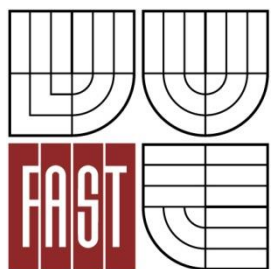




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A
DÍLCŮ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND
COMPONENTS

PROBLEMATIKA KOROZE ŽÁROBETONŮ THE ISSUE OF CASTABLE CORROSIN

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

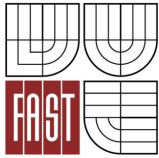
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

MARTINA NOVOBILSKÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. LENKA NEVŘIVOVÁ, Ph.D.

BRNO 2016



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STAVEBNÍ

| | |
|--------------------------------|---|
| Studijní program | B3607 Stavební inženýrství |
| Typ studijního programu | Bakalářský studijní program s prezenční formou studia |
| Studijní obor | 3607R020 Stavebně materiálové inženýrství |
| Pracoviště | Ústav technologie stavebních hmot a dílců |

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

| | |
|---|---------------------------------|
| Student | Martina Novobilská |
| Název | Problematika koroze žárobetonů. |
| Vedoucí bakalářské práce | Ing. Lenka Nevřivová, Ph.D. |
| Datum zadání bakalářské práce | 30. 11. 2015 |
| Datum odevzdání bakalářské práce | 27. 5. 2016 |

V Brně dne 30. 11. 2015

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Vedoucí ústavu

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Děkan Fakulty stavební VUT

Podklady a literatura

1. HANYKÝŘ, V. Kutzendorfer J. 2000. Technologie keramiky. Vega, Praha 2000
 2. HLAVÁČ, J. Základy technologie silikátů. Praha 1981
 3. STAROŇ J., TOMŠŮ F. Žiaruvzdorné materiály, ALFA; Bratislava;1992
 4. MYHRE B. The effect of PSD on flow of refractory castables, 30 th Annual Refractories Symposium in St. Louis, 1994
 5. MYHRE B. Microsilica in Refractory castables – How does microsilica quality influence performance; UNITECR 2005, Orlando USA.
 6. R.P.RACHER, R.KOCKEGEY-LORENZ, G. BÜCHEL Improvements in workability behaviour of celcia-free hydratable alumina binders; UNITECR 2005, Orlando USA
 7. STROUHAL T., LANG K., MAREČEK P. Korozie žárovzdorných materiálů ve sklářských agregátech; 14th conference on electric and other highly efficient methods of glass melting; České Budějovice; 2007
 8. ŠAŠEK, L. , BARTUŠKA, M. Laboratorní metody v oboru silikátů, Praha 19812.
 9. KUTZENDORFER, J.Žárovzdorné materiály II, VŠCHT Praha 1995
- Platné normy, internetové zdroje, odborné časopisy (Silika, Keramický zpravodaj, Sklář a keramik,....)

Zásady pro vypracování (zadání, cíle práce, požadované výstupy)

Bakalářská práce je zaměřena na netvarové žárovzdorné materiály. Podíl žárobetonů v tepelných agregátech stále narůstá, a proto je studium jejich koroze a zejména zvyšování odolnosti materiálu vůči ní velmi aktuální. Přední výrobci kalcinovaných a reaktivních oxidů hlinitých nabízí svým odběratelům zlepšení reologie a zvýšení parametrů žárobetonových výrobků, včetně koroze, použitím směsí oxidů hlinitých s hydraulickým pojivem. V teoretické části práce popište tyto nové trendy, v oblasti výroby netvarových žáromateriálů, vedoucí ke zvýšení odolnosti vůči korozi. Popište mechanismus vysokoteplotní koroze, jednotlivé typy koroze, způsob jejich vzniku a následně pak zkušební postupy (korozní zkoušky), kterými je možné odolnost vůči korozi stanovit. Popište základní suroviny pro výrobu žárobetonu, dělení žárobetonu a jeho použití. V experimentální části proveďte konkrétní návrhy směsí žárobetonu, ve kterých bude využito směsí oxidů hlinitých s hydraulickým pojivem. Připravte zkušební tělesa a stanovte základní vlastnosti žárobetonů jako je zpracovatelnost, doba tuhnutí a parametry žárobetonu po výpalu. Proveďte korozní kelímkové zkoušky a výsledky v práci vyhodnoťte.

V závěru práce shrňte poznatky z teoretické i experimentální části bakalářské práce.

Rozsah práce 50-60 stran.

Struktura bakalářské/diplomové práce

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

.....
Ing. Lenka Nevřivová, Ph.D.
Vedoucí bakalářské práce

Abstrakt

Tato bakalářská práce řeší problematiku koroze žáruvzdorných betonů. V teoretické části se zaměřuje na různé typy koroze a jejich výskyt a formu v různých typech spaloven. Zároveň je zde popsána metodika jejich zkoušení. Odolnost žárobetonu proti vzniku koroze je velmi úzce spjat s jeho složením. Proto se praktická část této práce zaměřuje na použití směsí oxidů hlinitých s hydraulickým pojivem, a následně jejich korozními zkouškami.

Abstract

This bachelor's thesis deals with the issue of corrosion of refractory concretes. The theoretical part focuses on the different types of corrosion and their occurrence and form in the various types of incinerators. Methodology of their testing is also described in this part. Refractory concrete resistance against corrosion is closely linked to its composition. Therefore, the practical part of this work focuses on the use of mixtures of aluminum oxides with a hydraulic binder, and subsequently their corrosion tests.

Klíčová slova

Netvarové žáromateriály, žárobeton, koroze, tepelné agregáty, nové trendy.

Keywords

Unshaped refractories, refractory concrete, corrosion, thermal units, new trends.

Bibliografická citace VŠKP

NOVOBILSKÁ, Martina. *Problematika koroze žárobetonů: bakalářská práce*. Brno, 2016. 56 s. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební. Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí diplomové práce Ing. Lenka Nevřivová, Ph.D.

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 27. 5. 2016

.....
podpis autora
Novobilská Martina

Poděkování:

Poděkování je věnováno vedoucí bakalářské práce, Ing. Lenka Nevřivová, Ph.D., za odborné rady, názory a konzultace problémů při zpracování bakalářské práce. Dále panu Ing. Karlu Langovi CSc., Ing Pavlu Kovářovi Ph.D. a Ing. Tomáši Strouhalovi za odborné rady a poskytnutí technického zázemí v průběhu experimentu.

Obsah

| | |
|--|----|
| ÚVOD..... | 10 |
| I. TEORETICKÁ ČÁST | 11 |
| 1. Netvarové žárovzdorné materiály..... | 11 |
| 2. Žárobetony..... | 13 |
| 2.1. Složení žárobetonové směsi..... | 15 |
| 2.2. Vlastnosti žárobetonů | 21 |
| 2.3. Koroze žárobetonů..... | 23 |
| 3. Problematika koroze vyzdívek tepelných agregátů (rešerše) | 29 |
| 3.1. Úvod | 29 |
| 3.2. Spalovny odpadů | 29 |
| 3.3. Sklářský průmysl | 31 |
| 3.4. Spalovny biomasy | 32 |
| 3.5. Závěr..... | 33 |
| 4. Nové trendy v oblasti netvarových žáromateriálů (rešerše) | 34 |
| II. PRAKTICKÁ ČÁST | 36 |
| 1. Metodika provedených zkoušek | 37 |
| 1.1. Konzistence – rozlitím..... | 37 |
| 1.2. Objemová hmotnost..... | 38 |
| 1.3. Zdánlivá hustota | 39 |
| 1.4. Stanovení zdánlivé pórovitosti | 39 |
| 1.5. Stanovení nasákavosti | 39 |
| 1.6. Stanovení trvalých délkových změn..... | 40 |
| 1.7. Stanovení pevnosti v tlaku..... | 40 |
| 1.8. Stanovení pevnosti v ohybu..... | 41 |
| 1.9. Stanovení kelímkové korozní zkoušky..... | 42 |
| 1.10. Stanovení mineralogického složení | 42 |
| 2. Posuzované žárobetony | 42 |
| 2.1. Receptury žárobetonových směsí | 42 |
| 2.2. Použité suroviny | 43 |
| 2.3. Příprava zkušebních těles | 45 |
| 3. Výsledky laboratorních zkoušek | 46 |
| 4. Diskuze výsledků..... | 48 |
| Závěr..... | 52 |
| Seznam použité literatury a zdrojů | 53 |
| Seznam obrázků..... | 55 |
| Seznam tabulek..... | 56 |
| Seznam použitých zkratk | 56 |

Úvod

Má bakalářská práce se zabývá problematikou koroze žárobetonů. Téma je aktuální z důvodů neustálého nárůstu podílu žárobetonů, zejména u tepelných agregátů v mnoha průmyslových odvětvích, jako je například hutní či sklářský průmysl. Oblast žárobetonů jsem si zvolila proto, že téma koroze žárovzdorných materiálů je dodnes velmi složitou problematikou a je třeba se jí zabývat.

Žárovzdorné materiály dělíme na dvě základní skupiny – tvarové a netvarové. Mezi tvarové výrobky řadíme žárovzdorné cihly a tvarovky. Netvarové jsou žárobetony, žárovzdorné malty, v neposlední řadě také tmely a dusací hmoty. Tato práce je zaměřena především na netvarové žáromateriály. Hutné žárovzdorné materiály vykazují celistvou strukturu a nacházejí uplatnění převážně jako vnitřní vyzdívky pecí a reaktorů.

Přední výrobci kalcinovaných a reaktivních oxidů hlinitých nabízí svým odběratelům směsi oxidů hlinitých s hydraulickým pojivem, které vedou ke zlepšení reologie a zvýšení parametrů žárobetonových výrobků, včetně koroze. Experimentální část bakalářské práce vyhodnocuje chování těchto nových směsí dle platných norem.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1. Netvarové žárovzdorné materiály

Netvarové žárovzdorné materiály se obecně skládají ze žárovzdorných surovin o přesně definované frakci a pojiva. Dodávají se v sypkém stavu, na požadovaném místě se zpracují, tvarují a následně se tepelně upraví (vysuší, vypálí) přímo v místě agregátu.

V dnešní době má využití netvarových žárovzdorných materiálů vzestupnou tendenci a pohybuje se okolo 50% produkce žáromateriálů.

Použití těchto netvarových žáromateriálů má celou řadu výhod:

- Odpadá konečný výpal výrobku ve výrobním závodě a ke konečnému výpalu dojde až v samotném agregátu
- K vytvarování dojde až při aplikaci
- Množství spár je sníženo na minimum a tím i snížení slabých míst ve vyzdívkách, které jsou obvykle slabým místem celého agregátu

Nevýhodou je nutnost dodržení přesně daného technologického postupu. A s tím spjatou delší dobu uvedení agregátu do provozu. Je důležité důkladné vysušení a následný výpal, který je doprovázen chemickými a mineralogickými změnami.

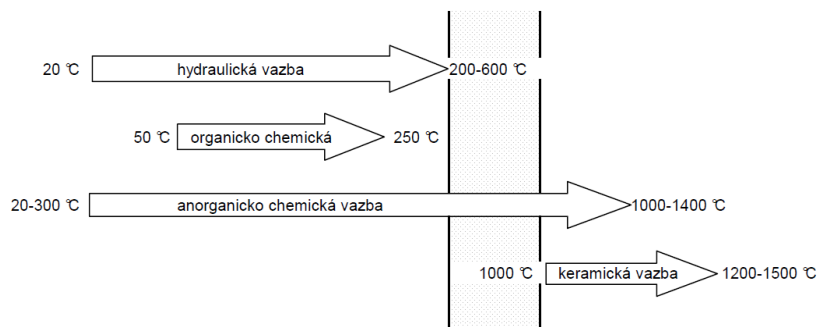
Rozdělení netvarových žárovzdorných materiálů:

Dle užití:

- Žáromonolity
- prefabrikáty
- malty a tmely
- opravárenské směsi
- nátěry

Dle druhu vazeb:

- keramickou
- hydraulickou
- organicko - chemickou
- anorganicko - chemickou



Obr. 1: Teplotní rozmezí působení jednotlivých druhů vazeb [1]

Dle druhu aplikace

- Žárovbetony
- Žárovbetonové torkretovací materiály
- Žárovbetonové tvarovací směsi
- Žárovzdorné malty
- Jiné netvarové žárovzdorné výrobky

Dle chemického složení a základních surovin

- **Hlinitokřemičité výrobky**

-na základě hlinitokřemičitých kameniv, přírodních a syntetických vysocehlinitých surovin až po různé druhy korundu,

- **Bazické výrobky**

-jako základní složku obsahují slinutou nebo tavenou magnezii, slinutou dolomii, chromovou rudu nebo spinely,

- **Speciální výrobky**

-obsahují další oxidová i neoxidová kameniva. Nejrozšířenější je karbid křemíku a kromě toho křemičitan a oxid zirkoničitý

- **Výrobky obsahující uhlík**

-výrobky obsahující méně než 1% uhlík. Uhlík může být vnášen v pevné formě nebo jako kapalina [2]

Dle klasifikačních teplot

Toto klasifikační dělení můžeme nalézt v normě ČSN EN ISO 1927-1.

Rozhodujícím kritériem jsou celkové trvalé délkové změny po výpalu, které jsou v této normě přesně definovány. Netvarové žárovzdorné výrobky (monolitické) hutné jsou děleny do 7 skupin odstupňovaných po 100°C od 1200°C až do >1700°C. Izolační netvarové žáromateriály dělíme do 10 skupin do 900°C až do >1700°C.

2. Žárověbetony

Jsou to netvarové směsi obsahující kamenivo a nejčastěji hydraulicky tuhnoucí pojivo nebo pojiv více. Obvykle se dodává jako suchá směs, která se používá po přidávku s vodou nebo jinou kapalinou. Ukládají se litím bez vibrace, vibračním litím, pýchováním nebo dusáním. Vazba se vytváří a tvrdne i bez zahřátí.

Žárověbetony všeobecně vykazují odolnost proti chemickému působení při vyšších teplotách. Tento fakt souvisí s vysokou termodynamickou stabilitou jednotlivých složek žáruvzdorného materiálu.

Převážná část žárověbetonů je tvořena oxidy. Nejvýznamnějšími z nich jsou: Al_2O_3 , CaO , MgO , SiO_2 , Cr_2O_3 a ZrO_2 .

Žárověbetony může rozdělit:

Dle vazeb:

- Hydraulická vazba
- Keramická vazba
- Organicko-chemická vazba

Dle způsobu dodávání

- Tvárné, tj. v předepsaných tvarech a rozměrech,
- Netvárné, tj. zrnité, a to s pojivem nebo bez pojiva[3]

Dle zpracování

- Pálené
- Nepálené
- Tavené[3]

Dle objemové hmotnosti

- Hutné
- Izolační[3]

Dle chemicko-mineralogického složení

- Oxidické (šamot, dias, vysocehlinité materiály, mullit, korund)
- Neoxidické (siliciumkarbidové)
- Ostatní (grafitové, uhlíkaté) [3]

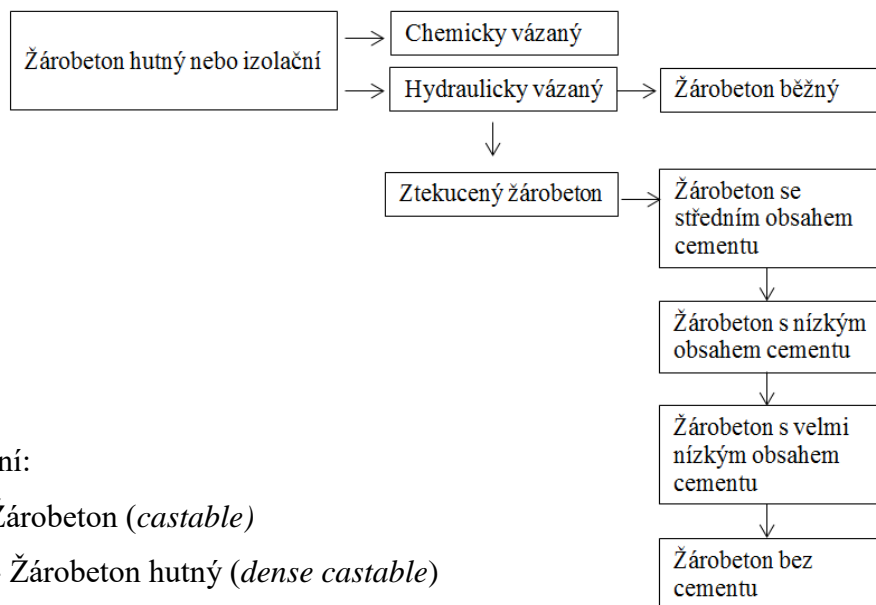
Dle základního surovinového složení:

- Hlinitokřemičité – šamot, andalusit, bauxit, mullit, korund
- Zásadité – magnezit, dolomit, spinel, chromit
- Kyselé – křemenné sklo, křemenec
- Obsahující uhlík – uhlík
- Speciální – SiC, ZnO₂, Cr₂O₃, TiO₂

Dle způsobu zpracování:

- Vibrovatelné
- Samotekoucí
- Torketrační
- Dusací

Dle ČSN EN ISO 1927 -1



Značení:

- C - Žárovbeton (*castable*)
- DC - Žárovbeton hutný (*dense castable*)
- IC - Žárovbeton izolační (*insulating castable*)
- CBC - Žárovbeton s chemickou vazbou (*chemically bonded castable*)
- HBC - Žárovbeton s hydraulickou vazbou (*hydraulically bonded castable*)
- RCC - Žárovbeton běžný (*regular castable*),
- DCC - Žárovbeton ztekucený (*deflocculated castable*),
- MCC - Žárovbeton se středním obsahem cementu (*medium cement castable*)
- LCC - Žárovbeton s nízkým obsahem cementu (*low cement castable*)
- ULCC - Žárovbeton s velmi nízkým obsahem cementu (*ultra low cement castable*)
- NCC - Žárovbeton bez obsahu cementu (*no cement castable*) [1]

2.1. Složení žárobetonové směsi

Žárobetony pro výrobu monolitických a prefabrikovaných výrobků se skládají z plniva, pojiva a přísad.

- Jako **plnivo** používáme kamenivo, což je zrnitý materiál složený z několika zrnitostních frakcí. Dle teploty použití zvolíme druh kameniva.
- **Pojivo** jsou to různé typy jílu a jemných přísad. Můžeme je dělit na keramická pojiva, hydraulická pojiva, organicko-chemická a anorganicko-chemická pojiva. Tvoří 25 – 35% směsi.
- **Přísady** ty obsahují především LC-, ULC- a NC-žárobetony jsou to mikropřísady, ztekucovadla, regulátory tuhnutí.

Dále mohou všechny žárobetony obsahovat například kovová vlákna pro zvýšení tahové pevnosti žáromonolitu nebo oxidová vlákna pro celkové zvýšení pevnostních charakteristik a organická vlákna pro snížení citlivosti při sušení.

2.1.1. Plnivo

U plniva platí princip betonářské technologie a tou je dodržení plynulé, tedy optimální, křivky zrnitosti za použití malého množství vody dle způsobu vytváření a snaha dosáhnouti co nejdokonalejšího zhutnění žáromonolitu.

Jak už bylo zmíněno plnivo je kamenivo v několika zrnitostních frakcích a tvoří 60 – 90 % žárobetonové směsi. Obvykle se používá maximální zrno kameniva 4 – 8 mm. Má významný vliv na výsledné žárové vlastnosti.

Kvůli požadavkům, které jsou na žáromateriály kladeny a to zejména na jejich tepelnou, chemickou a mechanickou odolnost, musíme používat pouze kamenivo, které těmto požadavkům odpovídá.

Proto volíme, většinou hlinitokřemičité a hlinité plniva, která obsahují do 40% Al_2O_3 a SiO_2 . Tyto dva oxidy mohou být v různých poměrech a žárobetony z tohoto plniva vyrobeny dělíme do klasifikačních skupin dle ČSN EN ISO 10081-1 právě podle obsahu Al_2O_3 případně podle obsahu SiO_2 . Dále mohou obsahovat oxidy, jako jsou Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO , K_2O Na_2O které snižují žárové vlastnosti a tím i kvalitu výsledného žáromonolitu.

Dle druhu finálních výrobků se rozlišují kameniva pro hutné žárobetony a kameniva pro tepelně izolační žárobetony. [2]

- **Kameniva pro hutné žárobetony**

Základní požadavky na kameniva pro hutné žáromonolity jsou:

- ✓ **Vysoká hutnost** jako jeden ze základních předpokladů pro dosažení vysoké hutnosti a pevnosti žáromonolitů
- ✓ **Rozměrová stálost** do předpokládané teploty použití, případně definované rozměrové změny. [2]

Dále je můžeme dělit dle teploty použití:

- ✓ Do teploty 1400°C zde patří pálený lupek nebo šamotová drť
- ✓ Do teploty 1400 - 1600°C zde patří pálený kaolín, bauxit či pálené lupky s vyšším obsahem Al_2O_3
- ✓ Pro teploty nad 1600°C zde patří uměle vytvořená kameniva jako je například bílý korund, mullito korund či syntetický mullit.

- **Kameniva pro izolační žárobetony**

Základní požadavky na kameniva pro izolační žárobetony:

- ✓ Nízká objemová hmotnost tedy v rozmezí 400 - 1200 kg/m³
- ✓ Tepelně izolační vlastnost, to znamená vysoká pórovitost
- ✓ Rozměrová stálost až do teploty použití

Kameniv, která by splňovala všechny výše uvedené požadavky je poměrně málo. Spadá sem vysocehlinité kamenivo, hořečnaté kamenivo a hlinitokřemičitá kameniva.

Ke kamenivům objemově stálým při nižších teplotách řadíme například expandovaný perlit, keramzit či expandovaný vermikulit. Tyto kameniva jsou objemově stále do teploty kolem 800°C.

Pro izolační žárobetony vystavené středním teplotám volíme kamenivo jako je lehčený šamot, lehčený kaolín či pěnošamot.

Pro izolační žárobeton, který bude vystaven vyšším teplotám, je vhodné použít například kuličkový korund. Kuličkový korund je velmi rozšířený a má vysokou čistotu. Udává se, že jeho objemová stálost je až do teplot 1700°C ovšem tepelně izolační schopnost při těchto teplotách klesá.

2.1.2. Pojivo

Pro netvarové žárovzdorné materiály používáme pojiva, která nám vytváří jednu z těchto základních typů vazeb

- **Hydraulická vazba**

Tato vazba vzniká při reakce s cementem za normálních teplot. Jako hydraulické pojivo v žárobetonových směsích používáme převážně kalciumaluminátové cementy obsahující od 40% - 80% Al_2O_3 . Při teplotě 200 - 600°C se vzniklé hydráty postupně rozkládají a při teplotě 800°C klesá pevnost až o 50% původní pevnosti. Při dalším zahřátí začne vznikat keramická vazba, a tím pádem můžeme pozorovat nárůst pevností. Tento děj probíhá při teplotě 1000°C.

- **Keramická vazba**

Je tvořena plastickými jíly. První zpevnění dochází při smíchání s vodou a vysušením zde se jedná o fyzikální proces. Po dalším zvyšování teploty, dochází k rozkladům, tyto rozklady jsou analogické s rozkladem kaolinitu. Při teplotě 500 až 600°C dochází ke ztrátě chemicky vázané vody. Kolem 900°C dochází ke vzniku spinelové struktury $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$. Nad 1100°C přichází konečný vznik krystalické fáze mullitu $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ za současného uvolnění SiO_2 .

- **Chemická vazba**

Vzniká reakcí dvou složek vyvolávající zpevnění při zvýšené teplotě, případně i teplotě okolí. Tedy vzniká reakcí chemickou a ne hydraulickou. Tuto vazbu můžeme dále dělit na další dvě a to anorganickou, nebo organicko chemickou. Jedná se o fosforečná pojiva, vodní sklo, fluorokřemičitany, chlorid hořečnatý, síran hořečnatý a další. Ovlivňují pevnost do cca 1000°C.

- **Anorganicko-chemická vazba**

Takto vazba je tvořena anorganickými sloučeninami, které zpevňují výrobek v rozmezí od pokojových teplot do teplot kolem 300°C. Přitom probíhají různé chemické reakce. Nejčastěji to jsou fosforečné vazby, tvořeny fosforečnany různých prvků. Z hlediska žárových vlastností se nejlépe osvědčily fosforečnany hlinité, které postupně přecházejí až na AlPO_4 . Dále jsou velmi rozšířené vazby na bázi vodního skla, rozpustných křemičitanů alkalických kovů. [5]

- **Organicko-chemická vazba**

Je tvořena organickými látkami, jako je například celulóza, polyvinylalkohol, sulfanový louh a další. Je stálá do teploty 250°C při dalším zahřívání pak dochází k poklesu pevnosti a rozkladu. Proto se často receptury skládají z anorganické vazby, aby nevzniklo značné teplotní rozmezí o nízké pevnosti před vznikem keramické vazby.

2.1.3. Přísady

Jako přísady se používají mikropřísady, ztekuvadla, vlákna nebo regulátory tuhnutí. Jakostní žárobeton se skládá až z 11 složek, každá z nich má svou nezastupitelnou funkci.

- **Mikropřísady** jsou to nanometrové částice, které tvoří nejjemnější frakci. Jejich přítomnost pomáhá k dosažení optimální křivky zrnitosti. Její obsah výrazně zlepšuje zpracovatelnost.

Nejběžnější mikropřisadou je *amorfní oxid křemičitý*, známý jako mikrosilika. Vzniká při výrobě kovového křemíku redukčním tavením jako vedlejší produkt neboli úlet, v elektrických obloukových pecích. Je charakteristická svým velkým měrným povrchem cca 20 m².g⁻¹ a střední velikostí částic pod 0,2 μm. Při výrobě žáromonolitů dáváme přednost mikrosilice vysoké čistoty, tj. s obsahem SiO₂ cca 97,5%. Protože zvýšený obsah původních oxidů, uhlíků popřípadě také Si či SiC nám negativně ovlivňuje nejen reologické ale také termochemické vlastnosti finálního produktu.[2]

Další skupinou mikroplniv jsou *reaktivní oxidy hlinité*. Jsou dostupné v mnoha zrnitostech a jejich měrný povrch je od 5 – 11 m².g⁻¹ a střední velikost částic od 0,2 – 5,0 μm. Mají vysokou reakční schopnost s dalšími složkami matrixu.

Uplatňují se zejména ve vysoce jakostních korundových a spinelových žárobetonech. [2] Používají se na doplnění křivky zrnitosti. Typ a množství mikroplniv výrazně ovlivňuje parametry matrixu – chemické a fázové složení, mikrostrukturu, reologické vlastnosti.

Méně rozšířenou ale přece často používanou mikropřísadou jsou různé druhy sazí. Tento název se obecně používá pro označení koloidního uhlíku, který vzniká neúplným spalováním. Jeho měrný povrch je $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Dle jeho velikosti částic se saze řadí do nano-materiálu. [2]

- **Ztekucovadla** umožňují dobrou zpracovatelnost a tekutost žárobetonů. Snižují obsah záměšové vody čímž se zlepšují fyzikálně mechanické parametry žárobetonů. Zvyšují kvalitu povrchu a tím se omezí i výskyt bublin. Zabraňují srážení (vločkování) jemných částic, proto je nazýváme deflokulační činidla.

Ztekucovadla lze dle jejich účinků zařadit do třech skupin:

1. Anorganické ve vodě rozpustné sloučeniny
2. Organické polymery s dlouhými řetězci
3. Organické látky s dlouhými řetězci

Nejčastěji používané ztekucovadla jsou lignosulfanové deriváty, polyfosforečnany trojsodné a reaktivní Al_2O_3 . [2]

- **Regulátory tuhnutí**

Z technologického hlediska je důležité aby žárobetonová hmota byla dobře zpracovatelná a měla konstantní konzistenci, ale zároveň za krátkou dobu nabyla manipulačních pevností. Pro tyto účely používáme regulátory tuhnutí. Ty můžeme rozdělit na dva druhy a to z hlediska účelu, který ve směsi splňují na *urychlovače* a *zpomalovače* tuhnutí.

Jako *zpomalovače tuhnutí* neboli retardéry používáme přísady, které zpomalují rozpouštění iontů Ca^{2+} v roztoku a tím zpomalí hydrataci cementu.

U *urychlovačů tuhnutí* neboli akceleratorů se používají například lithné soli nebo Li_2CO_3 .

V obou případech musí být dávkování velmi přesné, protože například u přebytku zpomalovače tuhnutí to může mít i opačný efekt to znamená zrychlení tuhnutí.

[1], [2]

- ***Vlákna***

Ze všech uvedených přísad jsou vlákna používaná nejméně často. Používají se vlákna například kovová, keramická nebo organická s tím, že každé z nich mají následně v žárobetonu rozdílnou funkci. Důležitou podmínkou pro správné působení vláken v žárobetonu je důkladné rozptýlení vláken, bez shlukování.

Organická vlákna se používají za účelem snížení citlivosti žárobetonů při sušení. Běžná délka těchto vláken je 6 – 12 mm a průměr 10 – 30 μm . Dávkování se pohybuje okolo 0,05 hmot. %. [2]

Kovová vlákna nejčastěji ocelová je používají za účelem zvýšení pevnosti v tahu žáromonolitů. Nejčastěji používaná jsou délky 25 mm a průměru 0,4 mm.[2] Vlákna používáme jako rozptýlenou výztuž, která nám pozitivní vliv na odolnost proti změnám teplot a šíření trhlin. Jsou dva typy ocelových vláken a to *tažené*, které jsou jemnější a mají zahnuté konce, ovšem jsou dražší. Dávkují se okolo 1,5 – 2 hm. %. Další vlákna mohou být *tavené*, ty jsou sice levnější, ovšem mají horší parametry než drátky tažené, těchto může být přídavek až 3,0 hm. %.

Keramická vlákna se používají za účelem zvýšení teploty použití armovaných žáromonolitů nad 1200°C (limitní hodnota pro ocelová vlákna) při zachování jejich pozitivního vlivu na pevnost v tahu a odolnost proti katastrofickému lomu.

Rozlišujeme dva druhy keramických vláken:

- a) Amorfní nebo polykrystalická vlákna o průměru 2 – 5 μm
- b) Vlákna zhotovená tažením pásmovým lisu a poté vypálena. Jejich průměr je 1 – 5 mm. Nazýváme je tzv. keramické tyčinky

- ***Ostatní přísady***

Můžeme používat i různé kombinace těchto přísad jako například plastifikátory s regulátory tuhnutí. Jsou například také ještě provzdušňující přísady, které nám odstraní bubliny ze směsi a tím zvýší hutnost směsi.

2.2. Vlastnosti žárobetonů

Jak už bylo úvodem do žárobetonu řečeno, je to směs vyrobena a instalována přímo na místě tepelného agregátu. Jeho postupným vyhřátím, a tím zavedením do pracovní teploty dostává žáromonolit své konečné vlastnosti. Pracovní teplotě v tepelném agregátu je ale vystaven pouze povrch vyzdívky a tím se ve stěně vytváří teplotní gradient. Proto žáromonolitická vyzdívka nemá na rozdíl od vyzdívek tvarových po celé své tloušťce konstantní vlastnosti. Proto musíme vlastnosti žáromonolitů hodnotit nejen při teplotě použití, ale v celém teplotním rozsahu kterému je vystaven. To znamená od vysušení, přes vlastnosti po dehydrataci a rozrušení hydraulické nebo chemické vazby, přes teplotu tvorby keramické vazby až po teplotu použití.

Vliv na vlastnosti žáromonolitů má jejich mikrostruktura. Pro žáromonolity je typická mikropórovitá struktura. U kvalitních druhů žáromonolitů se pohybuje velikost pórů maximálně do 1 μm . Zatím co u hutných pálených výrobků je velikost pórů do 15 μm .

V důsledku mikropórovité struktury mají žáromonolity ve srovnání s pálenými výrobky stejného složení nižší modul pružnosti. To se projevuje zvýšenou odolností proti náhlým změnám teploty a to jak z hlediska vzniku, tak i z hlediska rozšiřování trhlin. Mikropórovitá struktura snižuje žáromonolitům tepelnou vodivost ovšem zároveň zvyšuje odolnost proti korozi taveninami zejména kovy. [2]

Žáromonolity vynikají svou výbornou deformovatelností oproti tvarovým výrobkům. Což znamená, že jsou schopné odbourat napětí ve vyzdívce vlastní deformací ovšem bez porušení. Touto vlastností disponují zejména žáromonolity s fosfátovou vazbou.

V následující tabulce jsou uvedeny základní vlastnosti běžně používaných druhů žárobetonů. V úvahu musíme především brát to, jaké kamenivo či pojivo bylo ve směsi použito. Neboť všechny tyto vstupní suroviny nám výrazně ovlivňují konečné vlastnosti žárobetonu.

V dnešní době má každý výrobce své přesně stanovené směsi a tím pádem i jejich přesně dané vlastnosti. Proto nejde jednoznačně obecně tyto vlastnosti shrnout.

Všechny uvedené směsi v následující tabulce obsahují hlinitanový cement a to v rozmezí 3 – 15 % s výjimkou bezcementového žárobetonu.

| Druh žárobetonu | | RCC | LCC | LCC | LCC | LCC - SFC | NCC |
|---|--|-------|-------|-----------|--------|-----------|--------|
| Použité kamenivo | | šamot | šamot | andaluzit | bauxit | korund | korund |
| Vlastnosti po vysušení na teplotu 110°C | Objemová hmotnost [g/cm ³] | 2,00 | 2,20 | 2,60 | 2,70 | 3,20 | 3,30 |
| | Zdánlivá pórovitost [%] | 2 | 16 | 14 | 16 | 12 | 14 |
| | Pevnost v tlaku [MPa] | 30 | 55 | 65 | 60 | 90 | 20 |
| | Pevnost v tahu za ohybu [MPa] | 18 | 7 | 12 | 12 | 16 | 8 |
| Vlastnosti po výpalu na teplotu 800°C | Zdánlivá pórovitost [%] | 26 | 18 | 15 | 19 | 13 | 18 |
| | Pevnost v tlaku [MPa] | 10 | 35 | 55 | 50 | 7 | 30 |
| | Pevnost v ohybu [MPa] | 4 | 6 | 10 | 10 | 14 | 8 |
| Teplota výpalu [°C] | | 1300 | 1500 | 1500 | 1500 | 1500 | 1500 |
| Trvalé délkové změny [%] | | -0,5 | -0,2 | 0,3 | -2 | -0,2 | 0 |
| Zdánlivá pórovitost [%] | | 25 | 16 | 15 | 14 | 14 | 16 |
| Pevnost v tlaku [MPa] | | 30 | 70 | 90 | 120 | 150 | 70 |
| Pevnost v ohybu [MPa] | | 2 | 3 | 3 | 1 | 20 | 8 |

Tab. 1: Vlastnosti žárobetonů

Značení:

SFC – Samotekoucí žárobeton

LCC - Žárobeton s nízkým obsahem cementu

NCC - Žárobeton bez obsahu cementu

RCC - Žárobeton běžný

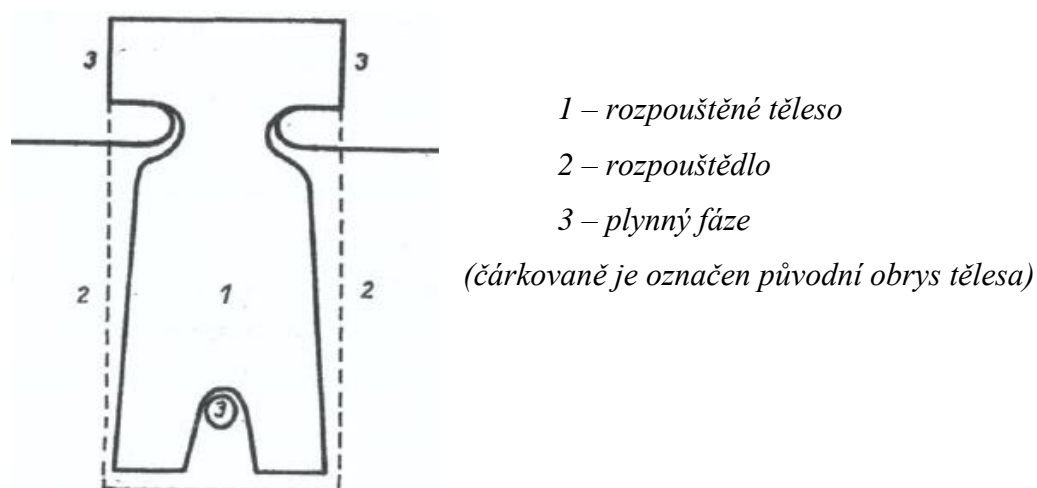
Vlastnosti uvedené v tabulce byly stanoveny dle ČSN EN 1402-1 až ČSN EN 1402-6. Všechny žárobetony s nízkým obsahem cementu (LCC) dosahují po vysušení i po výpalu dostatečně vyšší hutnost ve srovnání s běžným žárobetonem (RCC). Běžný žárobeton se vyznačuje poklesem pevnosti při středních teplotách. Naproti tomu se pevnost LC-žárobetonů s teplotou podstatně mění. Vzestupem pevnosti v tlaku po výpalu 1500°C je důsledkem slinování střepe. Vysokou pevností v ohybu při 1500°C se vyznačují LC-žárobetony na bázi velmi čistých surovin s minimálním obsahem SiO₂ (žárobeton na bázi tabulárního korundu). Naproti tomu žárobeton na bázi bauxitu má v důsledku přítomnosti znečištěných oxidů (hlavně Fe₂O₃ a TiO₂) velmi nízkou pevnost v ohybu při 1500°C. Přítomnost taviv se u tohoto žárobetonu projevuje i poměrně značným dosmrštěním při výpalu na 1500°C. Žárobeton na bázi korundu s vazbou vytvořenou hydratujícím oxidem hlinitým má všeobecně nižší mechanické parametry. Jde však v podstatě o jednosložkovou soustavu (Al₂O₃) a zvýšená kvalita se může projevit až při teplotách 1500°C. [2]

2.3. Koroze žárobetonů

Pod pojmem koroze žárovzdorných materiálů se rozumí jejich porušování působením vnějšího prostředí, tj. působením především tavenin a plynů, ale také pevných látek, a to chemické, fyzikálně chemické a fyzikální. V žárovzdorné keramice jde především o korozi taveninou při vysokých teplotách. [7] Při působení taveniny na žárovzdorný materiál se nejčastěji jedná o proces rozpouštění. Proudění této taveniny můžeme rozdělit na volné a nucené. U volného proudění vzniká proudění, které je následně příčinou vzniku hladinové a důlkové koroze. Ty jsou způsobeny rozdílným povrchovým napětím původní taveniny a taveniny obohacené o rozpuštěný žárovzdorný materiál. Další případ, který může nastat, je podhladinová koroze, kterou způsobuje příslušný rozdíl hustot.

Koroze je ovlivněna mnoha faktory zejména samotnými vlastnostmi žárovzdorného materiálu. Jsou to hlavně kritéria hutnosti, která udává velikost styčné plochy pro reakci s taveninou, ovšem svou roli hraje i chemické či fázové složení. Také pokud materiál obsahuje větší množství spojitých pórů je to příčinou lepšího pronikání taveniny materiálem, což zapříčiňuje rychlejší korozi.

Zvýše uvedeného tedy vyplývá, že máme tři základní typy koroze a to korozi hladinovou, důlkovou a podhladinovou.



Obr. 2 – Schéma třech typů koroze: podhladinové, hladinové, důlkové [7]

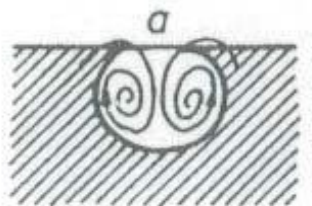
2.3.1. Druhy koroze

V podstatě jde rozdělit tři typy korozního působení, a to:

1. Hladinovou korozi vyvolanou intenzivní volnou povrchovou konvencí v kapalinovém menisku
2. Korozi svislé stěny vyvolanou hustotní volnou konvencí případně též konvencí nucenou
3. Důlkovou korozi vyvolanou intenzivní volnou povrchovou konvencí na rozhraní při fázi, tj. v okolí bubliny plynu, nebo kapky kovu. [7]

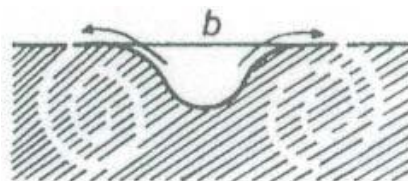
- **Proudění na rozhraní třech fází**

Při studiu mísení dvou kapalin se zjistilo, že důležitou roli nehraje jejich hustota, ale především jejich povrchové napětí. Při kápnutí látky s vyšším povrchovým napětím na hladinu látky s nižším povrchovým napětím dochází k dostředivému proudění, kdy kapalina s vyšším povrchovým napětím pohlcuje do svého objemu kapalinu s nižším povrchovým napětím. [13]



Obr. 3 – Proudění vzniklé na hladině kapaliny po vkápnutí kapaliny s vyšším povrchovým napětím [7]

V opačném případě, kdy kápnutá kapalina má nižší povrchové napětí jako okolní kapalina, dochází k odstředivému proudění. Rozdílné povrchové napětí kapalin vytváří intenzivní proudění kapalin. [13]



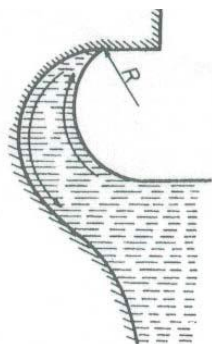
Obr. 4 – Proudění vzniklé na hladině kapaliny po vkápnutí kapaliny s nižším povrchovým napětím [7]

Stykem rozpouštědla s rozpouštěnou látkou vznikne na povrchu pevné látky roztok s odlišnými fyzikálními vlastnostmi, nežli okolní kapalina, vzniknou tedy vlastně kapaliny dvě. Vlivem jejich rozdílného povrchového napětí dochází pak k intenzivnímu proudění a mísení. Takto lze vyjádřit vyšší rozpouštění u hladiny a obdobně i rozpouštění v přítomnosti plynné bubliny, nebo kapky roztaveného kovu. [13]

Při srovnání relativní rychlosti, vyskytujícího se při rozpouštění pevné látky kapalinami, a to jak při nucení konvenci, volné konvenci i konvenci na rozhraní tří fází bylo zjištěno, že největší relativní rychlosti panují u konvence na rozhraní tří fází. Je vidět, že v případě konvence způsobené rozdílným povrchovým napětím stýkajících se fází, vede k nestrmějšímu rychlostnímu profilu a tedy hraniční vrstva má v tomto případě nejmenší tloušťku. [13]

- **Hladinová koroze**

Jedná se o horizontálně orientovanou korozi na rozhraní tří fází. Jak plyne z Obr. 4, jestliže se rozpouštěním pevné látky zvyšuje povrchové napětí taveniny, což bývá při rozpouštění žárobetonových materiálů v taveninách nečastější – stahuje se rozpouštěnou látkou obohacená tavenina do objemové fáze. V ustáleném stavu tak vzniká proudění, které přivádí k povrchu žárobetonového materiálu stále novou čerstvou sklovinu a tím dochází k urychlení koroze. [7]



Obr. 5 – Schéma proudění při hladinové korozi [7]

- **Důlková koroze**

Tato koroze je podmíněna přítomností bublinek plynu, nebo kapiček kovu. Analogicky jako v případě hladinové koroze dochází i zde na rozhraní při fází k intenzivnímu proudění. V případě že bublina plynu nebo kapka kovu je větší, dochází k rozdělení a k postupnému vzniku tzv. krápníčku. Menší bubliny nebo kapky se zavrtávají rychleji. Je však pravděpodobné, že velikost musí být též limitována, neboť od určité minimální velikosti nebudou splněny podmínky pro proudění. Důlkovou korozi jsou rozrušovány

spodní stěny spár, nebo trhlin. Tato koroze v některých případech je natolik destruktivní, že limituje životnost tavicích agregátů. [7]

- **Podhladinová koroze**

Koroze svislé stěny je vyvolána hustotní vlnou konvencí případně též konvencí nucenou, tato koroze je nemíně agresivní. Dochází v ní ke styku pouze dvou fází tudíž rychlost a závažnost této koroze je ve srovnání s výše uvedenými korozemi zanedbatelná.

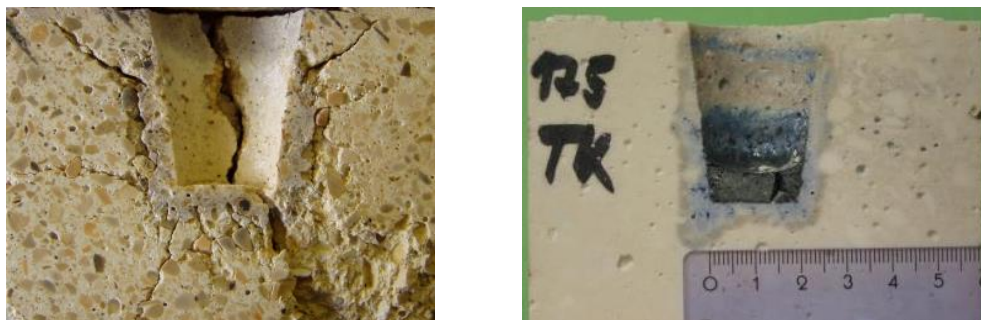
2.3.2. Korozní zkoušky

Stanovení koroze je experimentálně velmi náročné proto se uchylujeme k jednodušším korozivním zkouškám, které jsou vždy srovnávací, což znamená, že jeden vzorek je referenční. Všechny korozivní zkušební metody jsou popsány normou ČSN P CEN/TS 15418.

- **Kelímková korozní zkouška**

Jde o statickou porovnávací zkoušku. Principem této zkoušky je vytvoření zkušební krychle, do které se vyhloubí kelímek obvykle o průměru 45mm a hloubky 50mm. Takto vytvořené kelímky se naplní korozivní látkou a po určité době se zahřívají na zkušební teplotu. Teplota musí být dostatečně vysoká na roztavení korozivní látky, obvykle se pohybuje kolem 1400°C. Přičemž na této teplotě setrvává 1 až 24 hodin. Po ochlazení se kelímky uprostřed vertikálně rozříznou a změří se penetrace nebo úbytek. Případně můžeme zhotovit fotodokumentaci.

Výhodou této zkoušky je její jednoduchost a potřeba běžného laboratorního vybavení. Nevýhodou je, že tato zkouška je statická, tedy že nedochází k žádnému proudění uvnitř kelímku. Další nevýhodou je, že podíl hmotností korozivní látky k žárovzdornému výrobku je relativně malá, takže se s postupujícím rozpouštěním žárobetonového výrobku může měnit chemické složení a agresivita korozivní látky



Obr. 6 – Kelímková koroze

- **Korozní zkouška ponořováním trámečku**

Zkušební těleso ve tvaru trámce, jehož rozměry se nejčastěji pohybují mezi 10 x 10 x 30 mm a 20 x 20 x 200 mm se ve svislé poloze částečně ponoří do korozní látky za stanoveného času a teploty. Zkušební teploty se mohou pohybovat ve velkém rozmezí a to 100°C až 2000°C a doby zkoušek od několika minut až do několika dnů. Vzniklou korozi můžeme posoudit buď vizuálně, nebo na základě změření úbytku ponořené části zkušebního trámečku. Trámeček může být připevněn na držáku, který zároveň slouží i jako víko kelímku.

Tuto zkoušku můžeme provádět dvěma způsoby a to buď jako zkoušku statickou což znamená, že těleso stojí bez pohybu anebo jako zkoušku dynamickou což znamená, že se těleso otáčí.

Výhodou této zkoušky je její jednoduchost, cenová dostupnost. Také že výsledkem lze porovnat různé druhy žárovzdorných materiálů. Největší nevýhodou této zkoušky je to že se stanovuje za izotermických podmínek a proto se skutečné chování za podmínek použití nestanoví, tedy pouze odhadem.



Obr. 7 – Zkušební trámečky [18]

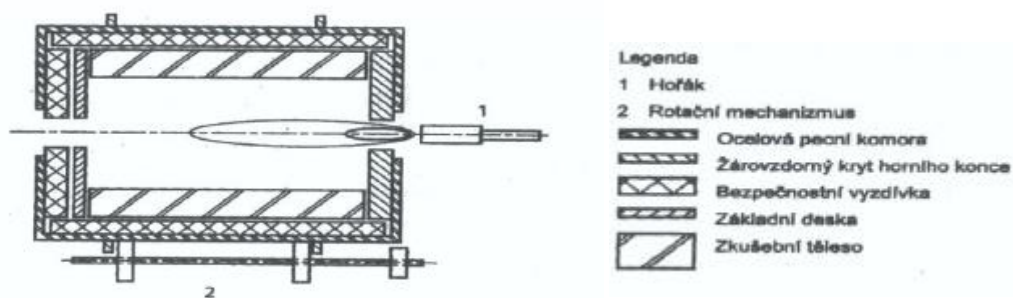
- **Korozní zkouška v rotující bubnové peci**

Jedná se o zkoušku dynamickou. Takto zkouška je zejména určena pro stanovení odolnosti proti strusce žárovzdorných výrobků používaných v metalurgických agregátech, ale může se používat na systémy sklářské nebo cementářské.

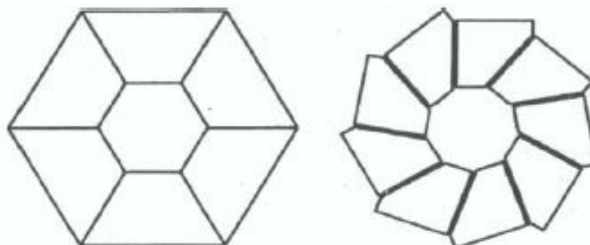
Zkušebním materiálem se vyzdí rotační pec o vnitřním průměru cca 400 mm, délce v rozmezí 500 – 600 mm a tloušťce vyzdívky 50 mm, která se otáčí kolem vodorovné osy. Pec je vyhřívána propanovým nebo vzduchovým hořákem na stanovenou teplotu.

Jestliže je korozivním materiálem struska, měla by být jemně namletá, aby se v peci snadno roztavila. Struska teče po povrchu vyzdžené zkušební látky tak, že kontakt jí a zkušební látkou probíhá dynamicky. Po vybourání vyzdívky se vyhodnocuje úbytek zkušební vyzdívky.

Výhodou této korozní zkoušky je že korozní látku může během zkoušky doplňovat nebo vyměňovat. Že je zkouška dynamická, nikoliv statická. Je možné zkoušet více výrobků najednou. Nevýhodou je že se tato zkouška obvykle vztahuje pouze na kontakt zkoušeného materiálu se struskou. Vyhodnocení může být subjektivně ovlivněno a tento postup je velmi drahý.



Obr. 8 – Schéma rotační bubnové pece [10]



Obr. 9 – Příklad geometrického uspořádání vzorků v bubnové peci [10]

- **Kelímková korozní zkouška v indukční peci**

Tato metoda lze požit jak pro výrobky tvarové tak netvarové, a umožňuje nám provést stanovení odolnosti proti taveninám kovů a jejich struskám v indukční peci. Kov, zejména ocel, a s jeho výrobou související struska se roztaví v indukční peci, přičemž vyzdívka kelímku je zhotovena ze žárovzdorného materiálu, jehož odolnost proti korozi se zkouší. Korozní chování této žárovzdorné sestavy se určí v závislosti na teplotě, času, složení kovu, strusky a atmosféry. [10]

Výhodou je že vzájemné působení atmosféry, žárovzdorného materiálu, kovu a strusky je možné zjistit jediným stanovením. Zkušební podmínky, zejména proudění kovu a strusky, se volí, takové aby simulovaly provozní použití.

Nevýhodou je to že postup je z důvodů složitosti přípravy a provedení poměrně drahý.

3. Problematika koroze vyzdívek tepelných agregátů (rešerše)

3.1. Úvod

Žárovzdorná vyzdívková část tvoří důležitou část konstrukce pece pro spalování a je její nejcitlivější částí. Při provozu je namáhána vysokými teplotami, chemickou korozí a mechanickým zatížením, kterým musí po určitou dobu odolávat a ochránit ostatní části pecního agregátu proti působení teplot a zamezit úniku spalin. Žárovzdorná vyzdívková část určuje nejen životnost agregátu, ale i úsporu energie, tj. zužitkování energie z odpadů pro výrobu tepla nebo elektrické energie.

3.2. Spalovny odpadů

Převážná část konstrukcí spaloven komunálního komunálních odpadů je řešena roštovým topeništěm. Mezi hlavní části roštových spaloven patří podávací zařízení, spalovací rošt, výsypka ložového popela, systém přívodu spalovacího vzduchu, primární (zóna plynného spalování) a sekundární (zóna dohořívání spalin) spalovací komora a pomocné hořáky. Hlavní korozivní vlivy působící ve spalovnách odpadů můžeme vidět v tab. 1.

| Zóna | Vysoušení | Zplyňování | Hoření | Dohoření |
|-----------------------------|------------------------|--|---|------------------------------|
| Teplota Atmosféra | 50 - 300°C redukční | 300-800°C redukční / oxidační | 800-1400°C silně oxidační | 1300-500°C slabě oxidační |
| Odpařování H ₂ O | velké množství | menší množství | žádné | žádné |
| Hoření | tavení plastů a nylonů | organické látky (plasty, dřevo, oblečení) | všechny ostatní materiály | clazení vyhořelého materiálu |
| Vznik kouřových plynů | malý | obrovský | menší | žádný |
| Složení kouřových plynů | H ₂ O, CO | CO, dioxiny, přítomnost Cl, Br, R, I, CN, SCN, NH ₃ | NO _x , SO _x , uvolňování Zn, Pb, Bi, Hg, Sn, přítomnost alkálií | žádné |
| Vznik úletového popílku | žádný | suchý porézní popílek | tavicí eutektikum (alkálie, +Fe ₂ O ₃ +SiO ₂) | žádný |

Tab. 2: Spalovny pevných odpadů – typy koroze [13]

V průběhu hoření odpadních surovin se do spalin uvolňují prvky a sloučeniny, které způsobují korozi pecního agregátu. V tab. 2 jsou uvedené reakce probíhající na roštu spalovny, složení kouřových plynů uvolněné v průběhu hoření.

| Zóna | Vysoušení | Zplyňování | Hoření | Dohoření |
|---|--------------|--|---|-------------------------|
| Abráze | silná | méně významná | náhodilá | náhodilá |
| Teplotní šoky | velmi velké | méně velké | bezvýznamné | - |
| Infiltrace plynů žáromateriálu | žádná | začátek infiltrace plynů | silná kondenzace plynů a těkavých kovů | nižší úroveň infiltrace |
| Kondenzace ve vyzdívkě | žádná | kyselé kondenzáty pod rosným bodem sloučenin | velký vznik kyselých kondenzátů těkavých kovů | žádná |
| Chemická koroze pracovní části vyzdívkovy | nízká koroze | koroze F ₂ , Cl ₂ , Br ₂ a CO | silná oxidace O ₂ , Cl ₂ , F ₂ | snížení oxidace |
| Vznik nálepků strusky | žádné | prakticky žádné | náznak nálepků | žádné |

Tab. 3: Spalovny pevných odpadů – pracovní zóny a hlavní reakce [13]

Vliv složení kouřových plynů a eutektických tavenin na trvanlivost vyzdívky lze rozdělit dle teploty v pecním agregátu. Do teplot 500 °C dochází k nízkoteplotní korozi působením chloridů na ocelové prvky konstrukce, případně působením síranů na matrici žárobetonů. Současně se objevuje vznik solí s nízkou eutektickou teplotou tání a elektrochemická koroze ocelové konstrukce. Při teplotě 500 – 800 °C dochází ke vzniku nálepků alkalických síranů. Vysokoteplotní koroze začíná při 800 °C. Žárovzdorná vyzdívka je infiltrována alkáliemi a působením CO, případně změnou atmosféry. Při teplotě 1000 °C se už objevuje větší výskyt taveniny, které musí žárovzdorná vyzdívka odolávat.

Jelikož je složení komunálního odpadu příznivé pro vznik eutektických tavenin, které snadno reagují se žárovzdorným materiálem je nutné pro tyto vyzdívky použít vysocehlinité žárovzdorný materiál s obsahem Al_2O_3 na 80% nebo materiál na bázi SiC.

Dále může u agregátů spaloven odpadů vznikat alkalická koroze, která je způsobená reakcí alkalických oxidů a jejich sloučenin se žárovzdorným materiálem na hlinitokřemičité bázi při teplotách nad 800°C. Kdy vznikají nové krystalické fáze živcových minerálů a $\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, které mají vysokou teplotu tání někdy až 1693 °C, zaujímají větší objem než původní materiál a způsobují expanze, které jsou okolo 15 – 30% a degradaci vyzdívky pecního agregátu. Tyto nové krystalické fáze se také vyznačují mnohem větší teplotní roztažností. Ve spalovnách se tato koroze vyskytuje zejména v oblasti vstupní části spalovací komory a c sekundární spalovací komoře.

Zvýšení odolnosti proti alkalické korozi lze docílit vysokou hutností materiálu a snížením penetrace, použitím chemické fosfátové vazby, vhodně zvolenou keramickou vazbou s nižším obsahem Al_2O_3 a přidáním přísad, např. SiC. Při nižším obsahu Al_2O_3 pod 30% je příznivější vznik draselného živce ortoklasu $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, který taje při 1150 °C inkongruentně za vzniku taveniny a leucitu. Tato vzniklá tavenina působí tzv. glazovacím efektem a uzavře kapiláry v žáromateriálu.

Trvanlivost konstrukce spalovny odpadů je ovlivněná už při projektu, tj. návrhu konstrukce a výběru vhodné žárovzdorné vyzdívky v závislosti na kvalitě komunálního odpadu. Důležité je i zajištění optimálního výkonu linky, řízení teploty spalování a zamezení přehřátí linky.

Žárovzdornou vyzdívku volíme v závislosti na korozních podmínkách v pecním agregátu. V místech výskytu taveniny je nutné volit vysocehlinité korundové žárovzdorné materiály, případně korundové materiály s přídavkem ZrO_2 pro snížení snášivosti materiálu, nebo přídavkem Cr_2O_3 snižující penetraci. U hlinitokřemičitých žáromateriálů je vhodný přídavek SiC, který snižuje vznik nálepků a zvyšuje odolnost proti alkalické korozi. [13]

3.3. Sklářský průmysl

Sklářský průmysl je významný spotřebitel žárovzdorných materiálů, i když co do objemu nepatří mezi nejvýznamnější. Na žárovzdorné materiály používané ve sklářském průmyslu, zejména pak na ty, které jsou v přímém styku se sklovinou, jsou kladeny ty nejpřísnější požadavky. Důležitá je chemická čistota a kvalitní povrch, aby nedocházelo ke znehodnocení skloviny, a stejně jako u jiných průmyslových pecí se hledají a vyvíjejí žárovzdorné vyzdívky s dlouhou životností. Všechny tyto požadavky na žárovzdorné materiály souvisejí s problémem koroze.

Pro vyzdívky sklářské klenby se tradičně používá dinas, především kvůli vysoké únosnosti v žáru, malé teplotní roztažnosti a výrazně nižší ceně oproti taveným žárovzdorným materiálům, které lze také použít. S postupným vývojem technologie tavení se vyvíjí také dinas, který se musí přizpůsobit vyšším nárokům na klenby pecí, tak aby byla sladěna životnost klenby a bazénu. Používá se klasický sklářský dinas DSS a vysoce čistý dinas DSA a pro klenby kyslíkových pecí se používá vysoce hutný dinas s nižší pórovitostí s označením DOX, případně lze použít ještě hutnější DOLL s nižším obsahem CaO. Velmi důležitou částí klenby je izolace, která ovlivňuje vrstvu zkondenzovaných alkálií v dinasovém kamenu a je tvořena izolačním dinasem (DLS) a těsnící zálivkovou hmotou.

Při provozu sklářských agregátů může dojít k těmto korozím:

- Koroze dinasu ve sklářské klenbě
- Koroze litých žárovzdorných materiálů

V případě sklářských agregátů se nejčastěji jedná o korozi chemickou, kdy reaguje žáromateriál s roztavenou sklovinou, s alkalickými párami, s kondenzovanými alkáliemi za přispění vysokých teplot. Samozřejmě reakce žáromateriálu s korozním médiem je tím menší, čím je menší kontakt těchto dvou fází. Proto předpokladem pro lepší korozní odolnost žáromateriálů, které jsou ve styku s korozním médiem, je nízká pórovitost a kvalitní povrch s minimem pórů, protože tyto jsou zárodky koroze. Malá smáčivost povrchu roztavenou sklovinou, které lze docílit přidávkem ZrO_2 , zvyšuje korozní odolnost žáromateriálu. Největší odolnost mají zirkoničité materiály a odolnost klesá se snižováním obsahu ZrO_2 . Dalším předpokladem, že nebude docházet k chemické reakci mezi sklovinou a vyzdívkou je chemická čistota žáromateriálů, které by neměly obsahovat sloučeniny reagující se sklovinou, jako jsou: Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO atd. Z pohledu výroby žárovzdorných materiálů, mají nejkvalitnější povrch a nejmenší pórovitost elektrotavené materiály, které mají také největší odolnosti proti korozi.

Koroze žárovzdorných materiálů ve sklářských agregátech je jeden z procesů, který vždy bude doprovázet výrobu skla. Špičkové elektrotavené nebo isostaticky lisované žáromateriály mají korozní odolnost nejvyšší. Lité pálené materiály, dinas a další se však stále vyvíjejí, jejich korozní odolnost se zvyšuje a mají podstatnou výhodu v nižší ceně. Příkladem mohou být klenby sklářských pecí s kyslíkovým spalováním, u kterých byl dinas DSS úspěšně nahrazen dinasem DOX s nižší pórovitostí a brzy může být nahrazen špičkovým dinasem DOLL s nízkým obsahem CaO a s pórovitostí 16%. Technologií lití lze vyrobit přesné a složité tvary z vysoce čistých materiálů na bázi andalusitu, mullitu, korundu, ale i zirkonmullitu s obsahem ZrO₂ až 40%. [16]

3.4. Spalovny biomasy

Pro zhotovení vyzdívek těchto zařízení se používá celá škála žáromateriálů, od klasických pálených, přes netvarové, až po různé druhy izolací. Hlavní vlivy, které působí na vyzdívkou v agregátech spalující biomasu jsou:

- Chemická koroze za vysokých teplot:
 - Rozrušení reakcí vyzdívkou s alkalickými sloučeninami
 - Koroze taveninou popela
 - Koroze kyselými parami a kondenzáty
- Prudké změny teploty vyzdívek

Původcem chemických útoků vyzdívek jsou nespalitelné (anorganické) zbytky biomasy, což značí látky, které zůstávají obsaženy v popelu, popřípadě v různých nálepcích apod. Údaje z chemických analýz popelů ukazují vysoké podíly látek snižujících jeho teplotu tavení, především draslíku a vápníku. Dle chemického složení se mnohé popele podobají nízkotavitelným sklům. Orientační zkouška tavitelnosti popelů potvrdila vznik sklovitého nálepku na žárovzdorné podložce již od teplot cca 1000°C.

Podobně jako u agregátů spaloven odpadů tak i zde vzniká koroze alkalickými sloučeninami, kdy dochází k odlupování povrchové vrstvy, rozpraskání, prohýbání jednotlivých dílů vyzdívkou, k vyboulení celých stěn a jejich sesunutí. Toto poškození se obvykle neobjevuje v celém objemu zabudované vyzdívkou, ale jen v některých zónách, obvykle v místech s teplotami okolo 800 - 1100°C.

Řešení tohoto problému je volba a především vývoj žárobetonových materiálů, které vykazují dobrou rezistenci vůči reakcím s alkáliemi a především netvořící sloučeniny, jejichž vznik je doprovázen nárůsty objemů.

Další poškození vyzdívky co může nastat je koroze taveninou popela. Převážná část nespalitelných zbytků z používané škály paliv jsou nízkotavitelné látky s vysokým podílem sloučenin alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Pokud se vyskytují v tepelném zařízení ve formě taveniny, reagují velmi agresivně se žáruvzdornou vyzdívkou, kterou v poměrně krátkém čase degradují. Výrobci volní pro prodloužení životnosti v zásadě dvě základní opatření. Jako hlavní se ukazuje udržet teplotu ve spalovacím prostoru pod teplotou tavení popela, nebo alespoň ve výši, kdy popel tvoří pouze velmi viskózní hmotu. V mnohých případech to ale není možné například z konstrukčních důvodů, kdy nelze vždy v topeništi eliminovat všechna místa s vyšší teplotou. Někdy nastává kolísání teplot díky časté změně kvality a výhřevnosti převážně odpadních paliv.

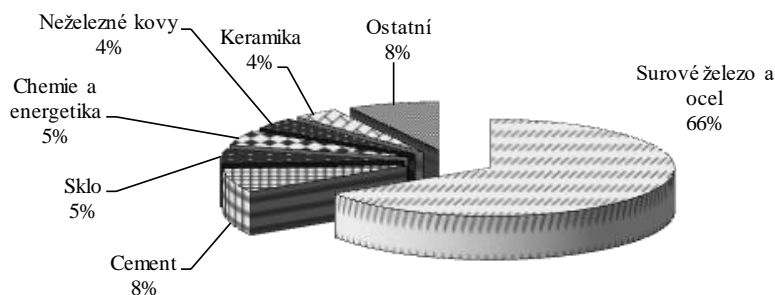
Poslední možností příčiny degradace vyzdívky agregátů biomasy jsou náhle změny teplot. Vznikají mechanické napětí, které vedou ke vzniku trhlin a rozšiřování trhlin a následné destrukci vyzdívky. U výkonově velkých agregátů spalující biomasu tento problém není tak výrazný. Protože jako součástí velkých kotelen pracují většinou nepřetržitě. Kolísání výkonu a tím i teplot vyzdívky je pozvolné. Mimo to velká hmotnost vyzdívky akumuluje značné množství tepla, takže při případné odstávce dochází k pomalému chladnutí a pozvolnému uvolňování napětí ve vyzdívce. [17]

3.5. Závěr

Z uvedených poznatků z různých tepelných agregátů můžeme vidět, že alkalická, chemická či mechanická koroze se ve svých obdobách týká všech tepelných agregátů. Lze očekávat, že přijdou další novinky ve výrobě spalovacích zařízení a tak je důležité, abychom tyto poznatky o korozi prohlubovali a vyvíjeli dále. Tato problematika ještě zdaleka není dostatečně prozkoumána. Ráda bych tedy na tuto kapitolu navázala novými trendy ve vývoji právě žáromonolitů v další kapitole.

4. Nové trendy v oblasti netvarových žáromateriálů (rešerše)

Ačkoliv spektrum spotřebitelů žárovzdorných materiálů je různorodé, hlavním odběratelem byl, je a pravděpodobně ještě dlouho zůstane metalurgický průmysl. Pro výrobu surového železa a oceli jsou určeny dvě třetiny světové produkce žárovzdorných materiálů. Obr. č. 4 ukazuje spotřebu žárovzdorných materiálů v jednotlivých průmyslových odvětvích. [15]



Obr. 10 – Spotřeba žárovzdorných materiálů v jednotlivých průmyslových odvětvích [15]

Vývoj žárovzdorných materiálů jde cestou zvyšování jejich životnosti, řešení ekologických problémů při jejich výrobě a použití a docílení maximální funkčnosti keramiky.

Hlavní strategické cíle jsou orientovány na:

- výzkum a vývoj nových vysoce jakostních druhů netvarových žárovzdorných materiálů,
- zdokonalení procesů při opravách vyzdívek za tepla,
- použití nových surovin (přírodních i syntetických) pro výrobu nových kompozitních materiálů,
- studium mikrostruktury výrobků za účelem zvýšení jejich užitných vlastností,
- vývoj kompozitních materiálů pro nejnáročnější podmínky použití (velmi vysoké teploty, abraze, chem. koroze, teplotní šoky...),
- vývoj nových technologií na zhotovení žárobetonových prefabrikátů,
- zdokonalení výrobních procesů při výrobě vysocehlinitých a bazických tvárníc za účelem zlepšení jejich jakostních parametrů. [15]

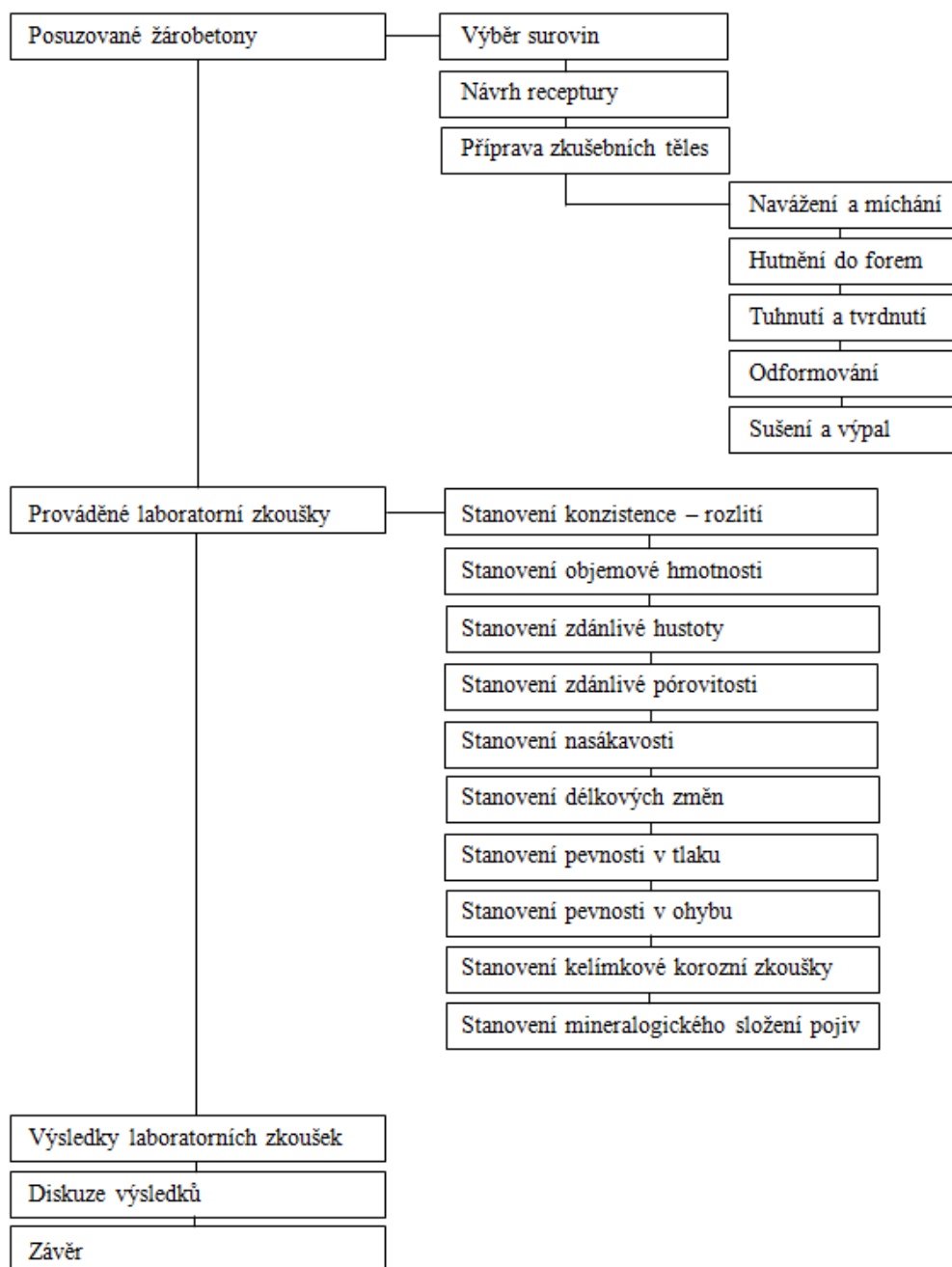
V současné době se problematikou v oblasti žáromateriálů zabývá mnoho fakult, jako jsou:

- Ústav skla a keramiky VŠCHT Praha tady je vývoj zaměřen zejména na žáromonolity s důrazem na vláknité materiály a žárobetony a jejich vlastností za vysokých teplot.
- VUT FAST Brno ústav THD zde se zabýváme především stanovení vlastností, mikrostruktury a optimalizací vlastností žárobetonů. Konkrétně tedy vývoj dinasu.
- VUT FAST Brno ústav ÚCHM zde se podílejí zejména na posuzování a vývoji dinasu, aplikačních problémech v chemickém průmyslu a na vývoji speciálních materiálů.
- VŠB – TU Ostrava, fakulta metalurgie a materiálového inženýrství na Katedře tepelné techniky kde se zaměřují na vysokopecní a strusky a geopolymery.

Toto je jen ukázka fakult zabývajících se obecně žáromonolity. Mnoho z nich úzce spolupracuje s firmami a snaží se řešit reálné problémy vzniklé v agregátech či pecích. Další se snaží vyvíjet a zkoumat nové materiály a možnosti, které máme v oblasti žáromonolitů.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

Cílem této experimentální části je odzkoušení nově navržených receptur firmy P-D Refractories CZ a.s., která se rozhodla zavést do své výroby produkty firmy Nabaltec AG. Firma Nabaltec AG slibuje jednak zjednodušení výroby tedy v ohledu na množství používaných surovin, ale především značné zlepšení žárovzdorných vlastností a koroze vzdornosti žárobetonů a výrobků z nich. Ověření požadovaných vlastností především tedy odolnosti proti korozi a konzistence směsi bylo provedeno dle platných norem. Suroviny potřebné pro tento experiment poskytla firma P-D Refractories CZ a.s..



1. Metodika provedených zkoušek

1.1. Konzistence – rozlívání

Tato zkouška byla provedena dle normy ČSN EN 1402 – 4. Namíchaná směs byla uložena do předem naolejované formy kónického tvaru a výšky 50 mm. Tato forma byla položena na podložku vibračního stolu. Směs žárobetonu se bezprostředně nalije do formy do výšky horní hrany nejpozději do 30 sekund od namíchání. Vibrační stůl se zapne, přičemž veškerý materiál, který přetekl, se následně odstraní. Vibrace skončí po 30 sekundách. Forma se vertikálně sejme vzhůru a vibrační stůl se vypne po 30 sekundách. Po rozlívání se změří dva na sebe kolmé průměry rozteklého vzorku. Z hodnot se stanoví průměr a zaznamená se. Hodnota roztékavosti se značí F_v a udává se v %.

Hodnota roztékavosti se vypočte se dle vzorce:

$$F_v = \frac{d - d_0}{d_0} \cdot 100 \text{ [%]}$$

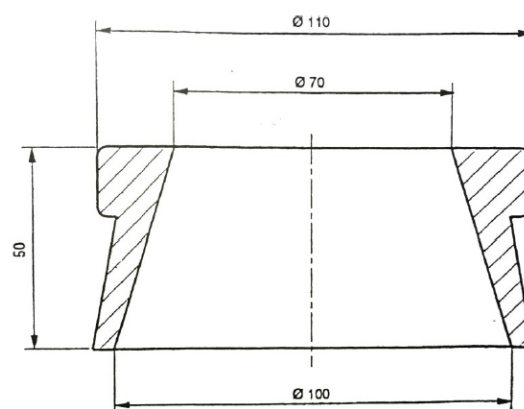
Kde:

d je střední průměr rozteklého vzorku [mm]

d_0 je původní spodní průměr [mm]



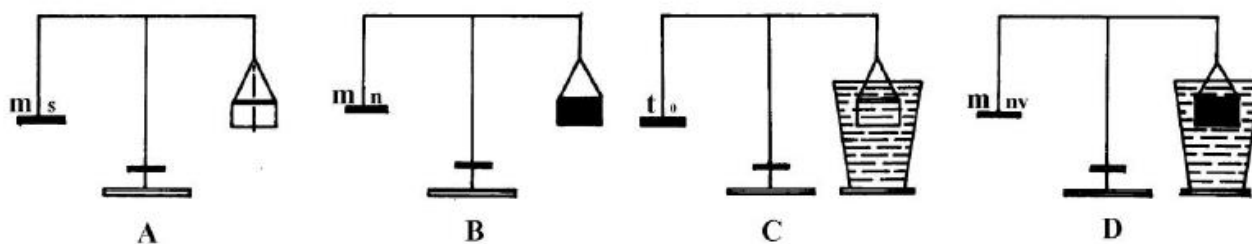
Obr. 11 – Stanovení rozlívání směsi



Obr. 12 – Ocelová forma pro stanovení konzistence

1.2. Objemová hmotnost

V tomto experimentu se jednalo o objemovou hmotnost stanovenou hydrostatickým vážením. Vzorky použity pro tuto zkoušky byly odebrány při zkoušce pevnosti v tlaku. Tyto vzorky byly nejprve zváženy v suchém stavu, a následně vpraveny do exikátoru. Z exikátoru byl pomocí vodní vývjevy odčerpán vzduch a tím pádem byl vytvořen podtlak přibližně 80 kPa. V tomto stavu byly vzorky ponechány 15 minut. Následně do exikátoru byla připouštěna voda tak, aby vzorky byly přibližně 2 cm pod hladinou vody a zároveň byl stále udržován podtlak. Dále byly vzorky v tomto stavu ponechány, dokud podtlak exikátoru samovolně neklesl na nulu. Vzorky byly následně jednotlivě vyjmuty z exikátoru a hydrostaticky váženy (pod vodou) a vráceny zpět do nádoby s vodou. Po zvážení šech vzorků ve vodě jsou nasáklé vzorky váženy na vzduchu, postupně jsou vyjímány z vody, na povrchu otírány tkaninou a ihned váženy.



Obr. 13 – Schéma postupu hydrostatického vážení

Následně došlo k vyhodnocení pomocí následujícího vzorce:

$$OH = \frac{m_s}{m_n - m_{nv}} \cdot \rho_v \quad [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$$

Kde:

m_shmotnost suchého vzorku [g]

m_nhmotnost nasáklého vzorku váženého na vzduchu [g]

m_{nv}hmotnost nasáklého vzorku váženého hydrostaticky [g]

ρ_v hustota vody (1000 kg/m^3)

1.3. Zdánlivá hustota

Udává hmotnost vysušeného vzorku na jednotku jeho objemu včetně uzavřených pórů. Pokud vzorek nemá uzavřené póry pak se zdánlivá hustota rovná měrné hmotnosti (hustotě). Stanovuje se současně se stanovením nasákavosti, objemové hmotnosti a zdánlivé pórovitosti dle vzorce:

$$ZH = \frac{m_s}{m_s - m_{nv}} \cdot \rho_v \quad [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$$

Kde:

m_shmotnost suchého vzorku [g]

m_nhmotnost nasáklého vzorku váženého na vzduchu [g]

m_{nv}hmotnost nasáklého vzorku váženého hydrostaticky [g]

ρ_v hustota vody (1000 kg/m³)

1.4. Stanovení zdánlivé pórovitosti

Udává, jaký je poměr objemu otevřených pórů vzorku k jeho celkovému objemu včetně pórů. Je přesnějším určením pórovitosti mikrostruktury, než nasákavost. Stanovuje se současně se stanovením nasákavosti, objemové hmotnosti dle vzorce:

$$PZ = \frac{m_n - m_s}{m_n - m_{nv}} \cdot 100 \quad [\%]$$

Kde:

m_shmotnost suchého vzorku [g]

m_nhmotnost nasáklého vzorku váženého na vzduchu [g]

m_{nv}hmotnost nasáklého vzorku váženého hydrostaticky [g]

ρ_v hustota vody (1000 kg/m³)

1.5. Stanovení nasákavosti

Je jedna z nejdůležitějších parametrů, která charakterizuje mikrostrukturu vzorku, a to konkrétně jeho pórovitou strukturu. Je to schopnost materiálu přijímat kapalinu. Nasákavost odpovídá struktuře materiálu. Vysoká nasákavost odpovídá pórovité struktuře, zatímco hutný materiál a slinutý výrobek má nasákavost nízkou.

Stanovuje se v % dle vzorce:

$$NV = \frac{m_n - m_s}{m_s} \cdot 100 \quad [\%]$$

Kde:

m_shmotnost suchého vzorku [g]

m_nhmotnost nasáklého vzorku váženého na vzduchu [g]

1.6. Stanovení trvalých délkových změn

U zkušební tělesa, v tomto případě zkušebního trámečku o rozměru 40 x 40 x 160 mm došlo ke změření délkových rozměrů pomocí digitálního posuvného měřidla s přesností na $\pm 0,1$ mm. Toto měření bylo provedeno po vysušení a následně po vypálení vzorku. Trvalé délkové změny udávají změnu délek stanovených po vysušení L_1 a po výpalu L_t . Změna délky výpalem se stanoví dle vzorce:

$$L_f = \frac{L_t - L_1}{L_1} \cdot 100 \quad [\%]$$

Kde:

L_1 je rozměr po vysušení [mm]

L_t je rozměr po výpalu [mm]

1.7. Stanovení pevnosti v tlaku

Tato pevnost je dána maximální silou, která působí na danou plochu a způsobí porušení zkušební vzorku. Byl změřen 3 – krát každý rozměr zkušební tělesa. Následně očištěna plocha tlačné desky lisu. Těleso bylo uloženo na střed spodní tlačné desky lisu s přesností $\pm 1\%$ a zatěžovali jsme rychlostí $0,6 \pm 0,2$ MPa/s až do porušení.

Výpočet byl proveden dle vzorce:

$$\sigma = \frac{F_{max}}{A} \quad [N \cdot mm^{-2}]$$

Kde:

σ_{pd}pevnost v tlaku [N/mm²]

F.....zatěžovací síla [N]

S.....tlačná plocha [mm²]



Obr. 14 – Zkouška v tlaku zkušební vzorku

1.8. Stanovení pevnosti v ohybu

Byl změřen 3 – krát každý rozměr zkušební tělesa. Následně očištěna plocha tlačných válečků lisů. Těleso bylo uloženo do lisu a zatěžovali jsme rychlostí $0,4 \pm 0,6$ MPa/s až do porušení. Vypočet byl proveden dle vzorce:

$$\sigma_F = \frac{3 F_{max} \cdot L_s}{2 b \cdot h^2} \quad [N \cdot mm^{-2}]$$

Kde:

σ_F pevnost v tahu ohybem [N/mm^2]

F_{max} maximální zatížení [N]

l vzdálenost mezi podpěrnými válečky [mm]

d_1, d_2rozměry příčného řezu [mm]



Obr. 15 – Zkouška v ohybu zkušební vzorku

1.9. Stanovení kelímkové korozní zkoušky

Tato zkouška byla podrobně popsána v teoretické části této bakalářské práce.

1.10. Stanovení mineralogického složení

Rentgenová difrakční analýza je založena na difrakci rentgenových paprsku a na krystalické mřížce vzorku, používá se pro stanovení mineralogického složení. Rentgenogram je graf závislosti intenzity odražených paprsku RTG záření (I/I_0) na úhlu dopadu záření (úhel 2θ). Postup při vyhodnocení rentgenogramu je založen na intuitivním porovnání tzv. peaků v rentgenogramu, což značí zvýšenou intenzitu odražených paprsků RTG záření, s tabelovanými hodnotami mezirovinných vzdáleností minerálu. [19]

V tomto případě nemuselo dojít k pomletí vzorků na jemnou frakci, neboť vzorky měly dostatečně jemnou strukturu. Tyto vzorky byly umístěny do rentgenového přístroje propojeného s PC. Výstupem měření byl soubor naměřených mezimřížkových vzdáleností.

Po vyhodnocení obsahu minerálů ve vzorcích byly sestrojeny grafy a ty porovnány s mezimřížkovou vzdáleností minerálu se zdrojů.

2. Posuzované žárobetony

2.1. Receptury žárobetonových směsí

| Receptura | | A98KF | SF 11 | RM 11 | ULM 11 |
|------------------------|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Surovina | Zrnitost [mm] | Podíl [%] | Podíl [%] | Podíl [%] | Podíl [%] |
| Tabulární oxid hlinitý | 0,2-5 | 62 | 62 | 62 | 62 |
| Tabulární oxid hlinitý | 0-0,2 | 21 | 13,1 | 7,8 | 8 |
| Směs SF11 | | | 24,9 | | |
| Směs RM11 | | | | 30,2 | |
| Směs ULM11 | | | | | 30 |
| KF98 | | 17 | | | |
| Zpomalovač tuhnutí | | 0,4 | | | |
| Urychlovač tuhnutí | | 0,4 | | | |
| Fibrin23 | | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 |

Tab. 4: Receptury žárobetonových směsí

2.2. Použité suroviny

- **Tabulární oxid hlinitý:**

Je používán jako ostřívo v žárovzdorné směsi a to jak tvarových tak i netvarových. Využití tabulárního oxidu hlinitého je v mnoha průmyslových odvětvích. Používá se zejména pro svou vysokou odolnost proti vysokým teplotám, velmi malým objemovým změnám, chemické odolnosti, vysoké čistotě, mechanické stabilitě, velké odolnosti proti opotřebení. V dalším textu je označován jako T60.



Obr. 16 – Tabulární oxid hlinitý

- **Zpomalovač tuhnutí:**

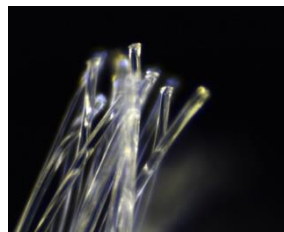
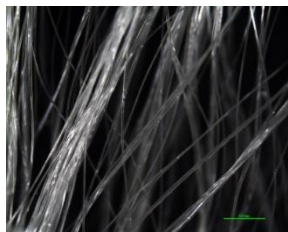
Zpomalovač tuhnutí je přísada, která oddaluje počátek tuhnutí čerstvého betonu v závislosti na dávce cementu, vodním součiniteli a teplotě okolí. Přísada nemá další vedlejší účinky a nezvyšuje obsah vzduchu ve směsi. Umožňuje i při vysokých teplotách betonu při odpovídajícím dávkování prodloužit dobu zpracovatelnosti na požadovanou hodnotu.

- **Urychlovač tuhnutí:**

Urychlovač tuhnutí, je to přísada, jejíž základní funkcí je urychlení nárůstu počátečních a krátkodobých pevností, spojené s urychlením vývinu hydratačního tepla. Čehož se využívá zejména v zimním období.

- **Fibrin23:**

Je to monofilamentní vlákno z polypropylénu, které zabraňuje především vzniku trhlin v důsledku smrštění.



Obr. 17 – Monofilamentní polypropylénová vlákna

Následující složky, tedy ULM 11, RM 11 a SF 11 jsou připravené směsi reaktivních kysličníků hlinitých s dalšími přísadami nahrazujících cement, regulátor tuhnutí, mikroplniva. V tomto případě je směs tvořená z frakcí žárovzdorných ostřiv a matrice je pouze NABACAST.

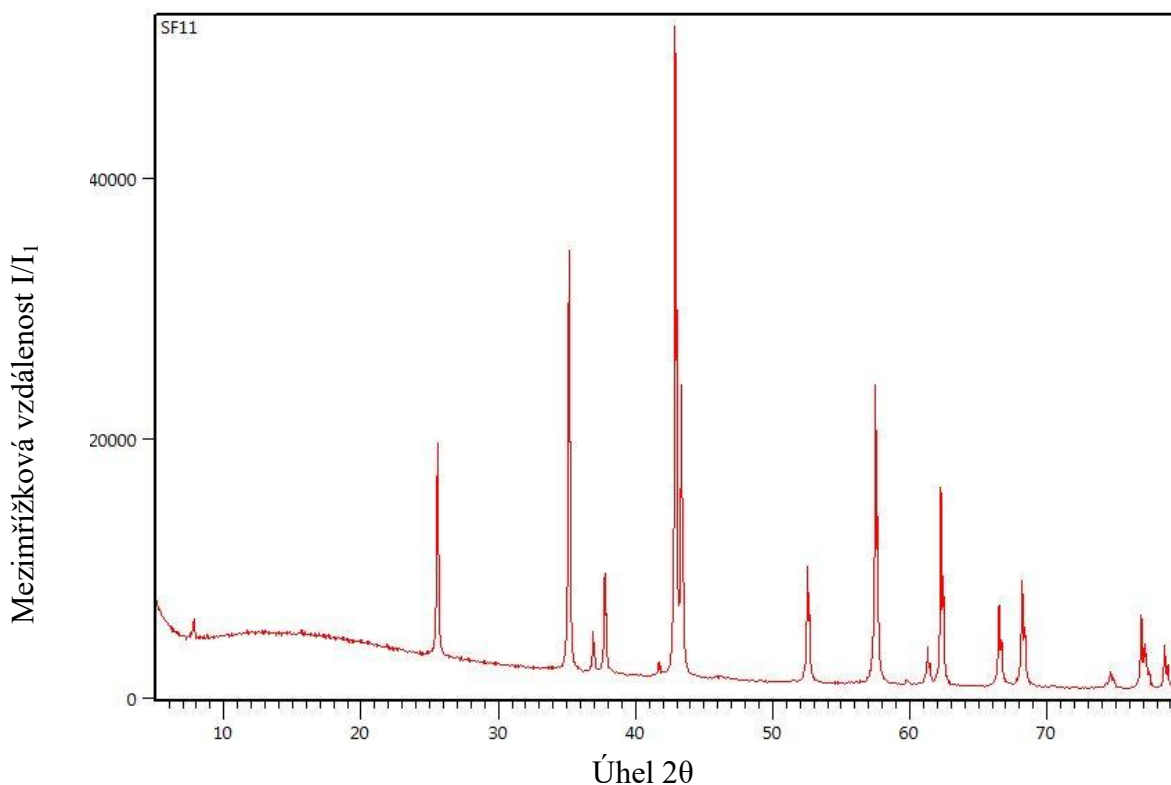
NABACAST je bezcementový, jehož chemické složení je zastoupeno Al_2O_3 a zbytek MgO. Jako výhodu výrobce uvádí větší odolnost proti korozi, protože eliminuje CaO, které snižuje viskozitu taveniny a usnadňuje penetraci do žárovzdorného materiálu, dále u směsi s vyšším obsahem MgO vytváří vznik spinelu „in situ“.

- **ULM 11, RM 11**

U této směsi bylo kromě frakcí tabulárního oxidu hlinitého použito i 9% vysoce slinutého mullitu. Mullit se používá jako vysoce kvalitní surovina pro žárovzdorné materiály. Jeho malý obsah nečistot zajišťuje vysokou kvalitu a tím, značné výhody oproti přirozeně se vyskytujícím se hlinitokřemičitanům. Má velmi dobrou chemickou a žárovzdornou odolnost a vynikající stabilitu při vysokých teplotách.

- **SF 11:**

Tato směs je složena pouze z několika frakcí tabulárního oxidu hlinitého.



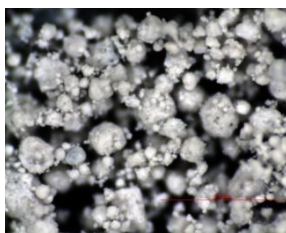
Obr. 18 – Mineralogické složení suroviny SF 11

| Minerál Korund α – Al_2O_3 | | |
|---|------------------|-------|
| Úhel 2 θ | I/I ₁ | d nm |
| 25,6 | 60 | 0,347 |
| 35,1 | 80 | 0,255 |
| 38,3 | 60 | 0,238 |
| 42,5 | 100 | 0,208 |
| 52,5 | 80 | 0,174 |
| 57,6 | 100 | 0,160 |
| 59,9 | 40 | 0,154 |
| 61,4 | 40 | 0,151 |
| 66,8 | 70 | 0,140 |

Tab. 5: Mezimřížkové vzdálenosti korundu

- **KF98:**

Tato složka zahrnuje jak plniva tak mikroplniva. Bylo zde použito jak mikrosiliky, která zlepšuje schopnost průtoku žárobetonů při nízkém stavu vody a podporuje tvorbu mullitu nad 1300°C. Tak například malého množství vysoce hlinitanového cementu. I když směsi v tomto experimentu jsou nazývány bezcementové, obsahují velmi malé množství vysoce hlinitanového cementu z důvodu urychlení počátečních manipulačních pevností ve výrobě, z důvodu dřívějšího odformování a dalšího zpracování výrobku.



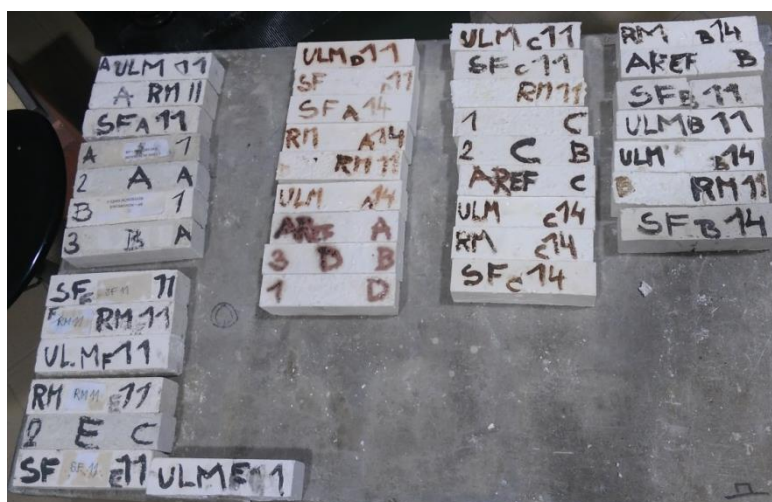
Obr. 19 – Mikrosilika

2.3. Příprava zkušebních těles

Dle receptury byly naváženy jednotlivé složky žárobetonové směsi. Následně se takto navážené složky daly do normové mechanické míchačky. Směs se za sucha míchala 1 – 2 minuty. Následně se přidala polovina doporučené záměsové vody a dále se pokračovalo v míchání 0,5 – 1 minutu. Druhá polovina záměsové vody se přidávala postupně do dosažení požadované konzistence. Míchání probíhalo další 2 – 4 minuty.

Dále byla tato žárobetonová směs uložena do forem a vibrována. Z jednoho typu směsi byly vytvořeny vždy nejméně 4 zkušební trámečky o rozměrech 40 x 40 x 160 mm. Formy se směsí byly ponechány 24 hodin v laboratoři. Další den došlo k odformování vzorků.

Následně došlo k vysušení vzorků při teplotě (± 110 °C). Po vysušení byly vzorky označeny žáruvzdornou barvou pro pozdější identifikaci, změřeny, zváženy a vypáleny. Byly tři vypalovací teploty a to, 1000°C, 1200°C a 1500°C. Z každé záměsi byl vždy jeden vzorek vypálen na požadovanou teplotu a minimálně jeden zůstal ve vysušeném stavu. Nárůst teploty při výpalu byl lineární 4°C za minutu. K vychladnutí došlo samovolně v peci. Takto vypálené vzorky byly opět zváženy a změřeny pro stanovení délkových změn.



Obr. 20 - Zkušební vzorky

3. Výsledky laboratorních zkoušek

| Typ směsi | AF98KF | | | |
|--|------------|---------|---------|---------|
| Množství vody | 4,98% | | | |
| Rozlití | 22 x 22 cm | | | |
| Vzorek | A A98KF | B A98KF | C A98KF | A A98KF |
| Teplota výpalu | 110°C | 1000 °C | 1200°C | 1500°C |
| Δl - Trvalé délkové změny [%] | --- | -0,62 | -0,59 | -1,01 |
| Pevnost v tahu za ohybu [MPa] | 7,2 | 9,5 | 37,3 | 36,6 |
| Pevnost v tlaku [MPa] | 20,1 | 43,4 | 169,4 | 162,2 |
| Objemová hmotnost [kg/m ³] | 3100 | 3110 | 3080 | 3200 |
| Zdánlivá hustota [kg/m ³] | 3580 | 3600 | 3890 | 3700 |
| Zdánlivá pórovitost [%] | 10,48 | 13,69 | 20,83 | 13,66 |
| Nasákavost [%] | 2,14 | 4,40 | 6,77 | 4,27 |

Tab. 6: Vlastnosti žárobetonové směsi AF98KF

| | | | | |
|--|------------|----------|----------|----------|
| Typ směsi | ULM 11 | | | |
| Množství vody | 4,29% | | | |
| Rozlité | 22 x 22 cm | | | |
| Vzorek | A ULM 11 | B ULM 11 | C ULM 11 | D ULM 11 |
| Teplota výpalu | 110°C | 1000 °C | 1200°C | 1500°C |
| Δl - Trvalé délkové změny [%] | --- | -0,39 | 0,37 | -0,48 |
| Pevnost v tahu za ohybu [MPa] | 3,8 | 5,1 | 24,3 | 43,2 |
| Pevnost v tlaku [MPa] | 9,1 | 15,3 | 69,4 | 153,1 |
| Objemová hmotnost [kg/m ³] | 3200 | 3310 | 3120 | 3510 |
| Zdánlivá hustota [kg/m ³] | 3660 | 3630 | 3650 | 4150 |
| Zdánlivá pórovitost [%] | 12,47 | 8,94 | 14,44 | 15,33 |
| Nasákavost [%] | 3,90 | 2,70 | 4,63 | 4,37 |

Tab. 7: Vlastnosti žárobetonové směsi ULM 11

| | | | | |
|--|------------|---------|---------|---------|
| Typ směsi | SF 11 | | | |
| Množství vody | 5,06% | | | |
| Rozlité | 22 x 22 cm | | | |
| Vzorek | A SF 11 | B SF 11 | C SF 11 | D SF 11 |
| Teplota výpalu | 110°C | 1000 °C | 1200°C | 1500°C |
| Δl - Trvalé délkové změny [%] | --- | -0,08 | 0,06 | 0,02 |
| Pevnost v tahu za ohybu [MPa] | 4,3 | 7,7 | 28,3 | 28,9 |
| Pevnost v tlaku [MPa] | 11,6 | 27,2 | 47,5 | 140,6 |
| Objemová hmotnost [kg/m ³] | 3110 | 3130 | 3060 | 3020 |
| Zdánlivá hustota [kg/m ³] | 3500 | 3730 | 3620 | 3700 |
| Zdánlivá pórovitost [%] | 11,20 | 16,26 | 15,50 | 18,24 |
| Nasákavost [%] | 3,62 | 5,20 | 5,06 | 6,03 |

Tab. 8: Vlastnosti žárobetonové směsi SF 11

| | | | | |
|--|------------|---------|---------|---------|
| Typ směsi | RM 11 | | | |
| Množství vody | 4,60% | | | |
| Rozlité | 22 x 22 cm | | | |
| Vzorek | A RM 11 | B RM 11 | C RM 11 | D RM 11 |
| Teplota výpalu | 110°C | 1000 °C | 1200°C | 1500°C |
| Δl - Trvalé délkové změny [%] | --- | -0,16 | 0,10 | -0,21 |
| Pevnost v tahu za ohybu [MPa] | 5,6 | 11,5 | 16,7 | 30,5 |
| Pevnost v tlaku [MPa] | 14,8 | 49,4 | 72,8 | 172,8 |
| Objemová hmotnost [kg/m ³] | 3220 | 3140 | 3090 | 3100 |
| Zdánlivá hustota [kg/m ³] | 3320 | 3660 | 3600 | 3720 |
| Zdánlivá pórovitost [%] | 1,94 | 14,37 | 14,35 | 16,53 |
| Nasákavost [%] | 0,77 | 4,58 | 4,65 | 5,32 |

Tab. 9: Vlastnosti žárobetonové směsi RM 11

4. Diskuze výsledků

- **Zpracovatelnost:**

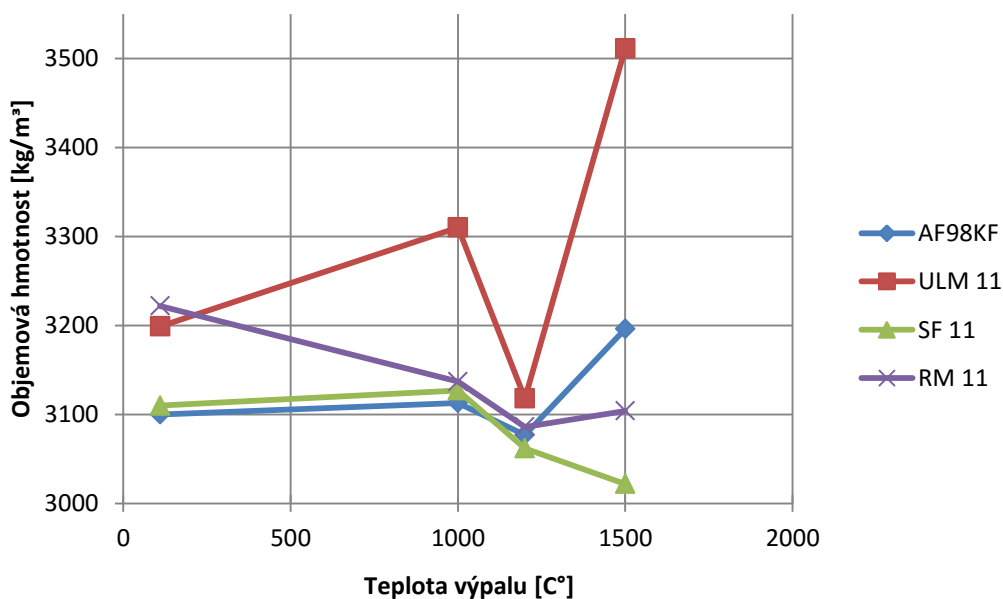
U zkoušených směsí, tedy SF 11, RM 11, ULM 11 a A98KF bylo použito velmi podobné množství vody. U referenční směsi A98KF při dávkování vody 0,324l/ 6,5 kg byla konzistence hutnější než u ostatních směsí. Směsi RM 11 a ULM 11 se chovala velmi podobně a to tak, že při vibraci došlo k oddělení malého krajního množství vzorku, v tomto případě se do směsí přidalo více vody a konzistence se zhomogenizovala, dále už se chovala jako celek. Směs SF 11 byl hned z počátku velmi plastická a homogenní.

- **Chování v průběhu výpalu**

Chápeme tím slinování vzorků. I když tyto materiály pro dosažení užitečných vlastností, tj. odolnosti proti korozi, je nutné vypálit na teplotu nad 1450 °C, z průběhu nárůstů pevnosti je u směsí NABACAST pozorován menší nárůst pevností po výpalu na 1200 °C, což může být dáno menším obsahem taveniny (žárobeton bez CaO), případně nedostatečná teplota pro vznik spinelu. Žárobetonu po výpalu na teplotu na 1500 °C vykazují podobné pevnostní charakteristiky.

- **Objemová hmotnost**

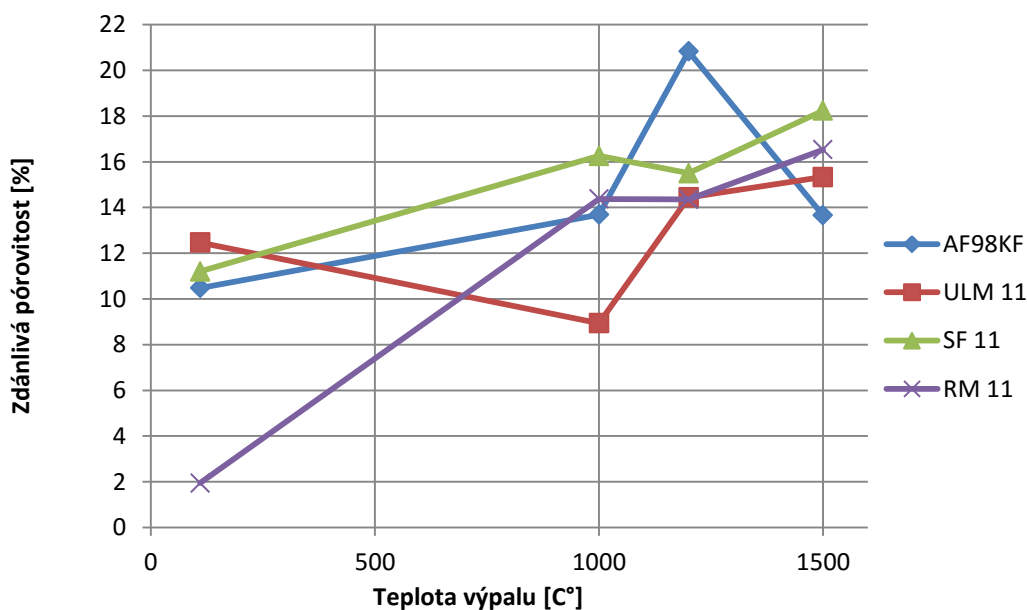
U referenční záměsi se pohybuje kolem 3100 kg/m³. Nejvyšší objemová hmotnost byla naměřena u směsi ULM 11, která dosahovala nejvyšších hodnot u výpalu na 1500°C - 3500 kg/m³. Můžeme předpokládat že, objemová hmotnost roste se zvyšující se teplotou výpalu z důvodů slinování směsi.



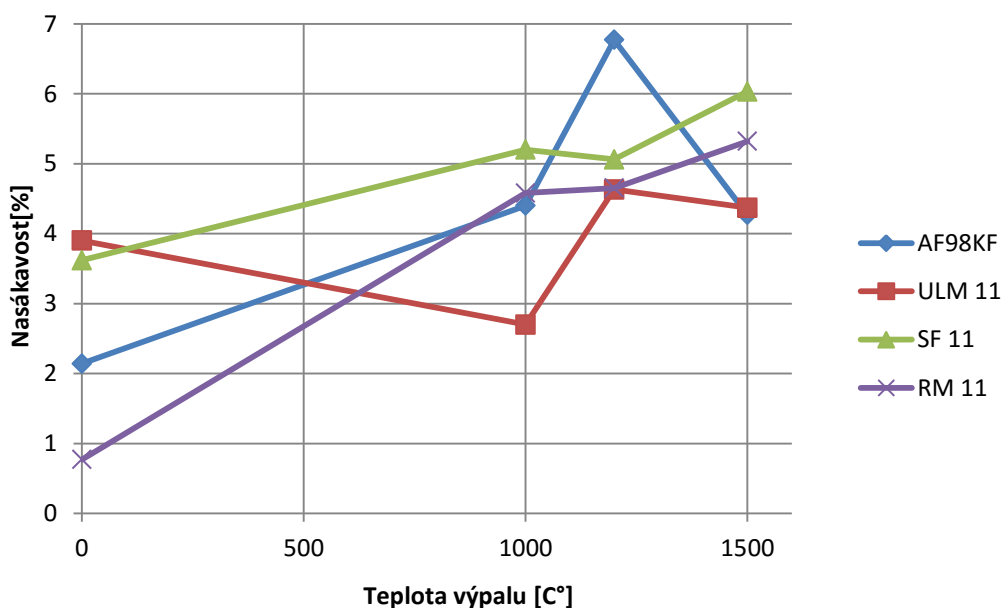
Obr. 21 – Závislost objemové hmotnosti na teplotě výpalu

- **Zdánlivá pórovitost, nasákavost**

U zdánlivé pórovitosti můžeme vidět vzestupnou tendenci při zvyšování teploty výpalu. Tedy že se pórovitost mikrostruktury zvyšuje. Jelikož zdánlivá pórovitost souvisí s nasákavostí, můžeme v grafech vidět podobný průběh výsledků. Kdy se zvyšující se teplotou výpalu se zvyšuje i nasákavost. Kromě směsi A98KF kdy došlo v obou případech k rapidnímu snížení těchto vlastností.



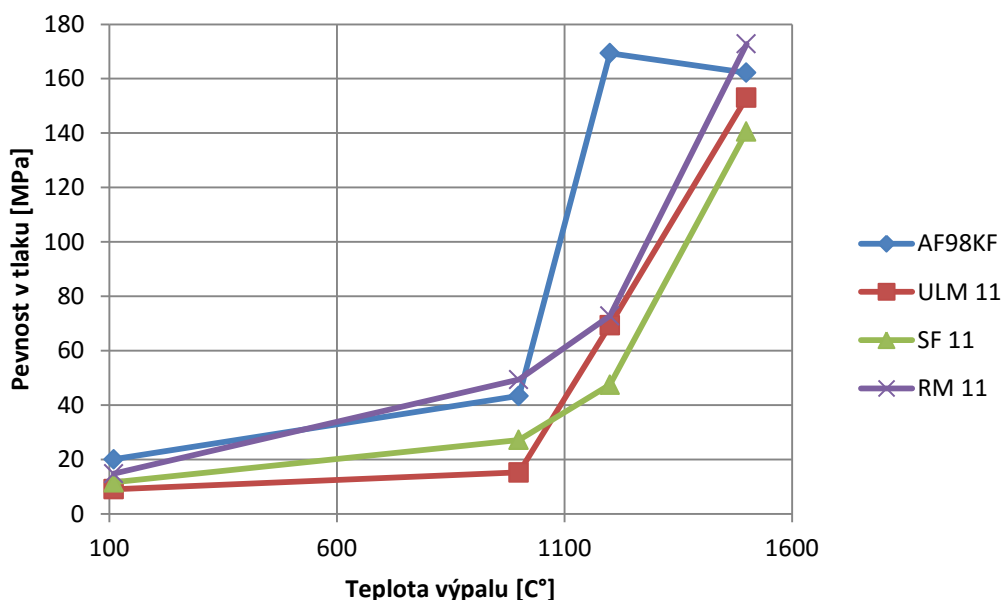
Obr. 22 – Závislost zdánlivé pórovitosti na teplotě výpalu



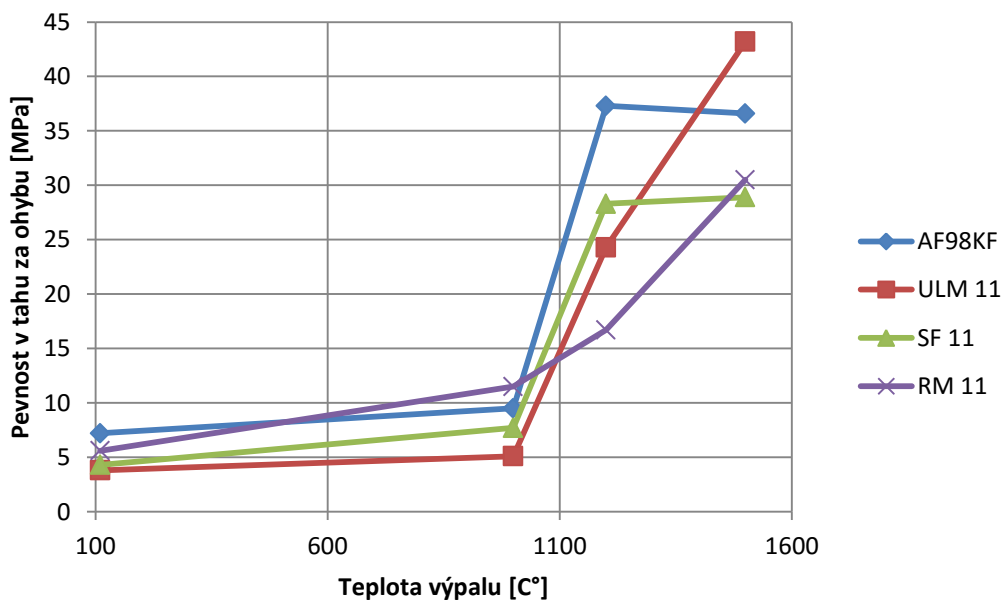
Obr. 23 – Závislost nasákavosti na teplotě výpalu

- **Pevnost v tlaku a v tahu za ohybu**

U těchto grafů je patrný vzrůst pevnosti se zvyšující se teplotou výpalu. Což můžeme dávat za příčinu slinování směsi při vyšších teplotách, čímž se stávají hutnější. V případě referenční směsi došlo při výpalu na 1500°C k poklesu pevnosti v řádu 5 MPa.



Obr. 24 – Závislost pevnosti v tlaku na teplotě výpalu



Obr. 25 – Závislost pevnosti v tahu za ohybu na teplotě výpalu

- **Odolnost proti korozi**

Tato odolnost byla stanovena použitím korozního činidla v našem případě jemně mleté strusky. Která právě díky svému velmi jemnému mletí se snadněji taví a tím rychleji reaguje s povrchem žárobetonu. Z následujících obrázků můžeme vidět, že referenční směs A98KF byla ze všech posuzovaných směsí nejméně odolná vůči korozi, byly zde nejvíce patrné trhlinky a naleptané dno působením taveniny. Také u této směsi můžeme vidět nejzřetelnější průsak této koroze. Ostatní směsi jsou srovnatelné z hlediska takřka okem neviditelných trhlinek a málo zřetelným průsakem, také velikost průsaku u těchto směsí je řádově o 100 mm² menší než u směsi referenční.



Směs: AF98KF
Plocha průsaku: 308,4 mm²

Směs: UML 11
Plocha průsaku: 258,1 mm²

Směs: SM 11
Plocha průsaku: 221,2 mm²

Směs: RM 11
Plocha průsaku: 232,3 mm²

Obr. 26 – Korozní kelímky

Závěr

Teoretická část bakalářské práce se zaměřuje na různé typy koroze a jejich výskyt a formu v různých typech spaloven. Zároveň je zde popsána metodika jejich zkoušení dle platných norem.

V praktické části byly zkoušeny nové výrobky řady NABACAST od firmy Nabaltec. Z důvodu neustále se zvyšujícího zájmu o zvyšování odolnosti žárobetonových materiálů vůči korozi. Jelikož vyšší odolnost proti korozi znamená vyšší výdržnost žárobetonové vyzdívky.

Na těchto směsích byly zkoušeny jejich charakteristiky hutnosti, jako například objemová hmotnost, zdánlivá pórovitost, zdánlivá hustota či nasákavost. Dále byly odzkoušeny i jejich mechanické vlastnosti a to, pevnosti v tahu a pevnosti v tlaku. V neposlední řadě byla odzkoušena odolnost vůči korozi.

Co se týče chování těchto směsí při výrobě, byla zde horší zpracovatelnost, ovšem z hlediska chování po zatuhnutí směsi a následně po vysušení, byly vzorky velmi homogenní a hutné. Po výpalu nabývaly vzorky pevností okolo 15 MPa. Nižší pevnostní charakteristiky byly znatelné zejména u směsi SF 11, můžeme si to vysvětlit například špatným uskladněním či přechodem MgO na MgCO₃.

Po aplikaci jemně mleté strusky do korozních kelímků a následném výpalu, došlo ke vstřebání strusky a jen k lehkému povrchovému poškození kelímku. Žárobetony s vyšším podílem MgO vykazují menší penetraci.

Nová řada výrobků firmy Nabaltec přináší zkvalitnění nejen vlastností žáromateriálům ale také usnadnění jejich výroby, kdy není nutné dávkovat tolik složek potřebných pro výrobu žárobetonu. Ze zjištěných výsledků závěrem můžeme říct, že produkty této firmy přinášejí zlepšení nejen v nárůstu pevnosti žárobetonu v tlaku ale především zvýšení korozní odolnosti, což bylo hlavním cílem. Proto můžeme konstatovat, že tyto suroviny jsou vhodné pro výrobu žáromonolitů.

Seznam použité literatury a zdrojů

- [1] NEVŘIVOVÁ, Lenka. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ. *Speciální keramika*. Brno, 2006
- [2] TOMŠŮ, František a Štefan PALČO. *Žárovzdorné materiály*. Vyd. 1. Praha: ČSVTS - Silikátová společnost České republiky, 2009, 110 s. ISBN 978-80-02-02170-4.
- [3] HERAINOVÁ, Marcela. *Žárovzdorné materiály*. 2. vyd. Praha: Silikátový svaz, 2007, 34 s., [7] s. barev. obr. příl. ISBN 978-80-86821-45-0.
- [4] HANYKÝŘ, Vladimír; KUTZENDÖRFER, Jaroslav. *Technologie keramiky*. Silikátový svaz, 2008.
- [5] KUTZENDÖRFER, Jaroslav. *Žárovzdorné materiály*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1995. ISBN 80-7080-246-4.
- [6] STAROŇ, Jozef a František TOMŠŮ. *Žiaruvzdorné materiály: výroba, vlastnosti a použitie*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1992. ISBN 80-05-01023-0.
- [7] KUTZENDÖRFER, Jaroslav. *Koroze žárovzdorných materiálů*. Praha: Silikátová společnost České republiky, 1998. ISBN 80-02-01204-6.
- [8] KUTZENDÖRFER, Jaroslav a Magdalena VÍDENSKÁ. *Žárovzdorné materiály*. 1.vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1992.
- [9] KUTZENDÖRFER, Jaroslav a František TOMŠŮ. *Žárovzdorné materiály*. Vyd. 1. Praha: ČSVTS - Silikátová společnost České republiky, 2008. ISBN 978-80-02-02076-9.
- [10] ČSN P CEN/TS 15418 (726022). *Zkušební metody pro žárovzdorné výrobky hutné - Směrnice pro stanovení koroze žárovzdorných výrobků působením tavenin*. Praha: Český normalizační institut, 2007.
- [11] ČSN EN 1402-1. *Žárovzdorné výrobky netvarové: Část 1: Úvodní ustanovení a klasifikace*. Praha: Český normalizační institut, 1996.
- [12] PAVOL, Vadász. Technická univerzita v košiciach, Hutnícka fakulta. *Opotrebenie žmv v metalurgii*. Košice, 2006.
- [13] KOVÁŘ P., LANG K. *Korozní odolnost žáromateriálů ve spalovnách*. P-D Refractories CZ a.s., Velké Opatovice
- [14] FRÖHLICHOVÁ, Mária a Miroslav TATIČ. *Žiaruvzorné materiály v čiernej metalurgii*, 2012. ISBN 978 – 80 – 553 – 0906 – 4.
- [15] FRENEK, Tadeáš. *Průmysl žárovzdorných materiálů v celosvětovém měřítku*. REFRASIL, s.r.o, Třinec.

- [16] STROUHAL T., LANG K, MAREČEK P. *Koroze žárovzdorných materiálů ve sklářských agregátech*. P-D Refractories CZ a.s., Velké Opatovice.
- [17] HENEK, Milan. *Žárovetonové vyzdívky tepelných zařízení pro spalování biomasy*. Průmyslová keramika, spol. s.r.o., Rájec – Jestřabí.
- [18] MÁTL, Daniel. *Vliv kyselého prostředí na žárobetony s rozdílným obsahem cementu*. *Bakalářská práce, Brno – Vysoké učení technické, 2015*.
- [19] SOKOLÁR, Radomír a Lenka SMETANOVÁ. *Vysoké učení technické v Brně. Keramika - laboratoře*. Brno, 2006.

Seznam obrázků

- Obr. 1 Teplotní rozmezí působení jednotlivých druhů vazeb
- Obr. 2 Schéma třech typů koroze: podkladinové, hladinové, důlkové
- Obr. 3 Proudění vzniklé na hladině kapaliny po vkápnutí kapaliny s vyšším povrchovým napětím
- Obr. 4 Proudění vzniklé na hladině kapaliny po vkápnutí kapaliny s nižším povrchovým napětím
- Obr. 5 Schéma proudění při hladinové korozi
- Obr. 6 Kelímková koroze
- Obr. 7 Zkušební trámečky
- Obr. 8 Schéma rotační bubnové pece
- Obr. 9 Příklad geometrického uspořádání vzorků v bubnové peci
- Obr. 10 Spotřeba žárovzdorných materiálů v jednotlivých průmyslových odvětvích
- Obr. 11 Stanovení rozlití směsi
- Obr. 12 Ocelová forma pro stanovení
- Obr. 13 Schéma postupu hydrostatického vážení
- Obr. 14 Zkouška v tlaku zkušební vzorku
- Obr. 15 Zkouška v ohybu zkušební vzorku
- Obr. 16 Tabulární oxid hlinitý
- Obr. 17 Monofilamentní polypropylénová vlákna
- Obr. 18 Mineralogické složení suroviny SF 11
- Obr. 19 Mikrosilika
- Obr. 20 Zkušební vzorky
- Obr. 21 Závislost objemové hmotnosti na teplotě výpalu
- Obr. 21 Závislost objemové hmotnosti na teplotě výpalu
- Obr. 22 Závislost zdánlivé pórovitosti na teplotě výpalu
- Obr. 23 Závislost nasákavosti na teplotě výpalu
- Obr. 24 Závislost pevnosti v tlaku na teplotě výpalu
- Obr. 25 Závislost pevnosti v tahu za ohybu na teplotě výpalu
- Obr. 26 Korozní kelímky

Seznam tabulek

| | |
|--------|---|
| Tab. 1 | Vlastnosti žárobetonů |
| Tab. 2 | Spalovny pevných odpadů – typy koroze |
| Tab. 3 | Spalovny pevných odpadů – pracovní zóny a hlavní reakce |
| Tab. 4 | Receptury žárobetonových směsí |
| Tab. 5 | Mezimřížkové vzdálenosti korundu |
| Tab. 6 | Vlastnosti žárobetonové směsi AF98KF |
| Tab. 7 | Vlastnosti žárobetonové směsi ULM 11 |
| Tab. 8 | Vlastnosti žárobetonové směsi SF 11 |
| Tab. 9 | Vlastnosti žárobetonové směsi RM 11 |

Seznam použitých zkratk

| | |
|-------------------|----------------------------|
| % | procento |
| MPa | megapascal |
| °C | stupeň Celsiův |
| μm | mikrometr |
| mm | milimetr |
| cm | centimetr |
| MPa/s | megapascal na sekundu |
| kPa | kilopascal |
| kg/m ³ | kilogram na metr krychlový |