovaný termostatom Julabo F12. Suspenzia bola miešaná magnetickou miešačkou 600 ot. min⁻¹.



	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃			
l yp magnézie	[hm %]							
TS	88.8	88.8 - 2.8 0.		0.5	7.5			
NED	98.49	0.09	0.68	0.07	0.56			
FM	95.7	0.7 - 1	3.5 - 5	4.8 - 7	0.6 - 0.7			

Tab. 1 Chemické zloženie vybraných typov magnézie

Zmeny pH vyvolané pridaním jednotlivých typov a frakcií magnézií do destilovanej vody s pH = 6 - 6.5 pri teplote 20 a 50 °C sú zobrazené na **Obr. 3** a **Obr. 4**. Údaje mapujúce zmenu pH v časových intervaloch 20 s, 3 min a 10 min. sú uvedené v **Tab. 2**. Z hodnoty súčinu rozpustnosti brucitu (pK_S =11.25) vyplýva, že pH nasýteného roztoku pri teplote 25 °C bude konvergovať k hodnote pH ≈10.4. Zmena súčinu rozpustnosti K_S s teplotou je malá. Prídavok magnézií frakcií <80 μ m rýchlo zvýši pH na hodnotu 9, ktorá následne pomaly konverguje k pH ≈ 9.5 až 10. Pri teplote 25 °C mala najväčšiu počiatočnú rýchlosť Δ pH/s = 0.17 magnézia TS frakcie < 80 mm po 20 sekundách. Magnézie NED a FM v takom krátkom čase pH významne neovplyvnili.



			Teplota/čas								
Magnézia	Frakcie		25 °C		50 °C						
-		20 s	3 min	10 min	20 s	3 min	10 min				
TS	<80 μm	9.4	9.9	10	8.8	9.2	9.3				
	<80 μm	6.2	9.4	9.5	9.2	9.8	9.9				
NED	80-125 μm	6.5	8.5	8.9	8.3	9.1	9.3				
	125-200 μm	-	-	-	8.4	9.2	9.3				
	<80 μm	6.3	9.1	9.4	8.6	9.2	9.3				
FM	80-125 μm	5.9	8.2	8.8	7.8	8.7	8.8				
	125-200 μm	6.2	7.4	8.4	7	8.1	8.5				

Tab. 2: Zmena pH suspenzie MgO v závislosti na čase

3.2 Príprava sól-gél roztokov

Základné nasýtené roztoky boli pripravené rozpustením hydrátov síranov a dusičnanov v destilovanej vode. Zmiešaním základných dusičnanových a síranových Al³⁺ a Mg²⁺ roztokov uvedených v práci [9] sa pripravili zmesové roztoky s mólovým pomerom Al³⁺: Mg²⁺= 2 : 1. Stabilita roztokov sa kontrolovala meraním pH počas 24 hodín pri teplote 22 °C. Počiatočné pH roztokov dusičnanov a síranov Al³⁺ sa pohybovali v rozmedzí pH = 1-2 a roztoky Mg²⁺ mali pH = 4 - 5. Z týchto východiskových roztokov boli pripravené zmesné roztoky tak, aby mólový pomer Al³⁺: Mg²⁺ bol v pomere 2 : 1. Výsledné pH zmiešaného roztoku sa upravovalo na hodnotu pH \approx 1 okyslením koncentrovanou H₂SO₄. Pred aplikáciou sól-gél roztokov do žiarobetónových zmesí boli tieto roztoky v kombináciách s vybranými magnéziami testované na rýchlosť tuhnutia penetračným testom. Vzhľadom na techniku testovania, boli použité frakcie < 500 µm. Vzhľadom na takmer nekontrolovateľnú rýchlosť gelácie v prítomnosti magnézie TS v jemných frakciách <500 µm bola táto z ďalších testov vylúčená. Ani menej reaktívne magnézie NED a FM nebolo možné ponechať v týchto frakciách, pretože doby tuhnutia boli krátke (< 10 min.). Zámenou/nahradením magnézie v týchto frakciách za MA-spinel posunulo časy tuhnutia >20 min., čo bolo akceptované, ako vyhovujúce. Detailnejší popis a výsledky testov sú uvedené v práci [9].

3.3 Pórovitosť vzoriek sól-gél magnéziových žiarobetónov

Regulácia rýchlosti tuhnutia týchto žiarobetónov zámenou "reaktívnej" magnézie za "inertný" MA-spinel prináša v celku uspokojivé výsledky, ak berieme do úvahy ďalšie možnosti potlačenia rýchlosti hydratácie MgO a predĺženia času spracovateľnosti. Na druhej strane však zhoršuje podmienky spekania, zhoršuje mechanické vlastnosti a znižuje hutnosť. Korózne testy vopred vypálených vzoriek s alkalickými taveninami ukázali, že vďaka otvorenej pórovitosti a nízkej afinite MgO k alkalickým taveninám bolo nemožné korózne testy vyhodnotiť metódami bežne používanými pri hlinito-kremičitých žiarobetónoch. Porovnanie rezov vzoriek korundového a magnéziového žiarobetónu po koróznom teste je na **Obr. 5**. Zatiaľ, čo materiál korundového žiarobetónu na **Obr. 5**a reagoval s taveninou a korózne rozhranie je jednoznačne viditeľné, magnéziový žiarobetón na **Obr. 5**b absorboval taveninu do pórov, pričom kapilárnymi silami vzlínala k povrchu.







Obr. 5 Vzorky žiarobetónov viazaných sól-gél väzbou po koróznom teste popolom zo spaľovania biomasy: a) korundový b) magnéziový so MA-spinelovým matrixom (1450 °C/5 hod.)



Otvorená pórovitosť vzoriek žiarobetónov bola meraná metódou kapilárnej depresie Hg na porozimetri Quantachrome PoreMaster 33. Grafické výstupy analýzy sú pre porovnanie na **Obr. 6**. Merania potvrdili v porovnaní s korundovým žiarobetónom vyššiu otvorenú pórovitosť (25 %). Vzorka korundového žiarobetónu mala úzko distribuované póry prevažne v rozsahu 3 - 10 µm, zatiaľ čo magnéziový žiarobetón obsahoval skupinu pórov od 0.2 do 4 µm a skupinu pórov od 4 do 40 µm.



Obr. 6 Veľkosť a distribúcia otvorených pórov v žiarobetónoch: a) korundový, $\pi_a = 15$ %, b) magnéziový, $\pi_a = 25$ %

3.4 Pevnosť vzoriek sól-gél magnéziových žiarobetónov

Pre testy pevnosti vzoriek korundových a magnéziových žiarobetónov v trojbodovom ohybe a tlaku za studena po vysušení pri 110 °C/24 hod. a výpale na 1450 °C/5 hod. boli odliate hranoly s rozmermi 40×40×200 mm. Vyššie uvedené testy a merania magnéziových žiarobetónov dávali tušiť, že mechanické vlastnosti MgO žiarobetónov budú horšie, ako korundových. Už spomínaný problém slabej keramickej väzby v matrixe magnéziových žiarobetónov sa odrazil v poklese pevnosti po výpale ako trojbodovom ohybe, tak aj tlaku, a to nielen u laboratórne pripravených (vzorky S), ale aj u komerčných žiarobetónov (vzorka SpSp). U korundových žiarobetónov (vzorka K80) tento jav nebol pozorovaný. Vzorky S boli viazané sól-gél spojivom Al-Mg, vzorka SpSp a K80 používali komerční sól-gél zložky podľa typu žiarobetónu. Výsledky testov mechanických pevností sú zhrnuté v **Tab. 3**.

Vzorky S-G ŽB	S3	S4	SpSp	K80
	Pevnosť v 3b oh	ybe [MPa]		
Po vysušení 110 °C/24 hod.	1.65±0.20	1.80±0.25	1.81±0.22	1.98±0.03
Po výpale 1450°C/5 hod.	1.39±0.17	1.39±0.05	1.19±0.09	6.17±0.36
	Pevnosť v tlak	ku [MPa]		
Po vysušení 110 °C/24 hod.	10.4±2.2	9.17±0.60	18.27±0.67	16.55±2.7
Po výpale 1450°C/5 hod.	6.52±0.13	10.3±0.80	6.1±0.30	76.17±4

Tab.	3 Mechanické	pevnosti	magnéziovy	ých a	korundového	žiarobetónu
Tub.		pernoou	magneziov	yon a	Refutice veries	Ziurobotoriu

4. ZÁVER

Cesta vývoja MgO žiarobetónov zďaleka nekončí a oplýva množstvom "prírodných" prekážok v podobe chemických a fyzikálnych zákonitostí. Vďaka komunite vedcov a výskumníkov v odbore žiaruvzdornej keramiky, a tiež jej výrobcov a používateľov majú bázické horečnaté materiály/žiarobetóny veľký potenciál zaujať rovnocenné, ak nie významnejšie miesto medzi netvarovanými žiaruvzdornými materiálmi.



POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla s podporou Vedeckej grantovej agentúry MŠVVaM SR a SAV v rámci projektov VEGA 1/0060/22 a VEGA 1/0503/23.

LITERATURA

- [1] DA LUZ, P., A., BRAULIO, M., A., L., PANDOLFELLI, V., C. Refractory Castable Engineering, F.I.R.E., Göller Verlag GmbH, 2015, Baden-Baden, Germany, EU. ISBN 978-3-87264-004
- [2] STAROŇ, J., TOMŠŮ, F. Žiaruvzdorné materiály: výroba, vlastnosti a použitie. 2. vyd. SLOVMAG, a.s., Lubeník, SMZ, a.s., Jelšava, KERAMIKA, a.s., Košice. B. Bystrica: Radovan Mlynárik - Media, 2000. 445 s.
- [3] AMARAL, L.,F., OLIVEIRA, I., R., BONADIA, P., SALAMÃO, R., PANDOLFELLI, V., C. Chelants to inhibit magnesia (MgO) hydration. Ceramic International, 37 (2011) 1537-1542.
- [4] SALAMÃO, R., PANDOLFELLI, V., C. Citric acid as anti-hydration additive for magnesia containing refractory castables. Ceramic International, 37 (2011) 1839-1842.
- [5] FRUHWIRTH, O., HERZOG, G., W., HOLLERER, I., RACHETTI, A. Dissolution and hydration kinetics of MgO. Surface Technol., 24 (3) (1985) 301-317.
- [6] FILIPPOU, D., KATIFORIS, N., PAPASSIOPI, N., ADAM,K. On the kinetics of magnesia hydration in magnesium acetate solution. J. Chem. Technol. Biotechnol., 74 (1999) 322-328
- [7] BIRCHAL, V., S., ROCHA, S.,D.,F., MANSUR, M., B., CIMINELLI, V., S., T. A simplified mechanistic analysis of the hydration of MgO. Can, J. Chem. Eng., 79 (2001) 507 511.
- [8] AMARAL, L.,F., OLIVEIRA, I.,R., SALOMA[~]O, R., FROLLINI, E., PANDOLFELLI, V.,C. Temperature and common-ion effect on magnesium oxide (MgO) hydration. Ceramics International 36 (2010) 1047-1054.
- [9] BAKAJSOVÁ, R. Vývoj spojivového systému bázických NCC žiarobetónov pre zariadenia s intenzifikovaným spaľovaním biomasy. Dizertačná práca. Košice, 2024. FMMR TUKE.



AKUMULACE TEPELNÉ ENERGIE

NIKEL Radek^{1,2}, VLČEK Jozef¹, RACLAVSKÝ Milan³, VÍŠEK Jindřich⁴, CHRENKO Marek⁴

¹MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o., Ostrava, Česká Republika, jozef.vlcek@mmvyzkum.cz
²VŠB - Technická univerzita Ostrava, Česká Republika, <u>radek.nikel@vsb.cz</u>
³ECOFER s.r.o., Česká republika, <u>milan.raclavsky@ecofer.cz</u>
⁴TECHNOSVAR a.s., Česká republika, <u>visek@technosvar.com</u>, <u>chrenko@technosvar.com</u>

Abstrakt

Příspěvek analyzuje možnosti ukládání elektrické energie prostřednictvím její přeměny na tepelnou energii s vysokým potenciálem její zpětné transformace, a to opět na energii elektrickou. Je popsáno využití keramických materiálů pro akumulaci tepla v zařízeních označovaných jako tepelné baterie. Článek se zaměřuje na technické problémy spojené s návrhem vysokopotenciálních tepelných baterií, včetně volby vhodných materiálů, termomechanických vlastností a způsobů přeměny akumulovaného tepla zpět na elektřinu. Dále článek zmiňuje výzvy, které představuje vysoká investiční náročnost těchto zařízení, a zdůrazňuje nutnost dalšího výzkumu v oblasti akumulace tepla.

Klíčová slova: Akumulace tepla, vysokopotenciální tepelná baterie, keramické materiály, obnovitelné zdroje energie, přeměna elektřiny na teplo.

ÚVOD

V posledních letech můžeme sledovat rychlý rozvoj výroby elektřiny z obnovitelných zdrojů energie (OZE). V České republice se obnovitelná energie získává zejména z fotovoltaických elektráren (FVE) a v menší míře z elektráren větrných (VTE). **Tab. 1** uvádí přehled instalovaného výkonu fotovoltaických a větrných elektráren provozovaných v ČR a výhled rozvoje uvedených zdrojů v budoucích letech. Již při současné kapacitě instalovaného výkonu se setkáváme se stavy, kdy výroba elektrické energie překračuje její spotřebu. V budoucnu budou tyto situace s ohledem na strmý očekávaný nárůst výroby energie z obnovitelných zdrojů daleko častější.

	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2030*	2040*
VTE (MW)	267,7	276,6	280,5	290	290	331	401	381	437	742	1141
FVE (MW)	2066,7	2043,5	2045,5	2097	2097	2117	2131,5	2260	2679	8133	10005

Tab. 1 Instalovaná kapacita vybraných obnovitelných zdrojů elektrické energie v České republice [1, 2]

AKUMULACE TEPELNÉ ENERGIE

Výkon FVE a VTE má obtížně předvídatelný charakter nejen během roku, ale i během jednotlivých dní. Proměnlivost výrobnosti FTV lze demonstrovat na konkrétních parametrech výrobnosti malé fotovoltaické elektrárny (instalovaný výkon 6,65 kWp, jižní orientace, ČR), **Obr. 1**.





Obr. 1 Denní výkon FVE (6,65 kWp)

Závislost na vnějších podmínkách je jednou z podstatných nedokonalostí jednotlivých typů OZE, jako jsou FVE a VTE. Fotovoltaické elektrárny nemohou generovat plný výkon, pokud nejsou splněny ideální podmínky jejich osvitu. Jejich výkon kolísá v závislosti na míře oblačnosti, vzájemné poloze slunka a fotovoltaického panelu, a rovněž výkon ovlivňuje teplota panelu. Podobně je obtížně plánovatelná výrobnost VTE. V tomto případě je limitním faktorem síla větru a doba jeho projevu. Tyto skutečnosti vedou provozovatele elektrických sítí k radikálním krokům, jako je odpojení výrobců elektřiny od sítě v případě extrémní produkce. K takové situaci došlo poprvé v ČR během velikonočních svátků v roce 2023 (10. 4. 2023), kdy kombinace slunečného počasí a nízké spotřeby elektřiny, vyvolané státním svátkem, vedla v ČR k odpojení od distribuční sítě FVE s nominálním výkonem 400 MWp [3]. Přebytek elektřiny na trhu vede k rozkolísaní její ceny, kdy není výjimkou i její záporná hodnota. To je patrné z výsledků spotového trhu, které získal český operátor trhu s elektřinou OTE z 10. 4. 2023 - viz **Obr.** 1.



Obr. 2 Cenová volatilita elektřiny (10.4.2023) [4]

Výše uvedená fakta naznačují, že za určitých okolností se elektřina, která je jednou z nejdůležitějších sekundárních energií, může stát přebytečnou komoditou. To je důvod, proč je důležité najít řešení pro ukládání nebo akumulaci elektřiny v období jejího přebytku, aby mohla být později využita v době jejího nedostatku. Existuje mnoho způsobů, jak akumulovat elektřinu, například její přeměnou na chemickou energii,

(1)

elektrochemickou energii, mechanickou energii nebo kryogenní energii. Existuje však také možnost přeměnit elektřinu na tepelnou energii využitím změny entalpie materiálu. Akumulace tepelné energie není novou myšlenkou. Byla a stále je využívána v mnoha technologických zařízeních, jako jsou pece nebo regenerátory. Nicméně myšlenka využít regenerační zařízení k akumulaci tepla vyprodukovaného z přebytků elektrické energie a následně tuto tepelnou energii přeměnit zpět na elektrickou energii se zdá být nová Množství akumulované energie uložené do materiálu (změna entalpie) lze vypočítat podle jednduchého vztahu (1).

$$dQ = m \cdot c_p \cdot dT \quad (J)$$

kde:

- dQ je změna entalpie (J),
- m hmotnost materiálu (kg),
- cp měrná tepelná kapacita (J kg⁻¹ K⁻¹),
- dT změna teploty (K).

V případě, že předpokládáme měrnou tepelnou kapacitu jako konstantní, vyjadřuje vzorec (1) lineární závislost mezi entalpií a změnou teploty. Měrná tepelná kapacita však závisí na teplotě, což do výpočtu entalpie vnáší nelinearitu. Pro velmi přibližný výpočet je možné použít průměrnou hodnotu měrné tepelné kapacity ve specifikovaném malém teplotním intervalu.

Z rovnice (1) vyplývá, že množství akumulované tepelné energie je ovlivněno výběrem materiálu. V případě, že se jedná o snahu maximalizovat akumulační schopnost, pak je potřebné volit materiál s vyšší hodnotou měrné tepelné kapacity a zároveň materiál s vyšší hmotnosti (nebo hustotou). Dále je logické, že akumulační schopnost se zvyšuje teplotním rozdílem, který je dán stavem před a po akumulaci.

Je žádoucí, aby materiál pro akumulaci tepelné energie dosahoval v stádiu jeho nabití co nejvyšší hodnotu teploty. Zařízení splňujíci tento požadavek pak představuje tzv. vysokopotenciální - tedy vysokoteplotní - tepelnou baterii. Termín vysokoteplotní baterie znamená, že zařízení pracuje při teplotě minimálně 800 °C (1073,15 K). Jako vhodné materiály se pro tyto účely jeví keramické materiály na bázi oxidů, zejména MgO, CaO, SiO₂, Al₂O₃, nebo jejich vhodné směsi.

Základním faktorem pro správnou a dlouhodobou funkci tepelného akumulátoru je výběr materiálu pro akumulaci. Materiál musí odolávat působení vysokých teplot, musí odolat vysokému mechanickému zatížení, a to při vysokých teplotách a dále musí odolávat častým teplotním změnám (nabíjení/vybíjení). Z termomechanického hlediska by měl materiál vykazovat co nejvyšší měrnou tepelnou kapacitu, vysokou tepelnou vodivost, která zajišťuje dobré dynamické vlastnosti při nabíjení a vybíjení, a nízký koeficient tepelné roztažnosti pro maximální tepelnou stabilitu struktury akumulátoru při teplotních změnách. Cena a dostupnost keramického materiálu je důležité kritérium vzhledem k očekávanému vysokému objemu baterie.

Následující **Tab. 2** představuje možnou teoretickou kapacitu různých dostupných keramických materiálů ohřátých z 20 °C na 1300 °C, vztaženou na objem 1 m³, s předpokladem, že materiál neobsahuje póry.

Pro srovnání, 1 m³ vody v přečerpávací vodní elektrárně Dlouhé Stráně, která má výškový rozdíl mezi horní a dolní úrovni hladiny 510 m, má kapacitu 1,4 kWh.

Konstrukce vysokopotenciálních tepelných baterií se zdá být mnohem efektivnější pro ukládání energie než výstavba nové přečerpávací vodní elektrárny, pro kterou jsou v ČR téměř vyčerpány vhodné podmínky k výstavbě. Nicméně existuje mnoho nevyřešených otázek týkajících se technického návrhu vysokopotenciálních tepelných baterií. I když se můžeme inspirovat běžnými průmyslovými regenerátory, rozdíly v použití a způsobu ohřevu přinášejí úpravy, které mají zásadní vliv na samotný návrh. Způsob vybíjení (extrakce tepla) a jeho přeměna na elektřinu mohou také ovlivnit návrh a uspořádání tepelné baterie. Kromě toho je třeba upozornit, že průmyslové aplikace uvedených baterií vyžadují její značnou velikost, srovnatelnou



s průmyslovými objekty. Pro taková zařízení s vysokými investičními náklady je nutné věnovat pozornost všem, i malým detailům od samého počátku projektu, což znamená již ve fázi základního návrhu.

	Silica DII	Chromite LICH	Cromium magnezite LIII	Carbides C48185	Corundum products	Sillimanites	Fireclay SII
ρ (kg m ⁻³)	2400	2700	2950	2100	3200	2300	1900
C _{p1300} (kJ kg ⁻¹ K ⁻¹)	1,199	1,214	0,949	1,149	1,341	1,369	0,984
Q (kWh m ⁻³)	1023	1165	995	859	1526	1120	665

Tab. 2 Akumulační kapacita vybraných materiálů vztažena na 1m³ [5]

Mezi základní otázky, které je třeba vyřešit, kromě určení kapacity baterie a vhodného materiálu pro ukládání tepla, patří stanovení tvaru zařízení, a to s ohledem na ztráty tepla, vnitřní strukturu akumulačního materiálu, s ohledem na minimalizaci tepelných napětí v konstrukci a dilatace způsobené tepelnou roztažností materiálu, určení způsobu přenosu tepla ze zdroje do celé baterie pro rychlé nabíjení a vybíjení. Dále je nutné vhodně umístit tepelné zdroje s ohledem na rozměry baterie a určit způsob těžby tepla a nejlepší pozici vybíjecího zařízení, aby se minimalizovala bezpečnostní rizika, a konečně musí být vyřešena otázka tepelné izolace baterie. Nezbytnou součástí návrhu je systém MaR (měření a regulace) tohoto zařízení, které musí zajistit bezpečný, plynulý a efektivní provoz tepelné baterie za co nejhospodárnějších podmínek.

Výše zmíněné technické problémy se týkají pouze samotné baterie pro akumulaci energie. Nicméně řešení problému zmíněného na začátku článku, které souvisí s akumulací přebytků elektřiny, vede k rozšíření baterie o následující zařízení, které dokáže uloženou tepelnou energii přeměnit zpět na energii elektrickou. K dispozici jsou buď běžně používané parní turbíny, nebo Stirlingovy motory pro pohon generátorů a další řešení. Zde je nutné navrhnout systém, který je schopný transportovat teplo z baterie do generátoru elektrické energie.

ZÁVĚR

Je zřejmé, že ukládání elektřiny ve formě tepla s vysokým potenciálem se jeví jako perspektivní oblast, ve které můžeme v blízké době očekávat velký rozvoj, zejména díky rychlému růstu kapacit obnovitelných zdrojů energie, zejména FVE a VTE. Existují první komerční pokusy o ukládání tepla v pevných materiálech, jako je beton nebo písek. Prozatím tyto systémy pracují na teplotní úrovni až 500 °C, takže jsou nízkopotenciální. Nízkopotenciální systémy nejsou zcela vhodné pro další přeměnu tepla na elektřinu.

Vzhledem k vyšším kapitálovým nákladům na výstavbu experimentální vysokopotenciální tepelné baterie je další výzkum v oblasti ukládání tepla s vysokým potenciálem nezbytný. Je třeba shromáždit velké množství dat a provést základní návrhové výpočty, které simulují podmínky uvnitř zařízení, zejména nestacionární procesy během opakovaného nabíjení a vybíjení baterie. Tyto teoretické práce by měly předem ověřit použitelnost vysokopotenciální tepelné baterie pro zařazení do výrobního řetězce elektřiny. Výše uvedené teoretické práce a výpočty by měly sloužit jako základ pro rozhodnutí o možnosti výstavby experimentálního zařízení.

PODĚKOVÁNÍ

Příspěvek vznikl v rámci projektů: TS01020110 Výzkum a vývoj vysokopotenciálního akumulátoru tepla, Institucionální podpora dlouhodobého a koncepčního rozvoje výzkumné organizace v roce 2024, kterou poskytlo Ministerstvo průmyslu a obchodu ČR a SP2024/025 Pokročilé materiály a technologie pro procesy dekarbonizace.



LITERATURA

- Hodnocení zdrojové přiměřenosti ES ČR do roku 2040 (MAF CZ 2022) [online]. OTE, a.s. 2018. [cit.10.4.2023].
 Dostupné z: https://www.mpo.cz/assets/cz/energetika/jaderna-energetika-a-nove-jaderne-zdroje/zapojeni-ceskeho-prumyslu/2023/3/87772_ceps-maf-2022.pdf
- [2] Roční příprava provozu 2014, 2015, 2016,2017, 2018, 2019, 2020 [online]. ČEPS, a.s. Dostupné z: https://www.ceps.cz/cs/priprava-provozu/
- [3] KUBÁTOVÁ, Zuzana. O svátcích odpojil ČEPS stovky zelených elektráren [online]. Available from: https://www.seznamzpravy.cz/clanek/ekonomika-firmy-velikonocni-stopka-o-svatcich-odpojil-ceps-stovkyzelenych-elektraren-229281?
- [4] Krátkodobé trhy, vnitrodenní trh 2023 [online]. OTE, a.s. 2018. [cit.10.4.2023]. Dostupné z: https://www.otecr.cz/cs/kratkodobe-trhy/elektrina/vnitrodenni-trh?date=2023-04-10
- [5] ATKINS, P. W. a Julio DE PAULA. Fyzikální chemie. Přeložil Lidmila BARTOVSKÁ. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013. ISBN 978-80-7080-830-6

REJSTŘÍK AUTORŮ

Α
ANTOŠ Jakub5
ARASAPPAN Yesudass48
В
BAKAJSOVÁ Radka91
BARTONÍČKOVÁ Eva 10, 11, 90
BRAVANSKÝ L35
BŘICHÁČEK Pavel17
BURDA Jiří83
C
CÁBA Vladislav11
F
FRANEK Tadeáš 12, 35, 48
G
GENOIS Romain
GREGOROVÁ Eva64
Н
HENEK Milan17
Ch
CHRENKO Marek

Κ

KALINA Lukáš	53
KASPŘÍK P	
KAVAN Vojtěch	
KLEISER U	76
KOPLÍK Jan	11, 53
KOTRBOVÁ Lucie	24, 64
KYSEĽ František	71

L

LAPENKO Oleksii	
LASOTA J	35
LETO Peter	

Μ

MACHŮ Mario	48, 83
MAIEROVÁ Petra	
MÁSILKO Jiří	11, 53, 90
MATĚJKA Vlastimil	
MIKULÁŠEK David	
MIKULOVÁ Mária	53
MUŠÁLEK Radek	54

Ν

NÁPRSTKOVÁ Nataša	60
NEVYHOŠTĚNÝ V	76
NIKEL Radek	98
NOVOTNÝ Jan	60
NOVOTNÝ Radoslav	11, 53, 90

0

OVČAČÍKOVÁ Hana	10
-----------------	----

Ρ

PABST Willi	24, 64
PALOVČÍK Jakub	10
PÁVKOVÁ Naďa	17
PLEŠINGEROVÁ Beatrice	91
POLENA Josef	39
POPOVIČ Ĺuboš	31
PRIESOL Ivan	
PŘIBYL M	76
PTÁČEK Petr	90

R

RACLAVSKÝ Milan	98
RIGO David	48, 83

S

SEDLAČÍK Martin	10, 90
SUČIK Gabriel	91
SVIANTEK Jan	60

Š

ŠÍMA P	76
ŠKARABELA P	76
ŠOUKAL František	11
ŠVEC Jiří	11, 53

т

TESAŘ Tomáš		.54
TOPINKOVÁ Michaela	.10,	39

U

V

VADÁSZ Pavol	
VELIČKA Marek	83
VÍŠEK Jindřich	
VLČEK Jozef	

Hutní keramika

TĚŠÍME SE NASHLEDANOU V ROCE 2026



OREA Congress Hotel Brno, Česká republika, EU

ZAMĚŘENÍ KONFERENCE

34. mezinárodní konference o metalurgii a materiálech METAL 2025 je konference s dlouholetou tradicí a širokým záběrem témat z oblasti metalurgie a materiálového inženýrství. Konference je rozdělena na plenární sekci, 6 tematických sekcí, posterovou sekci a doprovodné firemní prezentace. Na konferenci se můžete seznámit s nejnovějšími technologickými informacemi a vyměnit si zkušenosti a názory s dalšími odborníky z celého světa. Po skončení konference je sborník recenzovaných příspěvků předán k posouzení a indexaci v databázích Web of Science a Scopus.

ABSTRAKTY/ČLÁNKY

jsou přijímány do těchto tematických sekcí:

- Sekce A Pokrokové technologie výroby železa, oceli a ve slévarenství
- Sekce B Tváření kovů
- Sekce C Oceli, vlastnosti, výrobky z ocelí, testování

KONTAKT

METAL 2025 TANGER, spol. s r. o. Pavlovova 2644/6 704 00 Ostrava-Zábřeh Sekce D - Povrchové inženýrství

- Sekce E Neželezné kovy a slitiny
- Sekce F Ekonomika a řízení výroby v hutním. ocelářském a navazujícím průmyslu

v Českých Budějovicích

OSTRAVA

Posterová sekce (A - F)

tel: +420 595 227 117 mobil: +420 774 435 816 e-mail: info@metalconference.eu web: www.metalconference.eu

TEMATICKÉ OKRUHY, TERMÍNY, VLOŽNÉ, DOPRAVA, HOTEL, OKOLÍ, INSTRUKCE PRO AUTORY, REGISTRACE, VLOŽENÍ ABSTRAKTŮ, PŘEDNÁŠEK A PREZENTACÍ, PLATBY ATP:

www.METALCONFERENCE.eu





www.zeiss.com



www.rigaku.cz



www.promatpraha.cz