



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

SLEDOVÁNÍ KOROZE ŽÁROVZDORNÝCH VYZDÍVEK

MONITORING OF CORROSION OF REFRACTORY LINING

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Vojtěch Taraba

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1481/2019 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Vojtěch Taraba**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **doc. Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Sledování koroze žárovzdorných vyzdívek

Zadání bakalářské práce:

Portlandský cement se vyrábí v cementářských pecích. Tato zařízení jsou uvnitř vybavena žárovzdornou vyzdívkou. Typy žárovzdorných vyzdívek v rámci jedné pece jsou různé vzhledem k povaze materiálu, který prochází daným úsekem. Bakalářská práce se bude zabývat metodami hodnocení koroze žárovzdorných vyzdívek z cementářských pecí. Cílem práce je sestavit soubor vhodně se doplňujících analýz a testů, kterým bude možno zhodnotit míru poškození vyzdívky.

Termín odevzdání bakalářské práce: 31.7.2020:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Vojtěch Taraba
student(ka)

doc. Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá studiem koroze žárovzdorných vyzdívek v rotačních cementářských pecích, změnou chemického a mineralogického složení vyzdívek a jeho vlivu na vlastnosti vyzdívky. V práci jsou analyzovány vzorky magneziospinelových cihel umístěných ve spodním přechodovém pásmu cementářské pece. Proces koroze byl vyhodnocen pomocí rentgenové difrakční analýzy, rentgenové fluorescenční spektrometrie, optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a elektronové mikroskopie.

ABSTRACT

This bachelor's thesis is focused on the monitoring of corrosion of refractory lining in the cement rotary kiln, chemical and mineralogical changes of the refractory and their influence on the lining properties. Magnesia-spinel refractories located in the lower transition zone are analyzed by X-ray diffraction, X-ray fluorescence, inductively coupled plasma optical emission spectrometry and scanning electron microscopy.

KLÍČOVÁ SLOVA

Koroze, žárovzdorná vyzdívka, spinel, rentgenová difrakce.

KEYWORDS

Corrosion, refractory lining, spinel, X-ray diffraction.

TARABA, Vojtěch. *Sledování koroze žárovzborných vyzdivek*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/124228>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Tomáš Opravil.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma „Sledování koroze žárovzborných vyzdivek“ vypracoval samostatně a všechny použité literární zdroje jsem správně ocitoval. Beru na vědomí, že je práce z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické Vysokého učení technického v Brně a může být využita ke komerčním účelům pouze se souhlasem vedoucího práce a děkana FCH VUT.

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval vedoucímu bakalářské práce panu doc. Ing. Tomáši Opravilovi, PhD. za odborné vedení, konzultace a podnětné návrhy k práci.

V Brně

.....
(podpis autora)

OBSAH

1. ÚVOD	7
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1. Žárovzdorné materiály	8
2.1.1. Dělení žárovzdorných materiálů.....	8
2.1.2. Surovinová základna žárovzdorných materiálů.....	10
2.1.3. Výroba tvarovaných žárovzdorných materiálů.....	12
2.2. Využití žárovzdorných vyzdívek	14
2.2.1. Žárovzdorné vyzdívky při výrobě vápna.....	14
2.2.2. Žárovzdorné vyzdívky v rafineriích	15
2.2.3. Žárovzdorné vyzdívky v cementářských pecích	15
2.3. Analytické metody	21
2.3.1. Rentgenová difrakční analýza (XRD)	21
2.3.2. Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF)	21
2.3.3. Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)..	22
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	23
3.1. Odběr a příprava vzorků	23
3.1.1. ICP-OES	25
3.2. Analýzy	25
3.2.1. Rentgenová difrakční analýza (XRD)	26
3.2.2. Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF)	26
4. VÝSLEDKY A DISKUZE	27
4.1. XRD	27
4.2. XRF.....	28

4.3.	ICP-OES	30
4.4.	SEM-EDS	32
4.4.1.	Vzorek C1 při zvětšení 200×	32
4.4.2.	Vzorek A4 při zvětšení 200×	34
4.4.3.	Vzorek B2 při zvětšení 200×	36
4.4.4.	Vzorek B2 při zvětšení 1000×	38
5.	ZÁVĚR.....	40
6.	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	41
7.	PŘÍLOHY.....	44

1. ÚVOD

Cement se vyrábí za vysokých teplot v cementářských pecích. Jelikož by kovový plášť pece nebyl schopen vydržet takto vysoké teploty, je cementářská pec opatřena žárovzdornou vyzdívkou. Cementářská pec je opatřena několika typy vyzdívek, protože v různých částech pece panuje jiná teplota a povaha materiálu. Vyzdívka tedy musí odolávat jiným vlivům. Jako vyzdívky se zde používají žárovzdorné keramické materiály, které jsou schopny odolávat takto vysokým teplotám.

Tato bakalářská práce je však zaměřena na studium míry koroze vyzdívek v cementářské peci a na jejich analýzu pomocí vhodných analytických metod. Pro experimentální část byly k dispozici vzorky vyzdívek odebrané z cementářské pece, u kterých došlo k rozsáhlé korozi a u jednoho vzorku dokonce k odlomení poměrně velké části cihly za provozu.

Teoretická část je zaměřena na základní rozdělení žárovzdorných keramických materiálů, jejich surovinovou základnu a technologie výroby. Jelikož je z důvodu použití v různých odvětvích průmyslu spektrum aplikace žárovzdorných vyzdívek velmi široké, jsou v teoretické části uvedeny kromě vyzdívek používaných v cementářských pecích také vyzdívky používané při výrobě vápna nebo také vyzdívky používané v rafinériích při výrobě amoniaku či nafty. Následuje teoretický základ principu užitých analytických metod v této bakalářské práci.

Po experimentální části s odběrem a přípravou vzorků následuje část s výsledky analýz, kde je uvedeno složení fázové, zjištěné pomocí rentgenové difrakce (XRD) a složení prvkové zjištěné metodami rentgenové fluorescence (XRF), optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) a SEM-EDS. Z těchto výsledků jsou poté vyvozeny pravděpodobné okolnosti jejich vzniku a vliv jejich přítomnosti na výsledné vlastnosti vyzdívky.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Žárovzdorné materiály

Žárovzdorné materiály jsou polykrystalické nekovové materiály, které jsou schopny odolávat vysokým teplotám (1500 °C), aniž by u nich docházelo k objemovým, či strukturním změnám. Je tedy nutné, aby měly použité suroviny vyšší teplotu tání než teplota, které budou muset v místě užití odolávat. Případně může být přítomna tavenina pouze v takovém množství, aby nedošlo k deformaci. Dalším důležitým kritériem je pevnost, protože je vyzdívka vystavena tlakovému namáhání. Jelikož jsou tyto materiály využívány v tepelně extrémních podmínkách, důležitější než pevnost za normální teploty je odolnost proti deformaci v žáru při zatížení, protože samotná žárovzdornost může zkreslovat. Například mullitový materiál, který má oproti magnezitovému o 200 °C nižší žárovzdornost, dosahuje přesto lepších výsledků při zatížení. U magnezitového materiálu dojde k deformaci už při 1500 °C, kdežto mullitový odolá zatížení ještě při teplotě 1650 °C. [1] [2] [3]

Žárovzdorné materiály jsou tvořeny především oxidy, nitridy, karbidy a boridy hliníku, křemíku, přechodných kovů a kovů alkalických zemin. Avšak přes dobré predispozice, co se týče žárovzdornosti, některé materiály téměř nemohou být použity v praxi, a to například kvůli jejich cenové dostupnosti nebo reaktivitě při normálních podmínkách. Ku příkladu BaO, Al₄C₃ a CaC₂ reagují okamžitě se vzdušnou vlhkostí. Problém v ceně nastává u materiálů obsahujících vanad, niob, hafnium apod. Proto se pro výrobu využívají hlavně SiO₂, Al₂O₃, CaO, Cr₂O₃, MgO, a ZrO₂. [4] Většina žárovzdorných materiálů patří mezi tzv. hrubou keramiku, protože obsahují hrubé částice ostřiv a jemnější částice jako například jíly nebo jemnozrnný Al₂O₃ zde fungují jako pojivo. [1]

2.1.1. Dělení žárovzdorných materiálů

Žárovzdorné materiály lze rozdělit podle několika kritérií. Podle kyselosti rozlišujeme materiály kyselé, neutrální a bazické, podle dodávané formy tvarové a netvarové, a dále oxidové a neoxidové. Dále můžeme žárovzdorné materiály rozdělit podle teplotních skupin na žárovzdorné s teplotou tání v rozmezí 1580-1780 °C, vysoce žárovzdorné s teplotou tání 1780-2000 °C a materiály zvláště žárovzdorné s teplotou tání nad 2000 °C [1] [5]

Rozdělení podle kyselosti

Jelikož je vyzdívka v přímém kontaktu s produkty uvnitř pece či reaktoru, může mezi nimi docházet k nechtěným interakcím, které mohou negativně ovlivnit životnost i funkčnost vyzdívk. Proto je důležité rozdělení vyzdívek podle kyselosti, aby se zamezilo styku kyselého materiálu se zásaditým. [1] Dělení podle kyselosti plyne z elektronegativity centrálního atomu. Čím elektronegativnější je centrální atom, tím kyselejší je jeho oxid. Podle polohy prvku v periodické soustavě prvků lze tedy rozlišit výsledné materiály na kyselé, neutrální a bazické. [4]

Kyselé žárovzdorné materiály: Mezi kyselé žárovzdorné materiály se řadí kyselý šamot, dinas a zirkonsilikát. Pod názvem šamot je znám výrobek tvořený hrubším šamotovým ostřivem a jílem jako plastickou složkou. Obsahuje 15-46 % Al_2O_3 , přičemž horní mez je dána obsahem Al_2O_3 v dehydratovaném kaolinitu. Obsah Al_2O_3 může být vyšší, ale až po zavedení jinou surovinou než samotným jílem. Jako šamotové ostřivo se používají lupky. Jsou to žárovzdorné jíly, které jsou vypalovány v šachtových nebo rotačních pecích na 1250 až 1450 °C. Následně je produkt drcen, popřípadě mlet, a musí mít nasákavost pod 5 %, čímž se zabraňuje smršťování finálního výrobku. U kyselého šamotu může být částečně místo ostřiva použita křemenná surovina např. písek. [1]

Neutrální žárovzdorné materiály: Mezi neutrální žárovzdorné materiály patří materiály spinelové, mullitové, korundové, chromité a fosforitové.

Bazické žárovzdorné materiály: Bazické žárovzdorné materiály se vyznačují vysokým obsahem dvojmocných oxidů (hlavně oxidu hořečnatého) v poměru ku SiO_2 . Řadí se mezi ně především materiály dolomitové, magnezitové a chrommagnezitové. [1] Podle EN rozlišujeme dva typy bazických žárovzdorných materiálů na základě obsahu uhlíku. Materiály s nízkým obsahem uhlíku mají dle normy ČSN EN ISO 10081-2 obsah méně než 7 %. Druhou skupinu tvoří materiály s obsahem uhlíku 7 až 30 % dle normy ČSN EN ISO 10081-3. Tato skupina nachází uplatnění především v hutnictví, protože přítomnost uhlíku napomáhá snižování pórovitosti a smáčivosti oceli. [6]

Dělení podle dodávané formy

Podle dodávané formy rozlišujeme materiály tvarové, většinou ve tvaru cihel, a materiály netvarové, monolitické.

Netvarové materiály jsou dodávány v práškové formě, na místě jsou smíchány s potřebným množstvím pojiva s vodou a následně jsou nanášeny na určený povrch, kde jsou poté vysušeny a vypáleny. Nanášeny mohou být litím, slingováním, torkretováním nebo dusáním. Především v minulosti byly využívány jako malty pro spojení tvarovaných cihel nebo pro teplé i studené opravy. [4] [1] [7]

Výhodou tvarovaných materiálů je, že hlavně u lisovaných výrobků dosahuje produkt velmi dobrých vlastností, jako je nízká porozita a vysoká hustota. Samotná pokládka je poté poměrně jednoduchá a nevyžaduje drahé vybavení. Užití tvarované vyzdívkové také snižuje čas potřebný pro její výměnu. Nevýhodou je však hlavně to, že jsou u tvarovaných vyzdívek komplikovanější opravy a i malá výrobní vada v jediné cihle může na dlouhou dobu vyřadit z provozu celou výrobu. Další nevýhodou je vyšší pořizovací cena oproti netvarovaným výrobkům. [4]

Výhodou netvarových materiálů je hlavně jejich celistvost. To však s sebou nese i úskalí, a to hlavně při samotné aplikaci. Správné nanesení je stěžejní pro správnou funkčnost,

a tak je zde snaha o automatizování procesu, aby byla menší pravděpodobnost lidské chyby. Oproti tvarovaným materiálům trvá jejich instalace mnohem delší čas, protože se musí připravit nejprve ocelové podpěry, které budou vyzdívku držet. Poté se musí správně namíchat samotná směs a po nanesení musí vyschnout a poté se vypálit. [4]

U netvarových materiálů hraje důležitou roli také použité pojivo, které určuje typ vazby. Rozlišujeme tyto typy vazby: [6]

- a) keramickou
- b) hydraulickou
- c) organicko-chemickou
- d) anorganicko-chemickou

Samozřejmě existují i materiály, u kterých se vyskytuje více typů vazeb. Například u opravárenských směsí s hydraulickou vazbou, které mimo hlinitanových cementů obsahují dostatečné množství jílu (=hydraulicko-keramická). U dusacích směsí s fosfátovou vazbou se poté vyskytuje vazba chemicko-keramická. [7]

2.1.2. Surovinová základna žárovzdorných materiálů

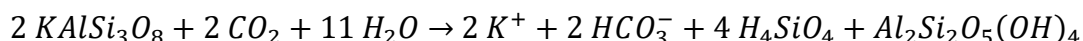
Vhodně užitá suroviny a jejich zpracování jsou stěžejní pro dosažení požadovaných vlastností u výrobku. Proto je důležité nalézt vhodnou kombinaci složek. V minulosti byla žárovzdorná keramika vyráběna výhradně z přírodních surovin, které nebylo třeba komplikovaně upravovat. V současnosti se ale vedle přírodních surovin používají k výrobě suroviny syntetické. Jde například o oxid hlinitý nebo oxid zirkoničitý. U přírodních surovin se rozlišují zeminy a horniny. Zeminy tvoří základ plastických surovin, naopak horniny jsou využívány jako ostřiva, taviva nebo plniva. [6]

Plastické suroviny

Hlavní funkcí plastických surovin v žárovzdorné keramice je tvorba plastického, snadno tvarovatelného těsta, po přidavku vody. Tato funkce poté zaručuje celistvost. Mezi nejvýznamnější plastické suroviny patří kaolinit, illit a montmorillonit. Kaolinit a illit se v ložiscích nachází často vedle sebe, a to proto, že jsou podmínky jejich vzniku velmi podobné. Vznikají zvětráváním draselných živců. Liší se podle toho, zda byl dodržen předpoklad dostatečného odvodu kyseliny křemičité z ložiska. Toto vyplývá z rovnic (2.1) a (2.2). Plastické suroviny mohou také vznikat hydrotermálním rozkladem hornin obsahující živce nebo rozrušením, přemístěním a sedimentací horniny. Způsob vzniku poté často ovlivňuje jejich vlastnosti.

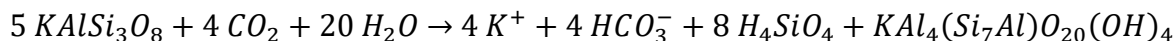
Rovnice vzniku kaolinitu

(2.1)



Rovnice vzniku illitu

(2.2)



Plastické suroviny patří mezi jemnozeme, a tudíž je důležité jejich rozdělení podle granulometrického složení. Podle velikosti částic se dělí na jílovinu ($d < 0,002$ mm), prachovinu ($d = 0,002 - 0,05$ mm) a pískovinu ($d = 0,05 - 2$ mm). Podle hmotnostního podílu jílovinu, prachoviny a pískoviny se poté rozlišují jíly, hlíny, prach a písek. [6]

Neplastické suroviny – ostřiva

Ostřiva ovlivňují reologické chování za běžné teploty, snižují tvárnost a zpracovatelnost. Zároveň je ale žádoucí, aby snižovala smrštění při sušení a výpalu a zvyšovala mechanickou pevnost výrobku. Dělí se na ostřiva křemičitá, hlinitokřemičitá a zvláštní ostřiva či plniva. Mezi křemičitá patří zejména křemen, hlinitokřemičitá jsou tvořena šamotem a vypálenými střepy. Mezi zvláštní patří karbid křemíku, korund aj. Křemen se využívá ve formě křemičitého písku, velmi často se používají kvalitní sklářské písky. Nejlepší kvalitou hlinitokřemičitém ostřivem je kalcinovaný kaolín, který je drcený, potažmo mletý, na požadovanou zrnitost. Velmi často se používá pálený lupek, který je kalcinován v šachtových nebo rotačních pecích při teplotě vyšší než 1200 °C. Pokud lupek obsahuje hodně spalitelných látek, probíhá jeho kalcinace v milířích, kde však výpal trvá až šest měsíců s výdrží na 1000 °C. Takto pálený lupek má však vyšší nasákavost. U žárovzdorných aplikací se často používá jako ostřivo karbid křemíku. Tam, kde je třeba zvýšená odolnost vůči teplotním rázům, je hojně využíváno cordieritové ostřivo, které se připravuje výpalem směsi mletého mastku s plaveným kaolinem a oxidem hlinitým při 1350 až 1450 °C. Používají se také plniva, což jsou látky, které nijak nereagují s ostatními složkami směsi. Jako plnivo se používá tzv. PORO-drť. Je to žárovzdorná surovina připravená kalcinací žárovzdorných jíílů s organickými přísadami. Má velmi dobré tepelně izolační vlastnosti, a proto se používá do lehkých žárobetonových směsí. [6]

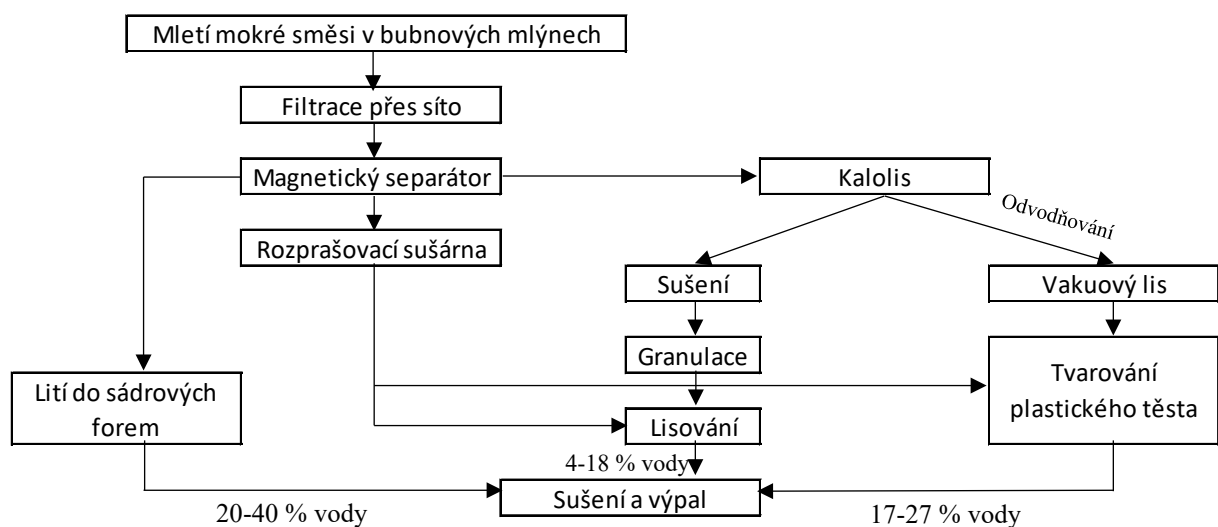
Neplastické suroviny – taviva

Taviva se před výpalem chovají podobně jako ostřiva, avšak při výpalu urychlují proces slinování a tvoří taveninu, která spojuje krystalické fáze střepu a často působí při tvorbě nových krystalických fází. Po ochlazení tvoří nekrystalickou skelnou fázi střepu. Zastoupení skelné fáze roste s obsahem taviv a teplotou výpalu. Rozlišuje se několik druhů taviv,

typickým zástupcem jsou alkalické živce. Nicméně v žárovzdorné keramice nejsou taviva žádoucí. Přesto, že jsou nežádoucí, nelze se jejich přítomnosti vyhnout, protože jsou obsaženy jako nečistoty v surových vstupních materiálech. Například některé žárobetonové směsi mohou obsahovat až 50 % skelné fáze. [4] [6]

2.1.3. Výroba tvarovaných žárovzdorných materiálů

Způsob výroby u tvarovaných žárovzdorných materiálů se liší v závislosti na obsahu vody a z toho plynoucí konzistenci keramické směsi (obr. 2.1). Při normální teplotě se výrobky vyrábí litím ze suspenze do sádrových forem, nebo pod tlakem do polymerních forem, plastickým tvarováním nebo lisováním. Za vyšší teploty se poté používá žárové lisování nebo vstříkové lití.



Obrázek 2.1: Schéma výroby keramických výrobků

Lití do sádrových forem

Pro tento způsob výroby je nutné připravit suspenzi s minimální viskozitou, která bude vykazovat vysokou stabilitu, minimální tixotropii, vysokou homogenitu a vysokou rychlost tvorby střepu, který bude dostatečně pevný. Vhodná tekutost při použití minimálního množství vody se zajišťuje tzv. deflokulanty. Litím lze zpracovat i poměrně dosti hrubozrnné směsi a neplastické látky. Je nutné však směs dokonale deflokulovat a užít správnou kapalinu. Při lití do sádrových forem se rozlišují dva způsoby lití, a to lití na střep a lití na jádro. [1]

Při lití na střep je suspenze lita do otevřené formy. Sádrová forma odvodňuje suspenzi v závislosti na rychlosti difuze vody ze suspenze. Na vnitřní straně formy se posléze tvoří střep. Po vytvoření střepu o dostatečné tloušťce je přebytečná suspenze odstraněna. Při lití na střep je tedy voda odváděna pouze z jedné strany, a to ze strany formy. Po částečném vysušení je výrobek vyjmut z formy, sušen a vypálen. [6]

Při lití na jádro je však forma uzavřená a je v ní vytvořen prostor odpovídající tloušťce stěny vyráběného produktu. Forma musí mít tedy licí a odvodušňovací ventil. Po nalití suspenze do formy se jako v předchozím případě tvoří střepe, ale s tím rozdílem, že tentokrát je voda odváděna ze suspenze z obou stran. Po částečném smrštění je forma otevřena, výrobek vyjmut, dále sušen a nakonec vypálen. [6]

Tvorba střepu se dá urychlit litím za zvýšeného tlaku a teploty. Teplota zvyšuje viskozitu vody, a ta je převáděna tlakem do pórů sádrové formy. Výhodou tohoto způsobu je také to, že snižuje smrštění při sušení. [1]

Plastické tvarování

Protože při odvodňování v kololisu je vlhkost v koláči rozdělena nerovnoměrně, je třeba před plastickým tvarováním vlhkost homogenizovat. Homogenizace se provádí promísením na šnekovém lisu nebo odležením v odležárnách při zabránění vysychání. Tvarování se provádí většinou vakuovým šnekovým lisem, který těsto zhomogenizuje a následně protlačí sítím do vakuové komory. Poté dochází k odvodušnění těsta jeho rozřezáním a následně je těsto tlačeno přes lisovací hlavu, jejíž ústí ho tvaruje. Vytlačované těsto je řezáno podle požadovaných rozměrů. [6]

Dalším způsobem tvarování je tzv. vytáčení. Při tomto procesu plní šnekový lis pouze homogenizační funkci. Vytáčení je principiálně podobné klasické výrobě keramiky na hrncířském kruhu. Homogenizované plastické těsto je umístěno na otáčivou sádrovou formu. K formě se poté přiblíží vyhřívaná odvalovací hlava, která těsto vytvaruje do podoby finálního produktu. V současnosti se však od tento způsob přestává používat, protože se kvalitou povrchu obvykle nevyrovná například odlévaným výrobkům. [1]

Lisování

Pro tvarované vyzdívký se nejčastěji používá lisování. Nejprve je třeba nadrtit a namlít vstupní suroviny. Ty jsou poté rozřezány podle zrnitosti, nejčastěji na frakce 3-5 mm, 1-3 mm a 0-1 mm. Suroviny vhodných zrnitostí jsou poté v určitém poměru smíchány s pojivem a poměrně malým množstvím vody a lisovány do formy. Výlisek je poté usušen a vypálen tak, aby dosahoval požadovaných vlastností. Výhodami jsou přesné rozměry, díky nízkému obsahu vody i úspora tepla a času při sušení a v neposlední řadě nízké smrštění při výpalu, což plyne ze snahy o dosažení co nejvyšší hustoty surového výlisku. [1] [4]

Při normální teplotě rozlišujeme lisování přetokové, pístové a izostatické. Přetokové lisování se provádí v otevřené kovové formě s přebytkem vlhké kermaické směsi. Pístovým lisováním se tvarují práškové keramické směsi, které mají téměř nulový obsah vlhčiva. Lisování je prováděno do pístově uzavřených kovových forem. Při tomto způsobu lisování probíhá mimo uspořádávání částic směsi i případný lom částic. K deformaci nebo lomu částic dochází za vysokého tlaku, čímž dochází k dokonalejšímu vyplnění prostoru, než tomu bylo

při fázi uspořádávání. Izostatické lisování probíhá pomocí kapaliny v tlakové nádobě. Výhodou izostatického lisování je, že lisovací tlaky působí na lisovací směs ze všech směrů, čímž se dosahuje rovnoměrně rozdělené vysoké objemové hmotnosti. Granulovaná lisovací směs je vložena do pružného vaku, který je buďto volně vložen spolu s manžetou do kapaliny, nebo je vak pevně spojen s tlakovou nádobou. [6]

Zvláštním způsobem lisování je žárové lisování, které probíhá při teplotě 1200 až 2000 °C v ochranné atmosféře. Při tomto způsobu lisování se používá grafitová forma. Lze provádět i izostatické žárové lisování, kde se užívá inertní plyn jako lisovací médium. Nejprve je potřeba pístonem nebo izostatickým lisováním zhotovit výlisek. Výlisek může být případně vypálen. Poté je nutno výlisek zapouzdřit buď nepropustným pouzdrům ze žárovzdorného kovu, nebo ho zapouzdřit povrchovou skelnou vrstvou. Takto zapouzdřené výlisky jsou poté uloženy do tlakové nádoby, kde je na ně pomocí zahřátého inertního plynu vyvíjen dostatečný lisovací tlak. [6]

2.2. Využití žárovzdorných vyzdívek

2.2.1. Žárovzdorné vyzdívky při výrobě vápna

Vápno je název používaný pro oxid vápenatý s různým podílem oxidu hořečnatého. Vyrábí se pálením čistých nebo dolomitických vápenců v různých typech pecí pod mez slinutí při teplotách mezi 1000 a 1250 °C. Podle teploty a rychlosti výpalu se poté rozlišuje vápno tvrdě pálené a měkce pálené, které se poté liší svými vlastnostmi a využitím. Rozklad vápence probíhá v různých typech pecí, které se dělí na šachtové pece, rotační pece a další typy, mezi které patří například pece fluidní. Při výběru pecního zařízení je nutné kromě kapacity, spotřeby energie a požadovaného konečného produktu zohlednit také velikost částic vsázky. Obecně lze říct, že pro šachtové pece je vhodná velikost částic vsázky od 20 mm, pro rotační je poté, v závislosti na dané peci, vhodná velikost částic vsázky mezi 0 a 60 mm. Podle užití pece se také liší používané vyzdívky. [8]

Šachtové pece

Šachtová pec je nejčastěji používaná pec při výrobě vzdušného vápna. V horní části nepřesahuje teplota 900 °C, a tak zde lze použít šamotový materiál s vysokou odolností vůči abrazi. Důležitým faktorem je zde kvalita samotného vyzdívání a správná volba materiálu, aby při provozu nedošlo k dosmrštění, což by mělo za následek otevření spár. Často jsou proto využívány tmely, které zaručují vysokou pevnost spoje a garantují vytvoření minimální spáry. [8]

Pálící pásmo v šachtové peci bývá vyzdíváno bazickými materiály. Nejčastěji používané jsou magneziospileová a magneziozirkoničitá staviva. Největším faktorem opotřebení vyzdívek je zde abraze materiálu, proto musí mít staviva vysokou pevnost. Důraz je také kladen na obsah Fe_2O_3 , který by měl být v užitém stavivu pod 1 %. [8]

Složitější situace nastává u tzv. regeneračních (cirkulačních) pecí typu Maerz. Ve spodní části se úspěšně používají andalusitové materiály. Protože spodní část vyzdívky nese váhu horní části, je důležité, aby měl užitý materiál minimální tečení. [8]

Při vhodně zvoleném žáromateriálu vykazují tyto vyzdívky životnost nad 5 let bez nutnosti zásadních oprav. [8]

Rotační pece

Rotační pece jsou méně obvyklé než šachtové, ale mohou dosahovat lepšího výkonu. Proto jsou instalovány v provozech s vysokou spotřebou vápna, jako je například hutní. Před vlastní pecí bývá instalován přehříváč, který je vyzděn šamotovými materiály, které musí odolat vysoké abrazi a musí dosahovat dostatečné pevnosti. Ve vstupní části pece je používán tvrdý šamot, v přehřívací části bývají používány semi-izolační materiály. V pálícím pásmu poté začínají vysocehlinité materiály na bázi korundu s obsahem 65-70 % Al_2O_3 a následují magneziospinelová nebo magneziozirkoničitá staviva. Pro výstupní část chladicího pásma jsou opět využívány vysocehlinité materiály. Chladič za rotační pecí je vzhledem ke své komplikované konstrukci chráněn žárobetonem. [8]

2.2.2. Žárovzdorné vyzdívky v rafineriích

Při zpracovávání ropy za účelem výroby benzínu, topného oleje atd., musí vyzdívka běžně odolávat teplotám až 1400 °C a tlaku 2 MPa. Musí také odolávat korozivním vlivům vodíku, sloučenin síry, solí, organických a anorganických kyselin, a také erozi vlivem pohybujících se pevných částic. Druh vyzdívky se liší podle daného agregátu. [9]

Výroba nafty

V zařízeních na výrobu nafty se používají dvě vrstvy vyzdívek. První vrstva musí mít dobré mechanické vlastnosti, druhá vrstva poté plní izolační funkci. Jsou zde používány žárobetony s nízkým obsahem železa. Vzhledem k poměrně nízké teplotě (cca 535 °C) a tlakům do 2 MPa nepodléhají tyto křemičité vyzdívky korozivním vlivům vodíku. [9]

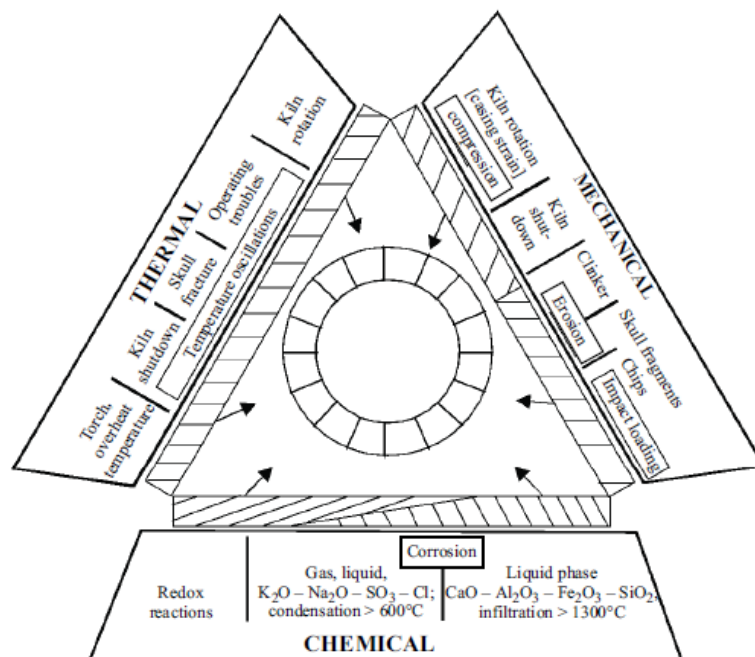
Výroba amoniaku

Na rozdíl od výroby nafty, výroba amoniaku probíhá za vysoké teploty (1350 °C). Prostředí je bohaté na vodík, který zde dále reaguje s metanem. To má za následek vznik korozivního prostředí obsahující vodík, dusík, oxid uhličitý a vodní páru. Využívají se zde proto vysocehlinité hutné vyzdívky. [9]

2.2.3. Žárovzdorné vyzdívky v cementářských pecích

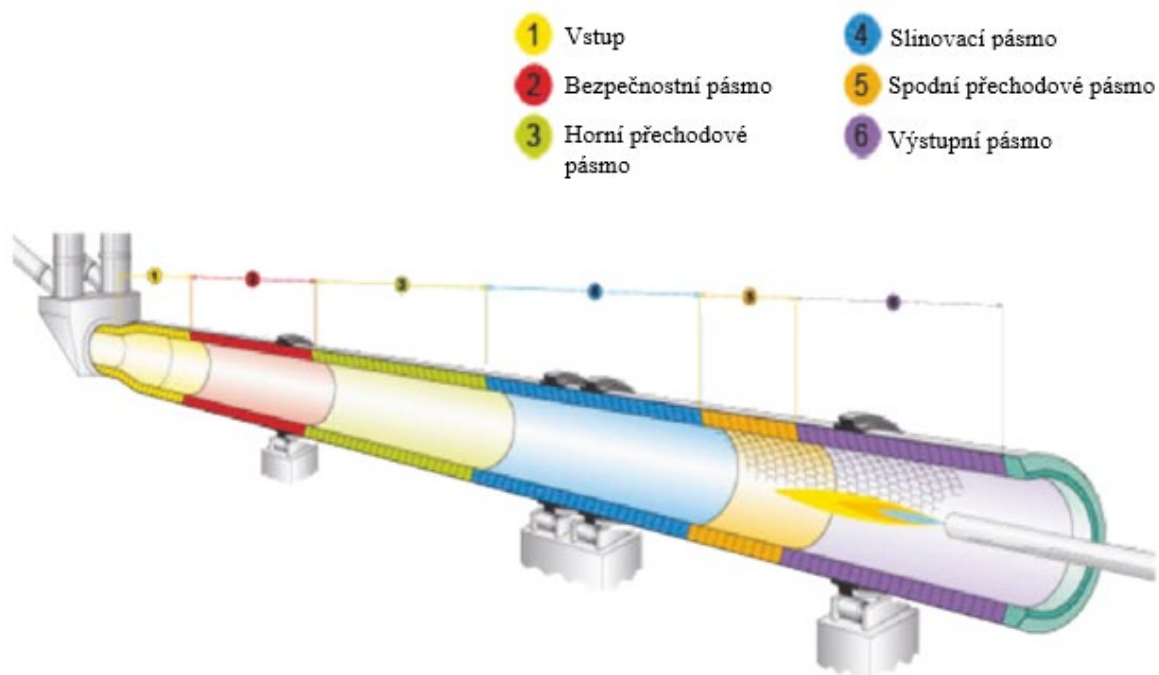
Cement se vyrábí reakcí vápenatých surovin s jílovitými za tvorby dikalciumsilikátu a trikalciumsilikátu. Výroba probíhá za vysoké teploty v pecích. Jelikož by kovový plášť pece

nebyl schopen tuto teplotu vydržet, využívají se žárovzdomné vyzdívky, které teplo izolují uvnitř pece. Tím pádem nedochází k takovým tepelným ztrátám, což činí tento proces mnohem ekonomičtější. Z ekonomického hlediska by tedy nebylo možno v průmyslovém měřítku bez vyzdivek cement vyrábět. Jelikož je výroba cementu energeticky velmi náročná a probíhá kontinuálně, je kladen důraz na užití vhodné vyzdívky, která svými vlastnostmi bez problému zaručí chod linky až do plánované údržby, která se provádí obvykle jednou ročně nebo jednou za dva roky. Při této údržbě dochází k výměně vyzdívky. V minulosti se používaly výhradně vysocehlinité hlinitokřemičité vyzdívky, ale se změnou technologického procesu výroby cementu z mokré cesty na suchou a s rostoucími požadavky na kapacitu pece a teplotní zatížení, začaly se místo nich používat především vyzdívky bazické. Na obr. 2.2 jsou demonstrovány vlivy, kterým je vyzdívka vystavena při provozu. [4]



Obrázek 2.2: Souhrn faktorů působících na vyzdívku při provozu [10]

Vyzdívky jsou vyráběny na míru dané cementárně, takže pro vhodnou volbu vyzdívky je nutné znát podrobně jejich technologický postup, používané suroviny a požadovanou životnost vyzdívky. Pec je rozdělena na několik částí a v každé panují jiné podmínky. Proto se využívá více druhů vyzdivek, aby dosahovaly co nejlepších vlastností pro určitý proces, který v této části pece probíhá. Rozdělení je vidět na obr. 2.3. Ve vstupní a výstupní části pece se používají hlinitokřemičité vyzdívky, slinovací a přechodová pásma jsou téměř výhradně vyzděna bazickými vyzdívkami. Především jsou užívány tvarové výrobky, u vstupního a výstupního kroužku, ale také netvarové monolitické žárobetony. [4] [8]



Obrázek 2.3: Rozdělení zón v cementářské rotační peci

Základem bazických materiálů je slinitá nebo tavená magnezie – MgO. Tyto vyzdívky se vyznačují tím, že jsou při výrobě cementu koexistující s materiály cementového slínku. Nepříznivou vlastostí těchto vyzdivek je jejich vysoká teplotní roztažnost, což s sebou nese nedostatečnou odolnost vůči náhlým změnám teploty. Tato problematika se řeší vnesením další složky, který má rozdílnou teplotní roztažnost při zachování kompatibility s MgO, což způsobí vytvoření diskontinuity struktury. Příkladem tohoto řešení je magneziochromitá vyzdívka, která byla do druhé poloviny minulého století nejčastěji používaná. Obsahuje přídavek chromové rudy, jejíž rudná substance je tuhým roztokem komplexního spinelu o složení $(\text{Fe,Mg}) \cdot (\text{Cr,Al,Fe})_2\text{O}_4$. Při používání chrommagnezitových vyzdivek však vlivem alkálií docházelo během výroby k tvorbě alkalických chromanů, které jsou jedovaté. Proto se hojně používají MA-spinelové vyzdívky (MgAl_2O_4). Porovnání odolnosti vyzdivek vůči různým vlivům je uvedeno v tabulce 2.1. [8]

Tabulka 2.1: Odolnost typů vyzdívek vůči jednotlivým podmínkám [11]

Vynikající	Dobré	Průměrné	Špatné
Odolnost vůči	Dolomit	Magneziachromité	Magneziospinelové
Redukční podmínky			
SO ₂ /O ₃			
CO ₂			
K ₂ O/Na ₂ O			
Taveniny slínku			
K ₂ SO ₄			
KCl			
Teplotní rázy			
Mechanický stres			
Abraze			

Vstupní kónus

Nachází se bezprostředně u vstupu pece, vyzdívky zde musí odolávat abrazi, teplotnímu šoku a musí být odolné vůči korozi alkáliemi. Využívají se zde šamotové vyzdívky s obsahem 40 až 50 % Al₂O₃. Mohou se zde využívat tvarované šamotové tvárnice i netvarované monolitické žárobetony. [4] [5]

Přehřívací pásma

V této zóně musí vyzdívky odolávat vysokým abrazivním vlivům a alkalické korozi. Volba vyzdívek se liší od podmínek dané cementárenské linky, může se zde užít vyzdívkou z tvrdého šamotu nebo materiál na bázi korundu nebo andalusitu s obsahem 55 až 65 % Al₂O₃. [4]

Přechodové pásmo

V tomto pásmu musí vyzdívky odolávat teplotě 800 až 1200 °C, abrazi, a také kolísání teploty, protože se zde tvoří pouze nestabilní povlak. Dochází zde k rozkladu uhličitánů a tvorbě tavenin na bázi alkálií. Další vliv na korozi budou mít také splodiny z používaných alternativních paliv. [4] [5]

Vhodnou volbou vyzdívky zde může být například pololehčený šamot. Další vhodnou volbou pro toto pásmo jsou vyzdívky magneziospinelové, a to hlavně u pecí s velkým průměrem. Tyto vyzdívky mají velmi dobrou odolnost vůči teplotním rázům, korozi alkalických solí a plynů za vysoké teploty a oxidačně-redukčním dějům, které v tomto pásmu probíhají. [4] [5]

U pecí s menším průměrem lze využít také vysocehlinité vyzdívky a vysocehlinité vyzdívky s fosforečnou vazbou s obsahem 70 % Al_2O_3 . Díky pyroplastickým vlastnostem u nich dochází k deformaci, aniž by u nich došlo k porušení struktury. Dále mají dobrou odolnost vůči teplotním rázům. Lépe se na ně nabaluje povlak, což přispívá jejich odolnosti vůči výše zmíněným vlivům. [4]

Slinovací pásmo

Jelikož jsou v dnešní době stále více využívána alternativní paliva, dochází ke vzniku velmi agresivního prostředí s vyšším obsahem alkálií, síranů, chloridů a dalších spalin těchto paliv. Vyzdívka musí odolávat teplotě až 1550 °C, dále reakci s taveninami cementu a teplotním výkyvům vlivem nerovnoměrného kontaktu se slínkem zapříčiněným rotací pece. Výkyvy jsou ještě markantnější, pokud není vyzdívka rovnoměrně obalena povlakem slínku. Proto je nutné zvolit vyzdívku tak, aby kvůli korozi byly hlavní komponenty koexistující se slínkovými materiály, ale zároveň nesmí být vůči slínku zcela inertní. Musí docházet k interakci mezi vyzdívkou a slínkem, což na povrchu vyzdívky zajistí vytvoření povlaku, tzv. nálepky. V neposlední řadě musí odolávat vysokým abrazivním vlivům slínku a dalšímu termo-mechanickému namáhání. Jelikož v tomto pásmu obvykle dochází k tvorbě relativně stabilního a tlustého povlaku na povrchu vyzdívky, je tímto snížen dopad výše zmíněných vlivů na vyzdívku, což zaručuje její dlouhou životnost i v takto náročných podmínkách. [4] [8]

Vhodnou volbou jsou bazické vyzdívky, a to hlavně v pecích s velkým průměrem, kde proces probíhá za vysokého teplotního zatížení. Pokud překročí 21 GJ/m²h, musí být využity vysoce kvalitní vyzdívky magneziohlinité nebo magneziozirkoničité. V pecích s menším průměrem plní dostačující funkci vysocehlinité vyzdívky na bázi bauxitu. Detaily ve výrobním procesu jednotlivých cementáren mohou mít velký vliv na životnost vyzdívky. Proto je zde někdy pro prodloužení životnosti torkretováním nanесena ještě netvarová magneziospinelová vyzdívka, a to do tloušťky 60 mm. V severní Americe jsou převážně používány staviva z dolomie, což je produkt výpalu dolomitu. Pro vysokou teplotní roztažnost

mají však nízkou odolnost vůči náhlým změnám teplot. Tento problém je však částečně eliminován jejich schopností tvorby vysoce stabilní nálepky. K dalšímu zlepšení došlo po přidavku ZrO_2 . Nedostatkem dolomiových vyzdívek je však nízká odolnost vůči vlhkosti a působením plynů SO_2 , SO_3 a CO_2 [4] [8]

Žárová hlava

U žárové hlavy se používá vyzdívka z velmi hutných šamotových materiálů nebo materiálů na bázi aldalusitu. Podle specifických podmínek lze přidat 5-25 % SiC. Kvůli jejich specifické geometrii se zde využívá maximum žárobetonů, a to jak litých, tak torkretovacích nebo předvyrobených žárobetonových tvarovek. [8]

Chladič

U chladiče se používají izolované stěny, kde je izolace umístěna pod žárobetonem s velmi nízkým obsahem cementu obsahující cca 25-75 % SiC. Tato vyzdívka se osvědčila především v místě dopadu slínku na první roštovou řadu. Stěny a stropy chladiče jsou pravidelně vyzdívány vyzdívkou z tvrdého šamotu. [8]

Tabulka 2.2: Faktory opotřebení a jejich vliv na opotřebení vyzdívky [8]

	Velmi důležité	Významné	Méně významné					
				Abraze	Změny teplot	Alkalická koroze	Koroze slínkem	Redukce
Vstupní komora								
Vstup								
Řetězové pásmo								
Kalcinační pásmo								
Předehřívací pásmo								
Bezpečnostní pásmo								
Přechodové pásmo								
Výstupní pásmo								

2.3. Analytické metody

V této kapitole jsou ve zkratce popsány analytické metody, které budou použity v experimentální části k analýze vzorků.

2.3.1. Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakční analýza se používá ke stanovení fázového složení krystalického materiálu. Slouží tedy ke stanovení mineralogického složení.

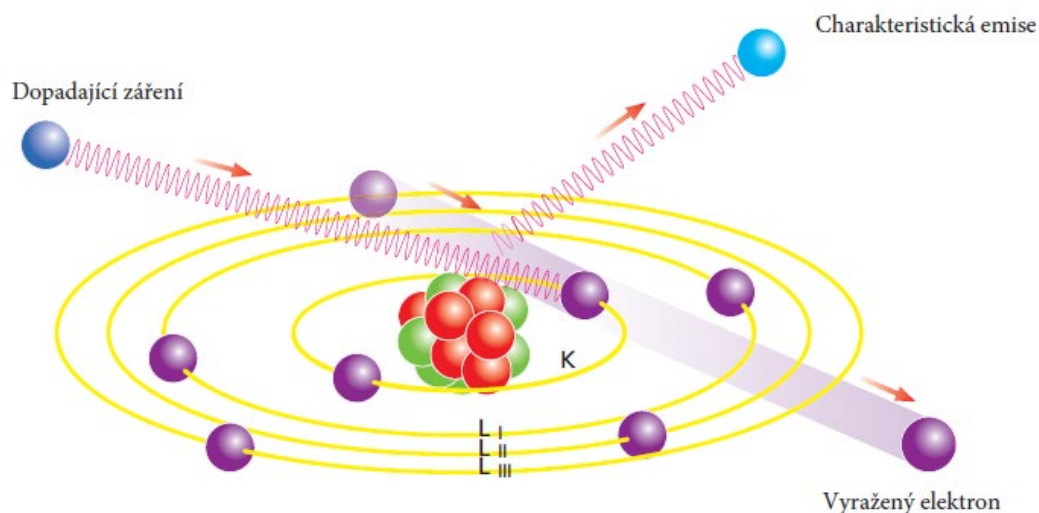
Princip metody spočívá v tom, že zdroj záření, např. rentgenová trubice, vyzařuje rentgenové paprsky, které dopadají na vzorek, jenž je umístěn v držáku goniometru. Goniometr se otáčí konstantní rychlostí, čímž se mění úhel dopadu záření na vzorek. Dopadající paprsek se od vzorku odráží a dopadá do detektoru. Počítač, potažmo zapisovač poté zaznamenává intenzitu sekundárního záření v závislosti na úhlu dopadu primárního záření. [12] [13]

2.3.2. Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF)

Rentgenová fluorescenční spektrometrie je analytická metoda, která slouží ke zjištění chemického složení širokého spektra materiálů. Výhodou XRF je fakt, že jde o rychlou, nedestruktivní a snadno opakovatelnou metodu, která obvykle nevyžaduje zdlouhavou přípravu vzorku. Při této analýze může totiž být analyzovaný vzorek v pevné, kapalné i práškové formě. [14]

Princip metody spočívá v tom, že při ozáření atomu zdrojem rentgenového záření dojde k vyražení elektronu z určité hladiny o vazebné energii nižší, než byla energie dopadajícího fotonu, čímž vznikne díra. Atom je tímto nestabilní a snaží se o zaplnění díry elektronem z energeticky vyšší hladiny. Při zaplnění dojde k emisi přebytečné energie ve formě fluorescenčního toku fotonů sekundárního rentgenového záření. Jelikož má každý atom specifické energetické hladiny, lze poté podle charakteristiky emitovaného záření, potažmo intenzity spektrálních čar určit, o jaký atom se jedná. Princip je graficky znázorněn na obr. 2.4. [14]

Problém nastává u prvků s nízkým atomovým číslem (obvykle menším než 11). Takto lehké prvky se prakticky nedají metodou XRF stanovit. Je to způsobeno jejich nízkým fluorescenčním výtěžkem, což je poměr dopadajícího rentgenového záření a emitovaného záření. [14]



Obrázek 2.4: Grafické znázornění principu XRF

2.3.3. Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)

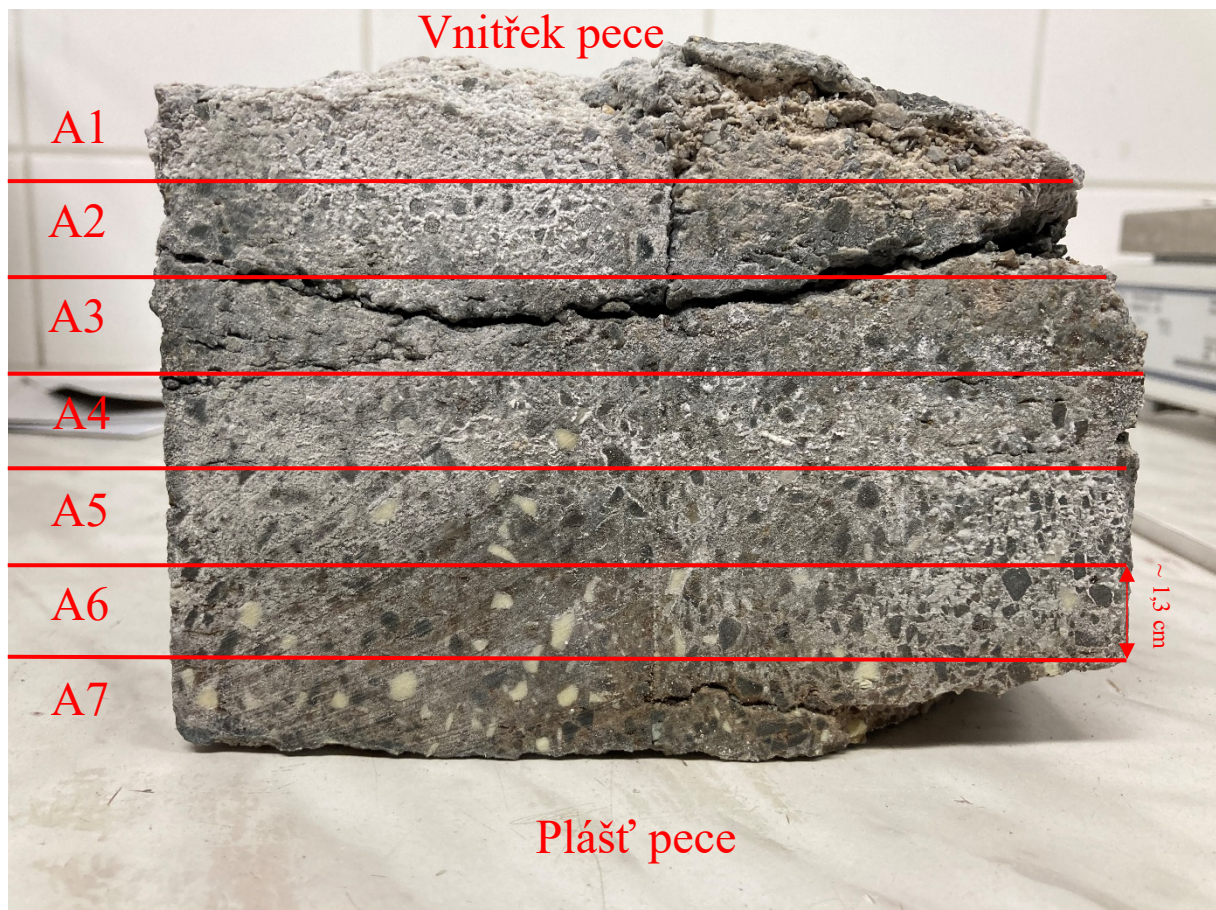
Jedná se o analytickou metodu sloužící k prvkové analýze převážně roztoků. Používají se zde vzácné plyny, nejčastěji však argon. Vzorek je převeden do zmlžovače, odkud je poté jako aerosol vnášen argonem do ICP výboje. V kanálu ICP výboje dojde k vysušení a odpaření. Páry se následně atomizují, dochází k excitaci a ionizaci volných atomů. Při následné deexcitaci dochází k emisi energie o určité vlnové délce, potažmo emisi fotonu o určité frekvenci. Záření dále prochází přes monochromátor k detektoru. [15]

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

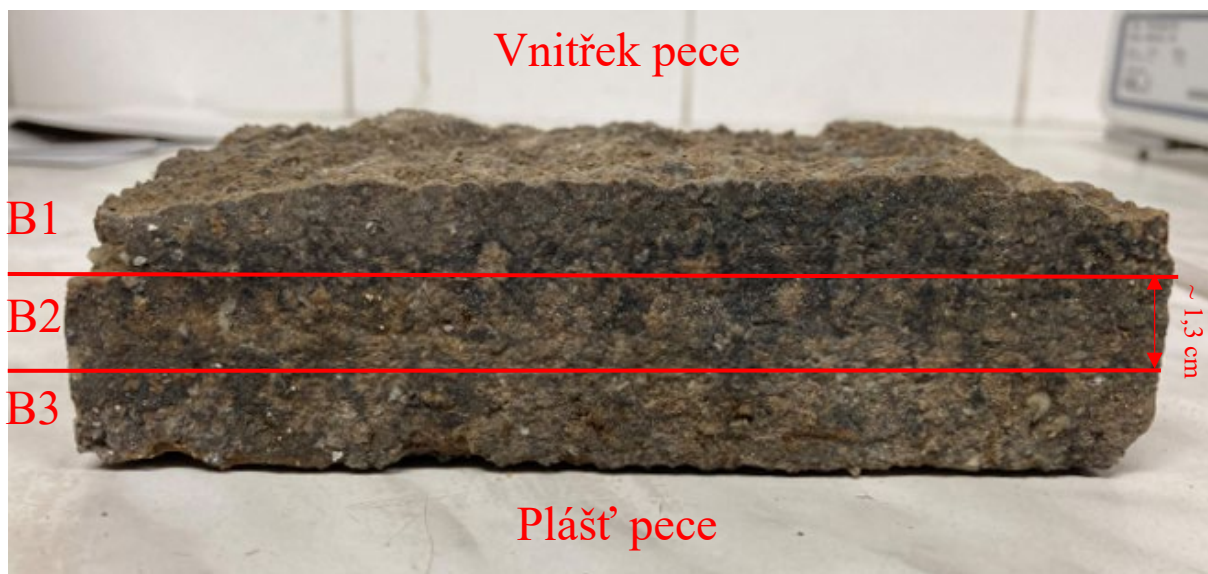
3.1. Odběr a příprava vzorků

Pro analýzu příčin a míry koroze byly k dispozici tři vzorky. Všechny tři vzorky jsou ze stejného materiálu. Vzorkem A je značně zkorodovaná magneziospinelová cihla, která byla umístěna 13 m od výpadu slínku z pece a došlo u ní přibližně k 10cm úbytku výšky. Vzorkem B je taktéž magneziospinelová cihla, u které však došlo k odlomení jejích $\frac{3}{4}$. Byla umístěna 15 m od výpadu slínku z pece, byla tím pádem blíže slinovacímu pásmu než vzorek A. Obě cihly byly tedy umístěny v přechodovém pásmu. Vzorkem C je nová cihla.

Vzorky A a B byly postupně nařezány po cca 1,3cm plátcích do hloubky, čímž byly získány vzorky A1-A7, B1-B3 a C1. Řezy jsou vyznačeny na obr. 3.1 a obr. 3.2. Jelikož se u vzorku C jedná o novou cihlu, byl odebrán pouze jeden srovnávací vzorek.



Obrázek 3.1: Vyznačená místa řezů při přípravě vzorků A1-A7



Obrázek 3.2: Vyznačená místa řezů při přípravě vzorků B1-B3

Všechny vzorky byly následně mlety 120 vteřin na zirkoniovém mlýně HK 40 (obr. 3.3) na jemný prášek. Takto připravené pomleté vzorky byly dále analyzovány metodami XRD, XRF a SEM-EDS.



Obrázek 3.3: Zirkoniový mlýn HK40

3.1.1. ICP-OES

Pro analýzu ICP-OES bylo nejprve nutno připravit roztok pro analýzu roztavením a rozpuštěním vzorku. Jako tavidlo byla použita směs tetraboritanu lithného s metaboritanem lithným v poměru TB/MB=3:1. Jako smáčedlo byl užit bromid lithný. Na předvážkách bylo naváženo ($7,5 \pm 0,05$) g tavidla a ($0,5 \pm 0,05$) g smáčedla. Obě složky byly převedeny do platinového kelímku. Na analytických vahách bylo naváženo přibližně 0,5 g vzorku s přesností na desítitisícinu gramu a přidáno do platinového kelímku, který byl následně upevněn do tavičky VULCAN (obr. 3.4). Tavenina byla poté vylita do teflonové kádinky, která obsahovala 150 ml připraveného roztoku kyseliny dusičné o koncentraci $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3=2:1$. Tato směs byla míchána 30 min při 170 °C a 600 ot./min. Po vylití taveniny do připraveného roztoku byla získána směs oranžové barvy. Po úplném rozpuštění a opětovném odbarvení byla směs kvantitativně převedena do 500ml odměrných baněk, kde byla, po vychladnutí na laboratorní teplotu, doplněna destilovanou vodou po rysku.



Obrázek 3.4: Tavička VULCAN [16]

3.2. Analýzy

Pro analýzu míry koroze všech odebraných vzorků dle obr. 3.1 a obr. 3.2 byly použity kromě analýzy ICP-OES, také analýzy XRF a XRD. Pro vzorky A4, B2 a C1 byly vytvořeny prvkové mapy pomocí SEM-EDS.

3.2.1. Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Pro stanovení fázového složení jednotlivých vrstev tvarovek byla použita prášková rentgenová difrakční analýza. Pro analýzu byl použit přístroj Empyrean (Malvern PANalytical (obr. 3.5). Vzorky odebrané dle obr. 3.1 a 3.2 byly se vzorkem nové tvarovky jemně pomlety na zirkoniovém mlýnu HK 40.



Obrázek 3.5: Přístroj Empyrean (Malvern PANalytical) [17]

3.2.2. Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF)

Pomocí rentgenové fluorescenční analýzy bylo u vzorků A1-A7 (obr. 3.1), B1-B3 (obr.) a C1 stanoveno chemické složení. Analýza byla provedena pomocí ručního XRF analyzátoru VANTA VCR (obr. 3.6), který byl upevněn do stojanu a následně byl vložen jemně namletý vzorek.



Obrázek 3.6: XRF analyzátor VANTA [18]

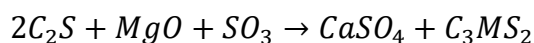
4. VÝSLEDKY A DISKUZE

V této části bakalářské práce jsou uvedeny a popsány výsledky analýz a vliv koroze na složení a strukturu jednotlivých částí vzorků.

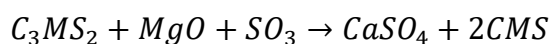
4.1. XRD

Metodou práškové rentgenové difrakce bylo stanoveno semikvantitativní fázové složení vzorků A1-A7, B1-B3 a C1. Difraktogramy jednotlivých vzorků jsou uvedeny v přílohách na obr. 8.1 až 8.11. Souhrnná data jsou uvedena v tabulkách 4.1 a 4.2. Z výsledků vyplývá, že dochází k penetraci alkáliemi, kde došlo po ochlazení pece k vykrystalizování alkalických solí. Tyto soli významně ovlivňují vlastnosti vyzdívky, protože mají mnohem menší teplotu tání (KCl – 768 °C; KNaCl₂ – 491 °C). V obou vzorcích byl dále zjištěn úbytek periklasu oproti vzorku C, který byl významný hlavně v povrchových vrstvách. Tento fakt také potvrzuje výskyt monticellitu a merwinitu důsledkem jeho degradace. Možné okolnosti vzniku monticellitu a merwinitu jsou uvedeny v rovnicích (4.1) a (4.2).

(4.1)



(4.2)



V povrchových vrstvách vzorku A bylo metodou XRD zjištěno signifikantní množství larnitu, což pravděpodobně způsobila penetrace slínku do cihly. U vzorku B byl zjištěn výskyt bütschliitu. Může se jednat o důsledek odlomení části cihly, čímž přestala být cihla chráněna nálepkem slínku. To umožnilo interakci s vodní parou a spalinami tuhých alternativních paliv. Stejný případ je uveden v článku [19].

Tabulka 4.1: Porovnání fázového složení jednotlivých vrstev vzorku A a C [%]

Fáze	Vzorec	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	C1
Periklas	MgO	84	85	85	86	86	87	87	89
Spinel	MgAl ₂ O ₄	10	5	8	8	7	8	7	8
Sylvin	KCl	2	1	2	2	2	1	1	-
	KNaCl ₂	1	1	1	1	1	1	1	-
Monticellit	Ca(Mg,Fe)SiO ₄	1	3	2	2	2	2	2	-
Merwinit	Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂	2	2	2	1	1	2	2	1
Larnit	Ca ₂ SiO ₄	1	2	-	-	-	-	-	1

Tabulka 4.2: Porovnání fázového složení jednotlivých vrstev vzorků B a C [%]

Fáze	Vzorec	B1	B2	B3	C1
Periklas	MgO	84	84	87	89
Spinel	MgAl ₂ O ₄	8	8	9	8
Sylvin	KCl	1	2	1	-
	KNaCl ₂	1	1	1	-
Monticellit	Ca(Mg,Fe)SiO ₄	2	2	1	-
Merwinit	Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂	2	2	1	1
Larnit	Ca ₂ SiO ₄	-	-	-	1
Bütschliit	K ₂ Ca(CO ₃) ₂	1	1	-	-

Výsledky XRD vzorků A a B se nenesou v trendu výsledků v odborné literatuře [20-23]. To lze vysvětlit tím, že zkoušky v literatuře byly povětšinou prováděny v laboratoři, z čehož vyplývá, že významný vliv na korozi mají používaná tuhá alternativní paliva, což potvrzují i výsledky v [19] a [24].

4.2. XRF

Výsledky prvkové analýzy metodou XRF vzorku A jsou uvedeny v tab. 4.3 a pro vzorek B v tab. 4.4.

Tabulka 4.3: Prvkové zastoupení ve vzorcích dle analýzy XRF pro vzorky A a C [%]

Prvek	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	C1
LE	54,89	54,22	52,57	51,83	52,90	49,54	51,42	49,35
Mg	30,40	32,81	34,04	34,85	34,00	38,07	36,46	42,14
K	6,89	6,87	7,01	7,07	7,25	6,33	6,15	0,16
Al	4,12	2,94	3,26	3,14	2,95	3,33	3,39	4,60
Ca	1,11	1,16	1,23	1,22	1,16	1,26	1,23	0,76
Si	0,61	0,55	0,55	0,58	0,55	0,52	0,52	0,52
S	0,90	0,70	0,61	0,55	0,48	0,22	0,18	-
Fe	0,32	0,35	0,34	0,33	0,31	0,41	0,34	0,31
P	0,07	0,10	0,11	0,11	0,11	0,11	0,12	0,06
Zn	0,52	0,12	0,08	0,08	0,05	0,02	0,01	0,00
Mn	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06
Rb	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	-
Zr	0,05	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Pb	0,02	0,04	0,04	0,09	0,09	0,03	0,01	-

Tabulka 4.4: Prvkové zastoupení ve vzorcích dle analýzy XRF pro vzorky B a C [%]

Prvek	B1	B2	B3	C1
LE	54,71	51,84	49,44	49,35
Mg	32,34	34,18	38,62	42,14
K	7,35	7,72	5,67	0,16
Al	2,86	3,25	3,55	4,60
Ca	1,23	1,52	1,30	0,76
Si	0,57	0,61	0,56	0,52
S	0,33	0,22	0,17	-
Fe	0,30	0,35	0,38	0,31
P	0,10	0,13	0,14	0,06
Zn	0,03	0,01	0,01	0,00
Mn	0,05	0,05	0,06	0,06
Rb	0,06	0,07	0,07	-
Zr	0,03	0,04	0,04	0,04
Pb	0,03	0,004	0,001	-
V	-	0,004	0,007	-

Z výsledků XRF vyplývá, že dochází k rozsáhlé penetraci alkálií, hlavně draslíku, v celém profilu vzorku, avšak s mírně rostoucí tendencí směrem k povrchovým vrstvám. Je důležité podotknout, že jsou alkálie přítomné i ve spodních vrstvách vyzdívky, tedy i v těch částech, které si ponechaly dostačující žárovzdorné i mechanické vlastnosti. Je tedy možné, že alkalická koroze nebyla hlavní příčinou odlomení části cihly u vzorku B. Dále je z výsledků vidět, že procentuální zastoupení hořčíku a hliníku, jakožto hlavních žárovzdorných prvků, je relativně stálé. Tato skutečnost potvrzuje fakt, že dochází pouze k degradaci jejich původních fází a přechodu do jiné fáze.

Z prvků zastoupených v menších koncentracích by bylo vhodné věnovat pozornost síře, která mohla být přítomna jak ve vstupních materiálech, tak ve spalínách užitého paliva. Její přítomnost odpovídá rovnici vzniku merwinitu a monticellitu dle rovnic (4.1) a (4.2). Prvkům zastoupeným ve stopovém množství byla věnována pozornost v kapitole 4.3.

4.3. ICP-OES

Tabulka 4.5: Prvkové zastoupení dle ICP-OES ve vzorcích A a C[%]

Prvek	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	C1
Mg	39,96	41,00	39,46	39,29	33,40	39,56	36,98	39,11
Al	4,26	3,54	3,85	3,39	2,48	2,99	4,84	3,06
K	3,04	2,75	2,94	2,95	2,65	2,79	2,39	-
Ca	1,65	0,89	1,13	1,35	1,06	0,97	0,94	0,47
Zn	0,41	0,08	0,06	0,06	0,04	0,01	0,01	0,001
Fe	0,32	0,35	0,29	0,26	0,25	0,34	0,29	0,18
Si	0,29	0,19	0,21	0,21	0,20	0,19	0,16	0,20
Na	0,23	0,15	0,23	0,35	0,23	0,26	0,29	-
Mn	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04
As	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Sb	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02
Sn	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	-	-	-
Pb	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
Ni	0,01	0,01	0,02	0,04	0,04	0,03	0,05	0,05
P	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02
Cr	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003
Sr	0,002	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,005
V	0,002	0,002	0,008	0,004	-	-	0,001	0,001
Ba	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002
Co	0,000	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0,01
Cu	0,000	0,002	0,005	0,006	0,009	0,009	0,011	

Výsledky analýzy ICP-OES vzorků A, B a C uvedené v tabulkách 4.5 a 4.6 potvrzují trendy zjištěné analýzou XRF, tedy stabilní obsah hořčíku a mírně rostoucí procentuální zastoupení alkálií směrem k povrchovým vrstvám vzorku. Oproti XRF byla v této analýze věnována větší pozornost prvkům zastoupeným i ve stopovém množství. Tyto prvky mohly být přítomny ve vyzdívce již od výroby, kdy tam byly zaneseny ve formě nečistot ve vstupních materiálech, ale také může jejich přítomnost vysvětlit používání tuhých alternativních paliv. Například zinek, který je nejvíce zastoupený v povrchových vrstvách vyzdívky, pochází pravděpodobně z pneumatik.

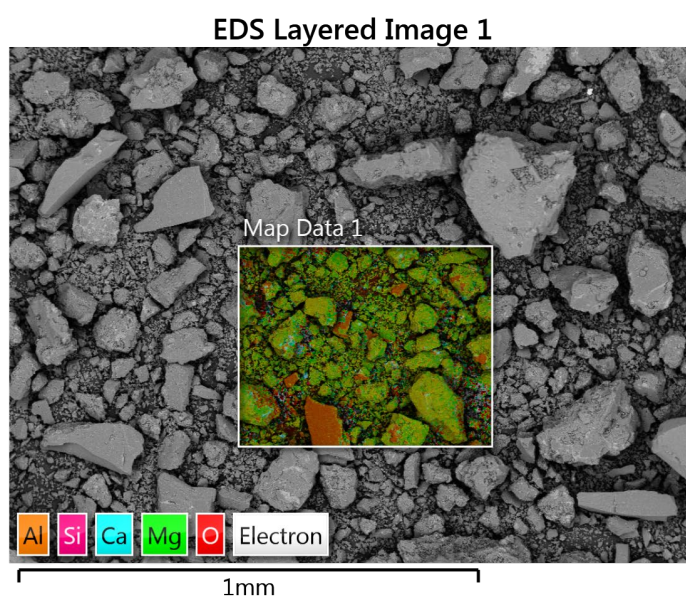
Tabulka 4.6: Prvkové zastoupení dle ICP-OES ve vzorcích B a C [%]

Prvek	B1	B2	B3	C1
Mg	40,20	39,01	39,43	39,11
Al	3,93	3,90	4,05	3,06
K	3,25	3,12	2,44	-
Ca	0,98	1,03	1,03	0,47
Zn	0,02	0,01	0,003	0,001
Fe	0,26	0,26	0,32	0,18
Si	0,19	0,20	0,20	0,20
Na	0,23	0,27	0,35	-
Mn	0,04	0,04	0,05	0,04
As	0,02	0,02	0,01	0,02
Sb	0,01	0,02	0,01	0,02
Sn	0,01	0,01	0,01	-
Pb	0,01	0,00	0,01	0,01
Ni	0,01	0,02	0,02	0,05
P	0,02	0,01	0,02	0,02
Cr	0,002	0,002	0,001	0,003
V	0,002	0,002	0,007	0,005
Ba	0,001	0,001	0,001	0,001
Co	-	0,001	0,001	0,002
Cu	0,003	0,002	0,007	0,01

4.4. SEM-EDS

Pomocí SEM-EDS byla provedena prvková analýza vzorků A4, B2 a C1. Struktura pomletých vzorků A4, B2 a C1 je uvedena v přílohách na obr. 8.12 až 8.15. EDS spektra prvkového složení vzorků jsou uvedena v přílohách na obr. 8.16 až 8.19. Prvkové mapy uvedené v kapitolách 4.4.1.-4.4.4. potvrzují zjištěné fázové složení z kapitoly 4.1.. Z prvkových map lze jednoduše vyčíst přítomnost alkalických solí ve zkorodovaných vrstvách vzorku A a B oproti vzorku C. Za zmínku také stojí vysoká koncentrace uhlíku u vzorku B2 při zvětšení 1000× viditelné v tab 4.13. Z toho lze soudit, že analýza byla provedena v oblasti s vysokým obsahem bütschillitu.

4.4.1. Vzorek C1 při zvětšení 200×

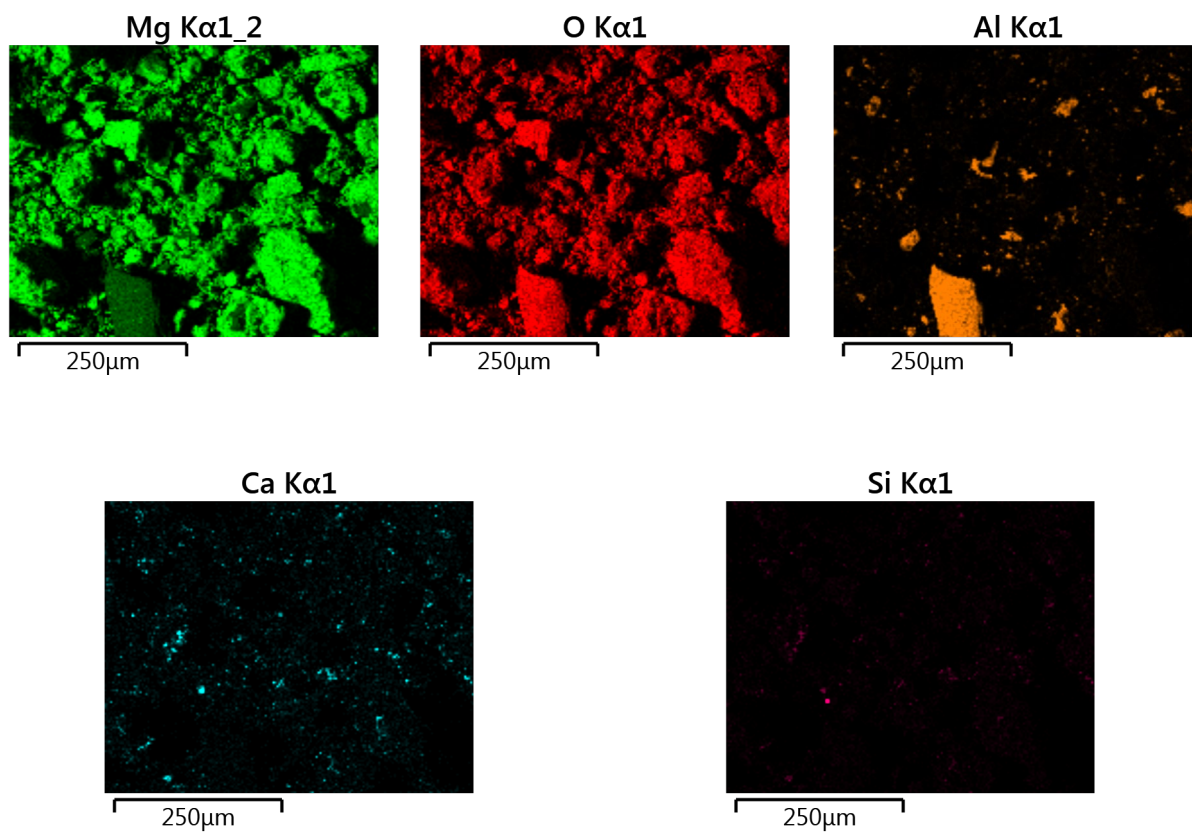


Obrázek 4.1: Oblast prvkové analýzy vzorku C1

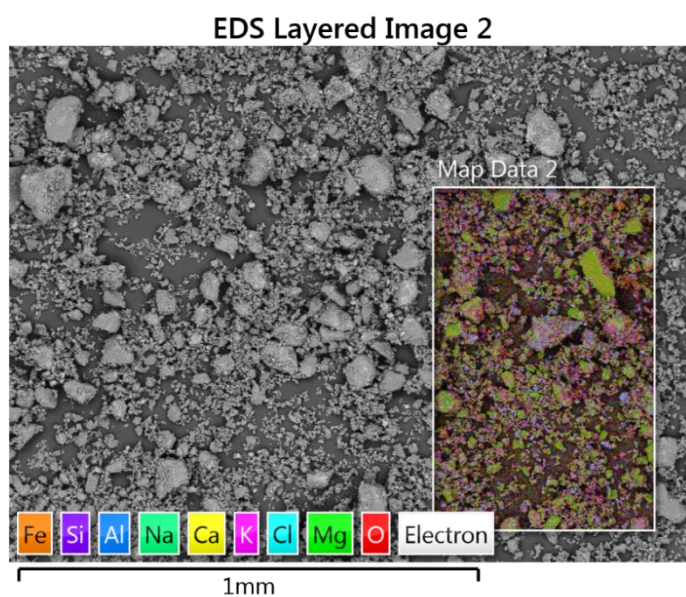
Tabulka 4.7: Prvkové zastoupení vzorku C1 v oblasti analýzy

Prvek	O	Mg	Al	Si	Ca	Fe
w _t [%]	44,73	47,04	6,00	0,57	1,26	0,40

Tabulka 4.8: Prvkové mapy vzorku C1 v oblasti analýzy



4.4.2. Vzorek A4 při zvětšení 200×

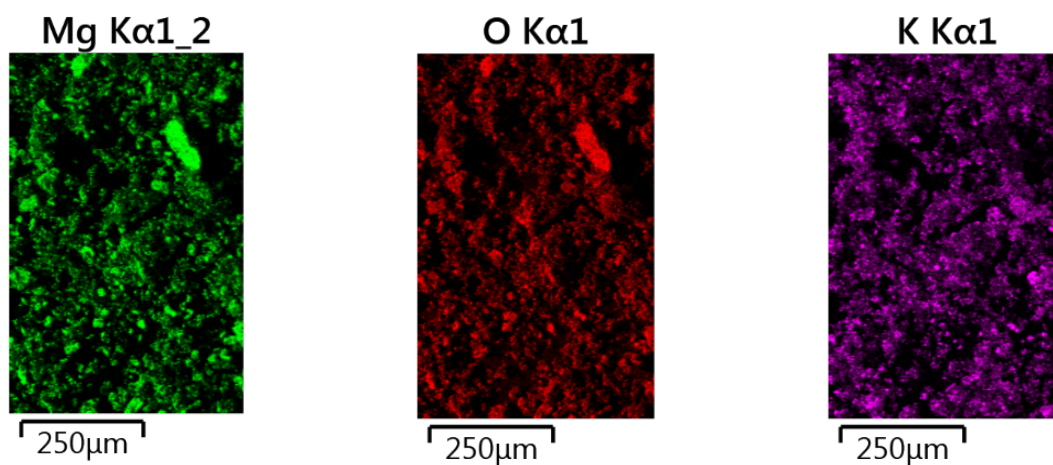


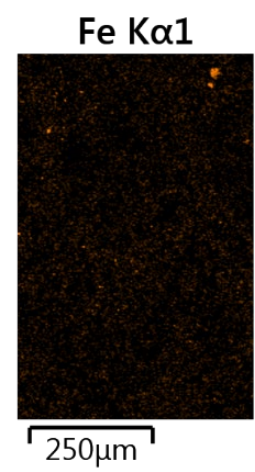
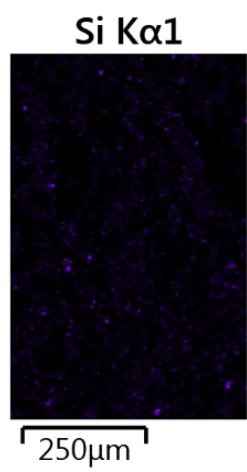
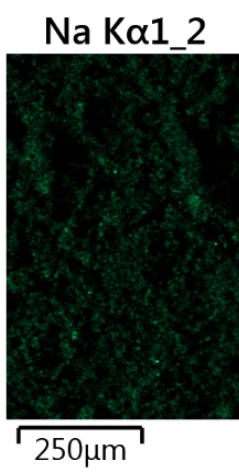
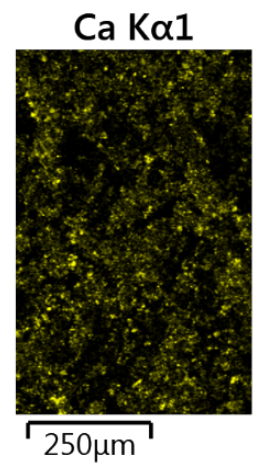
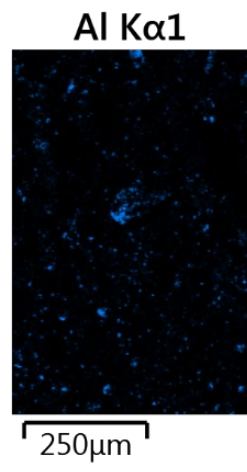
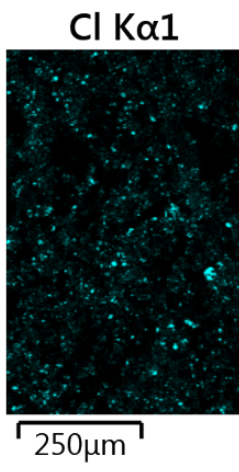
Obrázek 4.2: Oblast analýzy pro prvkovou mapu vzorku A4

Tabulka 4.9: Prvkové zastoupení vzorku A4 v místě analýzy

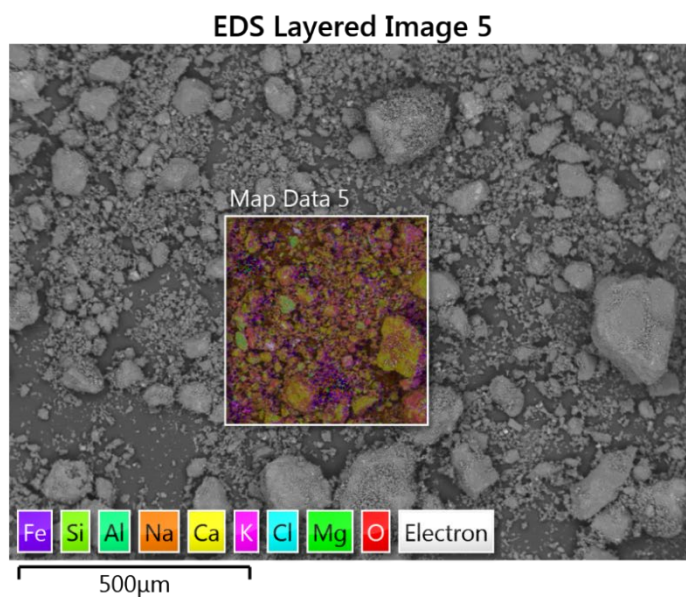
Prvek	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca
w _t [%]	46,30	0,99	27,61	2,40	0,51	4,57	14,61	3,01

Tabulka 4.10: Prvkové mapy vzorku A4 v místě analýzy





4.4.3. Vzorek B2 při zvětšení 200×

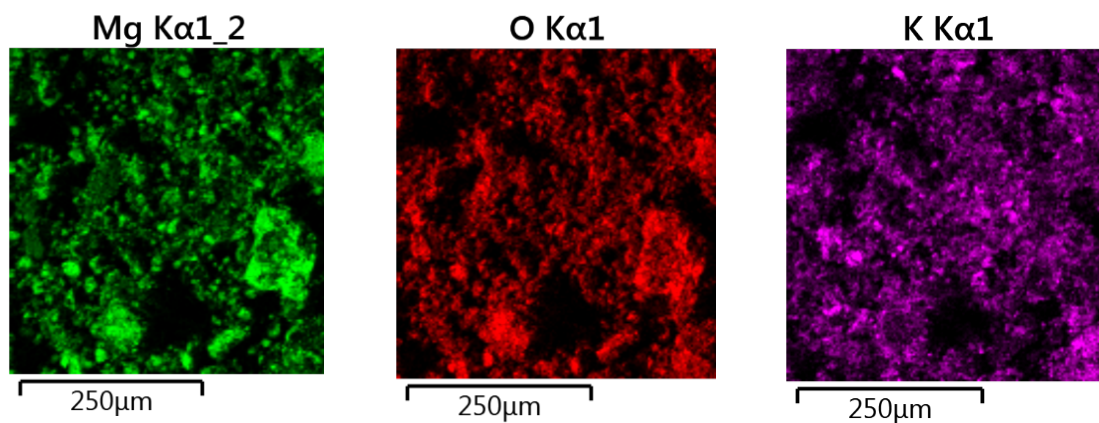


Obrázek 4.3: Oblast prvkové analýzy vzorku B2 při zvětšení 200×

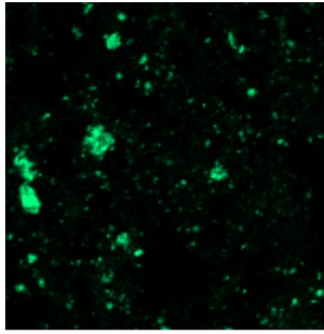
Tabulka 4.11: Prvkové zastoupení vzorku B2 v místě analýzy při zvětšení 200×

Prvek	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Fe
w _t [%]	46,40	1,23	28,02	3,15	0,52	2,96	14,12	3,22	0,38

Tabulka 4.12: Prvkové mapy vzorku B2 v místě analýzy při zvětšení 200×

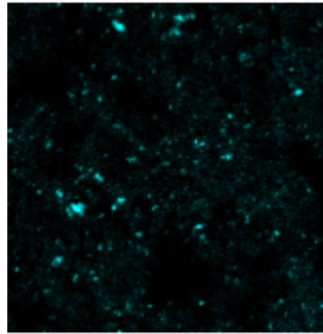


Al K α 1



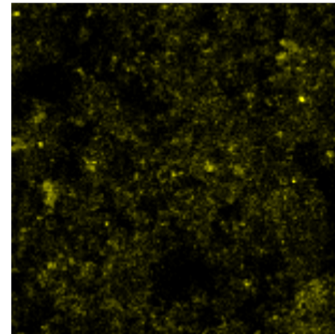
250 μ m

Cl K α 1



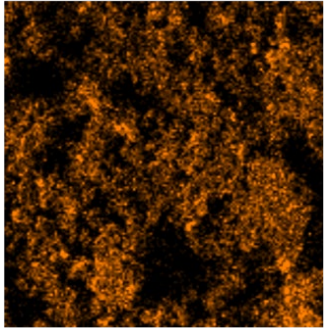
250 μ m

Ca K α 1



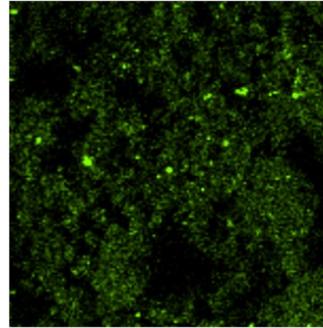
250 μ m

Na K α 1_2



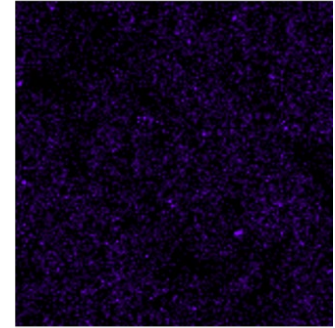
250 μ m

Si K α 1



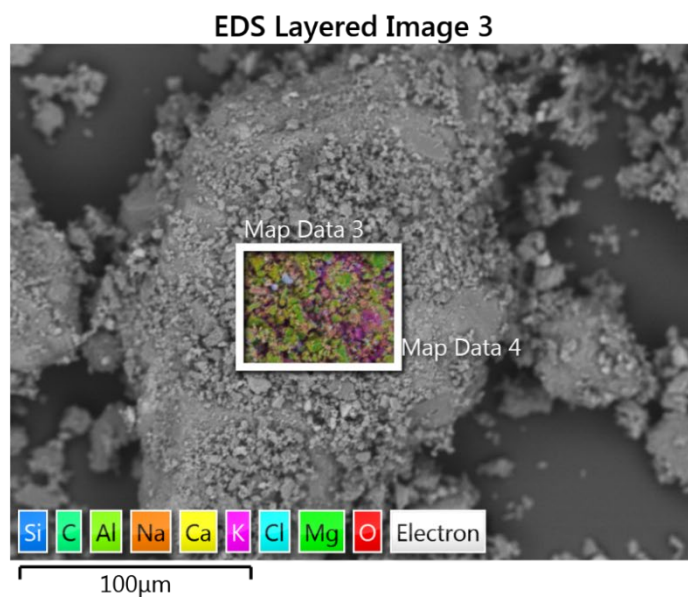
250 μ m

Fe K α 1



250 μ m

4.4.4. Vzorek B2 při zvětšení 1000×

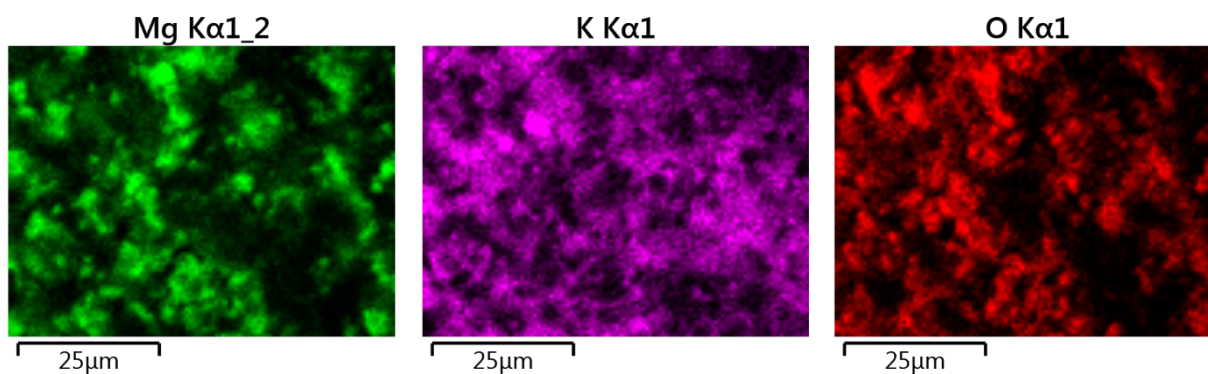


Obrázek 4.4: Oblast prvkové analýzy vzorku B2 při zvětšení 1000×

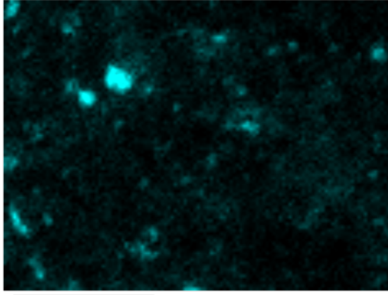
Tabulka 4.13: Prvkové zastoupení vzorku B2 v místě analýzy při zvětšení 1000×

Prvek	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Fe
w _t [%]	11,22	40,74	1,26	20,99	2,62	0,43	3,05	15,98	3,37	0,34

Tabulka 4.14: Prvkové mapy vzorku B2 v místě analýzy při zvětšení 1000×

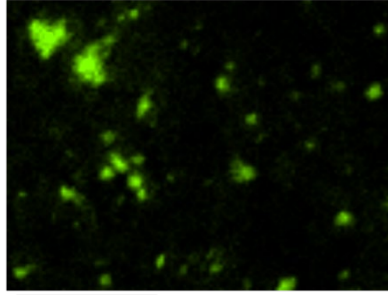


Cl K α 1



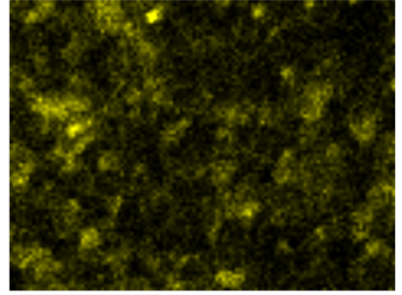
25 μ m

Al K α 1



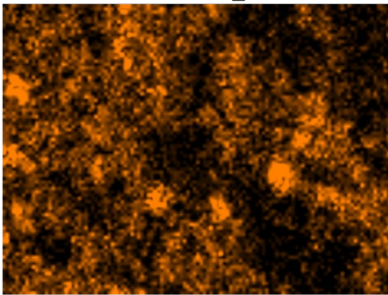
25 μ m

Ca K α 1



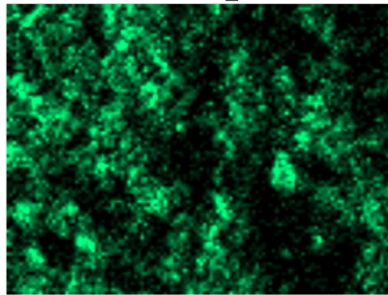
25 μ m

Na K α 1_2



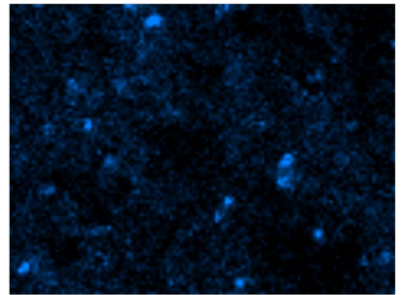
25 μ m

C K α 1_2



25 μ m

Si K α 1



25 μ m

5. ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo sestavit soubor analytických metod, pomocí kterých je vhodné monitorovat míru koroze žárovzdorných vyzdívek v cementářských pecích. Bylo provedeno posouzení odebraných vzorků vyzdívky z cementářské pece, která byla v provozu 7 měsíců. Na základě provedených analýz byla vyhodnocena míra a příčiny koroze jednotlivých vrstev vzorku. Pro zjištění míry koroze byly vybrány tyto metody: rentgenová difrakční analýza, rentgenová fluorescenční analýza, optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a snímky s prvkovými mapami z rastrovacího elektronového mikroskopu.

Pomocí XRF a ICP-OES byla provedena prvková analýza vzorků. Bylo zjištěno, že alkálie jsou obsaženy ve všech vrstvách obou testovaných vzorků. Z toho lze usuzovat na snadný průnik alkalických prvků (Na, K) vyzdívkou při provozních podmínkách pece.

Pomocí rentgenové difrakce bylo stanoveno semikvantitativní fázové složení jednotlivých vrstev vzorku. Výsledky potvrdily výsledky prvkových analýz, a tedy, že dochází k penetraci alkálií v celém profilu vzorku za tvorby alkalických solí. Alkalické soli významně ovlivňují vlastnosti vyzdívky, jelikož mají mnohem nižší teplotu tání. Dále byla zjištěna přítomnost merwinitu a monticellitu, jakožto důsledek degradace periklasu. Jejich přítomnost také, avšak v mnohem menší míře, snižují žárovzdornost. Přítomnost bütschillitu v povrchových vrstvách vzorku B poukazuje na přítomnost malého množství CO₂ v peci. Přítomnost tohoto uhličitanu, však nebude mít korozní účinky, nebezpečí zde může představovat spíše případná tvorba nálepků.

Velká část odborných prací týkajících se této tematiky došla k odlišným výsledkům. Lze to vysvětlit tím, že koroze v nich byla studována v laboratoři, se snahou simulovat podmínky v cementářské peci. Podmínky se však často liší od reality, a to hlavně z důvodů používání tuhých alternativních paliv. Předpokládá se tedy, že používání tuhých alternativních paliv má důležitou roli u koroze žárovzdorných vyzdívek.

6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. 1. vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1981.
- [2] MEINDL, Jiří. *Základní chemické výroby: (anorganická část)*. 1. vyd. Brno: Masarykova univerzita, 1995. ISBN 80-210-1173-4.
- [3] KUTZENDÖRFER, Antonín a Magdalena VÍDENSKÁ. *Žárovzdorné materiály Díl 1: Rozdělení, vlastnosti, výpočty*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 1992. ISBN 80-7080-148-4.
- [4] SENGUPTA, Prasunjit. *Refractories for the Cement Industry* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2020 [cit. 2019-10-16]. DOI: 10.1007/978-3-030-21340-4. ISBN 978-3-030-21339-8.
- [5] POTANČOK, Miroslav a Radovan FEDORÍK. *Žiaruvzdorné vymurovky tepelných zariadení v priemysle maltovín*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1987.
- [6] HANYKÝŘ, Vladimír. *Technologie keramiky*. 1. vyd. Hradec Králové: Vega, 2000. ISBN 80-900860-6-3.
- [7] KREBS, Rudolf, ed. Unshaped Refractory Products. SCHACHT, Charles. *Refractories handbook*. New York: Marcel Dekker, 2004, s. 287-333. ISBN 0-8247-5654-1.
- [8] HENEK, Milan, Jaroslav KUTZENDÖRFER, Karel LANG, Štefan PALČO a František TOMŠŮ. *Žárovzdorné materiály*. První vydání. Praha: Silikátová společnost České republiky, 2016. ISBN 978-80-02-02669-3.
- [9] CROWLEY, M., ed. Refractory Applications in Refineries and Circulating Fluid Bed Combustors. SCHACHT, Charles. *Refractories handbook*. New York, 2004, s. 395-414. ISBN 0-8247-5654-1.

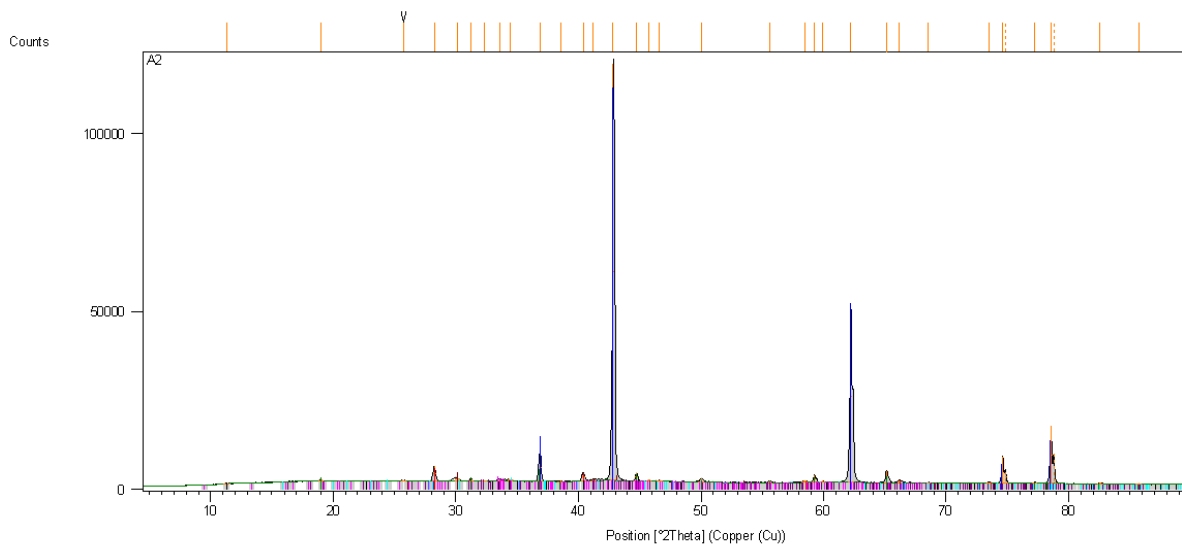
- [10] SHUBIN, V. REFRACTORIES AT THE USER. *Refractories and Industrial Ceramics* [online]. 2001, **42**(34), 130-136 [cit. 2019-10-15]. DOI: 10.1023/A:1011380029083. ISSN 10834877.
- [11] AKSEL, C a F RILEY. Magnesia–spinel ($MgAl_2O_4$) refractory ceramic composites. *Ceramic-Matrix Composites* [online]. Elsevier, 2006, s. 359-399 [cit. 2020-05-25]. DOI: 10.1533/9781845691066.4.359. ISBN 9781855739420.
- [12] LACH, Vladimír a Marcela DAŇKOVÁ. *Mikrostruktura stavebních látek*. 2. vyd. Brno: Vysoké učení technické, 1991.
- [13] *Laboratorní metody v oboru silikátů*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1981.
- [14] BROUWER, Peter. *THEORY OF XRF: Getting acquainted with the principles*. 3rd ed. Almelo: PANalytical B.V., 2010. ISBN 90-9016758-7.
- [15] OTRUBA, Vítězslav, ed. *6. kurz ICP spektrometrie* [online]. Brno: Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, 2011 [cit. 2020-05-21]. ISBN 978-80-904539-1-3. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/1431/podzim2011/C7080/um/SBORNIK11_KOMPLET_1.pdf
- [16] Automatická tavička vzorků pro XRF analýzu. In: *Ústav struktury a mechaniky hornin: Akademie věd České republiky, v.v.i.* [online]. [cit. 2020-06-02]. Dostupné z: https://www.irsm.cas.cz/index.php?page=pristroje_detail&id=55
- [17] Empyrean. In: *Malvern Panalytical* [online]. [cit. 2020-06-24]. Dostupné z: <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/product-range/empyrean-range/empyrean>
- [18] RUČNÍ SPEKTROMETR VANTA. In: *BAS Roudnice s.r.o.* [online]. [cit. 2020-06-24]. Dostupné z: <https://www.bas.cz/xrf-vanta-rucni-spektrometr/vanta-rucni-rtg-analyzator.php>

- [19] SZCZERBA, Jacek. Changes in basic bricks from preheater cement kilns using secondary fuels. *Industrial Ceramics*. 2009, (29), 19-30.
- [20] SZCZERBA, Jacek, Ilona JASTRZĘBSKA, Zbigniew PĘDZICH a Mirosław BUĆKO. Corrosion of Basic Refractories in Contact with Cement Clinker and Kiln Hot Meal. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering* [online]. 2014, **02**(10), 16-25 [cit. 2019-11-20]. DOI: 10.4236/msce.2014.210003. ISSN 2327-6045. Dostępne z: <http://www.scirp.org/journal/doi.aspx?DOI=10.4236/msce.2014.210003>
- [21] MONTADHER A.MUHAMMED, ALI ABDUL-HUSSAIN A.AMIR a FAIZ A.SHUKUR. Corrosion Mechanism of Refractory Bricks Lining the Cement Kiln. *The Iraqi Journal for Mechanical and Materials Engineering* [online]. 2009, (9), 213-222 [cit. 2019-10-16].
- [22] LIN, Xiaoli, Wen YAN, Sanbao MA, Qingjie CHEN, Nan LI, Bingqiang HAN a Yaowu WEI. Corrosion and adherence properties of cement clinker on porous periclase-spinel refractory aggregates with varying spinel content. *Ceramics International* [online]. 2017, **43**(6), 4984-4991 [cit. 2020-07-06]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.01.005. ISSN 02728842.
- [23] GONÇALVES, Geraldo Eduardo, Graziella Rajão Cota PACHECO, Modestino Alves de Moura BRITO, Sérgio Luiz Cabral da SILVA a Vanessa de Freitas Cunha LINS. Influence of magnesia in the infiltration of magnesia-spinel refractory bricks by different clinkers. *Rem: Revista Escola de Minas* [online]. 2015, **68**(4), 409-415 [cit. 2020-07-10]. DOI: 10.1590/0370-44672014680117. ISSN 0370-4467.
- [24] BELGACEM, Sahar, Haykel GALAI a Houcine TISS. Qualitative and quantitative investigation of post-mortem cement refractory: The case of magnesia-spinel bricks. *Ceramics International* [online]. 2016, **42**(16), 19147-19155 [cit. 2019-10-15]. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.09.077. ISSN 02728842.

7. PŘÍLOHY

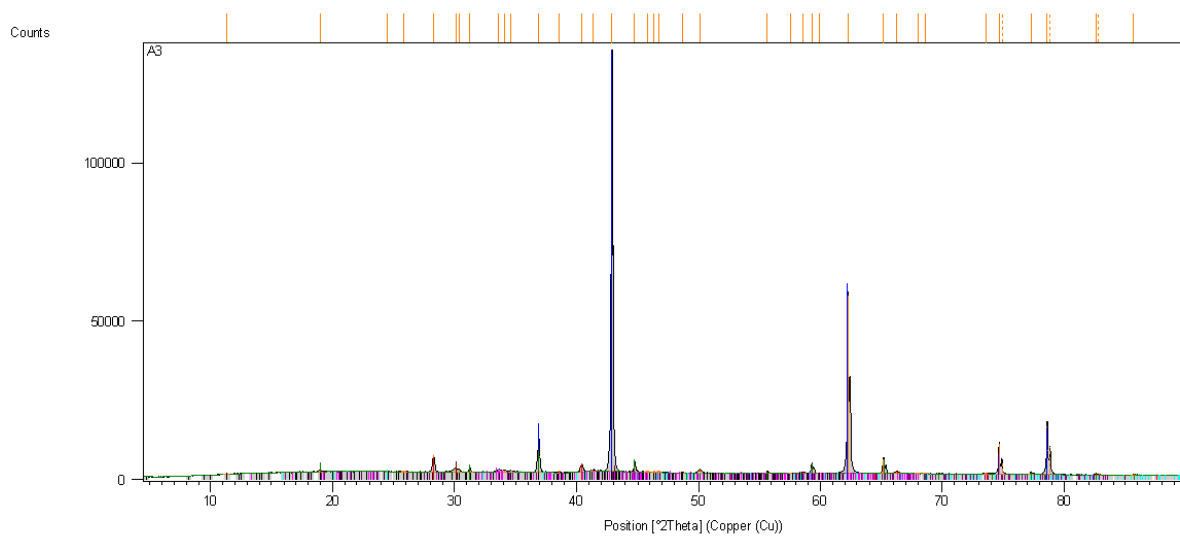


Obrázek 8.1: Fázové složení vzorku A1



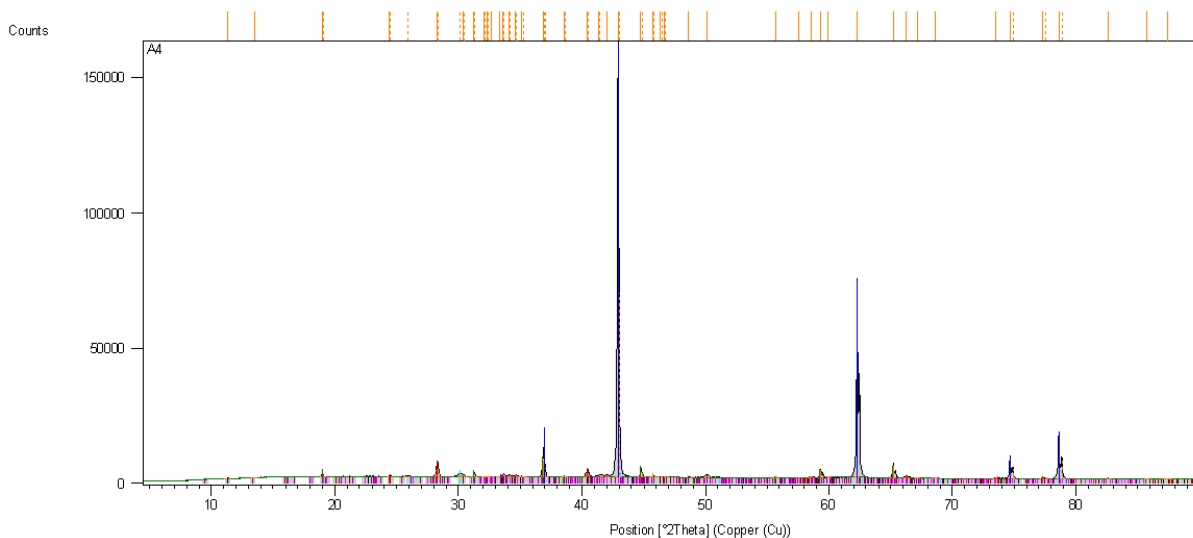
Phase	Formula	Phase Name	Weight %	Crystal System	Space Group
MgO	MgO	Magnesium Oxide, Periclase, syn.	85 [%]	Cubic	Fm-3m
MgAl ₂ O ₄	MgAl ₂ O ₄	Magnesium Aluminum Oxide, Spinel, syn.	5 [%]	Cubic	Fd-3m
KCl	KCl	Potassium Chloride, Sylvine, syn.	1 [%]	Cubic	Fm-3m
Na ₅ 981 K ₄ 019 Cl	Na ₅ 981 K ₄ 019 Cl	Sodium Potassium Chloride, Halite potassian, syn.	1 [%]	Cubic	Fm-3m
Ca (Mg _{0.93} Fe _{0.07}) SiO ₄	Ca (Mg _{0.93} Fe _{0.07}) SiO ₄	Calcium Magnesium Iron Silicate, Merwinite, syn.	3 [%]	Orthorhombic	Pbmm
Ca ₃ Mg (SiO ₄) ₂	Ca ₃ Mg (SiO ₄) ₂	Calcium Magnesium Silicate, Merwinite, syn.	2 [%]	Monoclinic	P21/a
Ca ₂ SiO ₄	Ca ₂ SiO ₄	Calcium Silicate, Larnite, syn.	2 [%]	Monoclinic	P21/n
Mg ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ (CO ₃) (H ₂ O) ₄ · 25H ₂ O	Mg ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ (CO ₃) (H ₂ O) ₄ · 25H ₂ O	Magnesium Iron Hydroxide Carbonate Hydrate, Sjoegrenite, syn.	0 [%]	Hexagonal	P63/mmc

Obrázek 8.2: Fázové složení vzorku A2



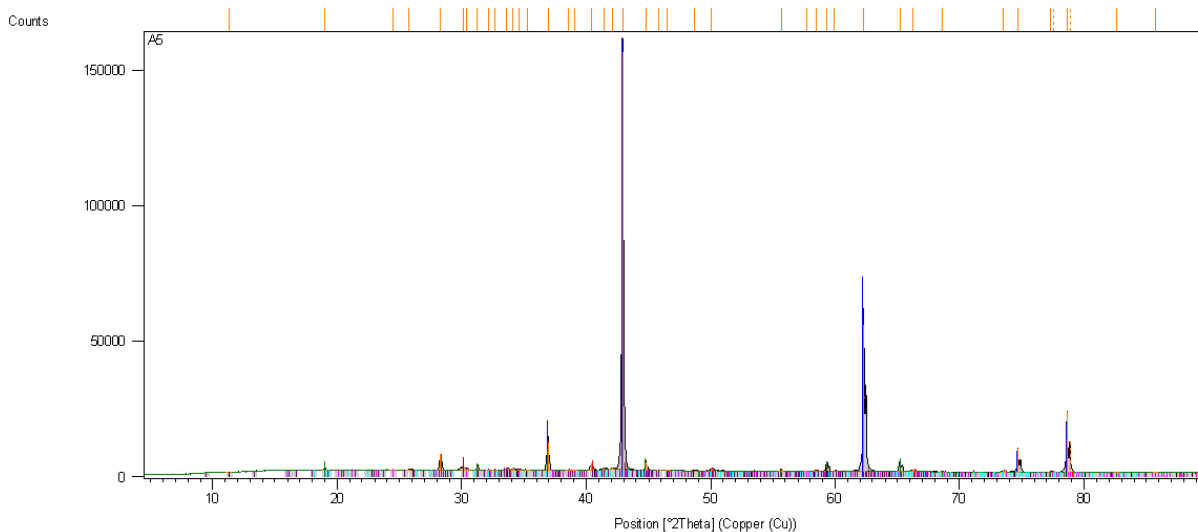
Phase	Formula	Phase Name	Weight %	Crystal System	Space Group
MgO	MgO	Magnesium Oxide, Periclase, syn.	85 [%]	Cubic	Fm-3m
MgAl ₂ O ₄	MgAl ₂ O ₄	Magnesium Aluminum Oxide, Spinel, syn.	8 [%]	Cubic	Fd-3m
KCl	KCl	Potassium Chloride, Sylvine, syn.	2 [%]	Cubic	Fm-3m
Na ₅ 981 K ₄ 019 Cl	Na ₅ 981 K ₄ 019 Cl	Sodium Potassium Chloride, Halite potassian, syn.	1 [%]	Cubic	Fm-3m
Ca (Mg _{0.93} Fe _{0.07}) SiO ₄	Ca (Mg _{0.93} Fe _{0.07}) SiO ₄	Calcium Magnesium Iron Silicate, Merwinite, syn.	2 [%]	Orthorhombic	Pbmm
Ca ₃ Mg (SiO ₄) ₂	Ca ₃ Mg (SiO ₄) ₂	Calcium Magnesium Silicate, Merwinite, syn.	2 [%]	Monoclinic	P21/a
Ca ₂ SiO ₄	Ca ₂ SiO ₄	Calcium Silicate, Larnite, syn.	0 [%]	Monoclinic	P21/n
Mg ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ (CO ₃) (H ₂ O) ₄ · 25H ₂ O	Mg ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ (CO ₃) (H ₂ O) ₄ · 25H ₂ O	Magnesium Iron Hydroxide Carbonate Hydrate, Sjoegrenite, syn.	0 [%]	Hexagonal	P63/mmc

Obrázek 8.3: Fázové složení vzorku A3



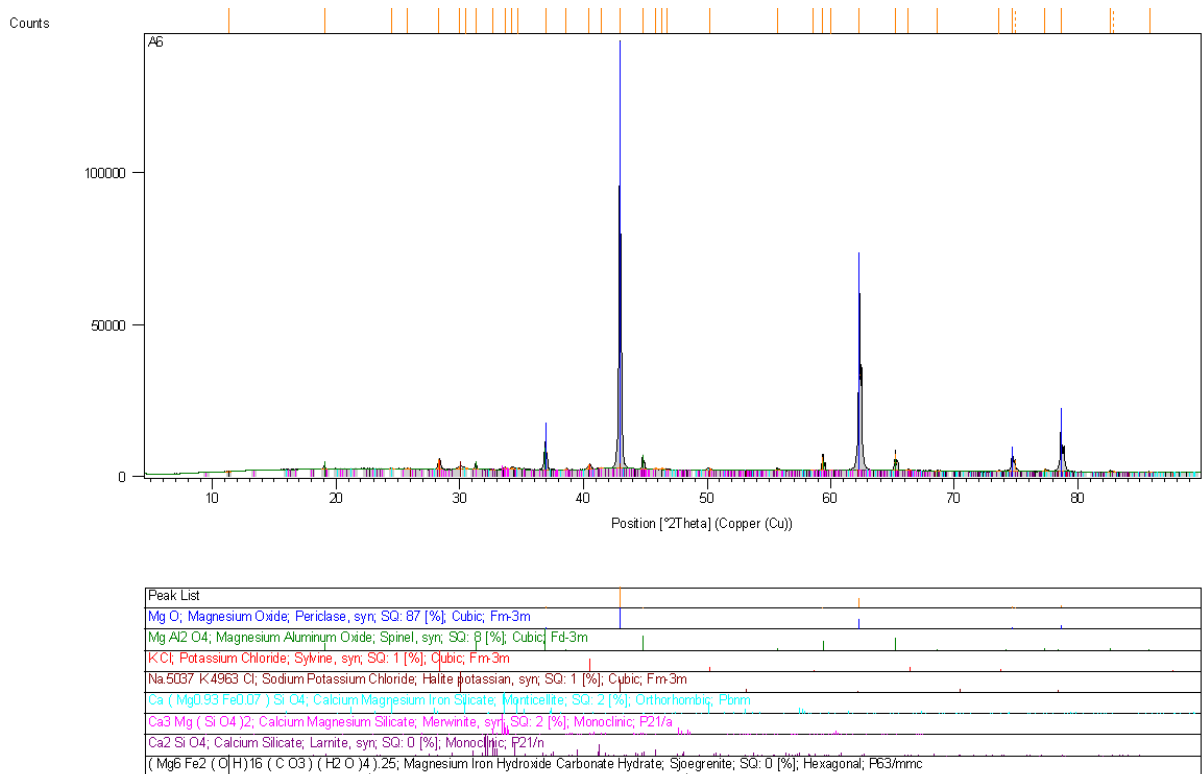
Phase	Chemical Formula	Phase Name	Space Group	Structure	Percentage
MgO	Magnesium Oxide	Periclase	syn	SQ: 86 [%]	Cubic, Fm-3m
MgAl ₂ O ₄	Magnesium Aluminum Oxide	Spinel	syn	SQ: 8 [%]	Cubic, Fd-3m
KCl	Potassium Chloride	Sylvine	syn	SQ: 2 [%]	Cubic, Fm-3m
Ca (Mg _{0.93} Fe _{0.07})SiO ₄	Calcium Magnesium Iron Silicate	Mgnticellite	syn	SQ: 2 [%]	Orthorhombic, Pbnm
Na ₅₉₈₁ K ₄₀₁₉ Cl	Sodium Potassium Chloride	Halite potassium	syn	SQ: 1 [%]	Cubic, Fm-3m
Ca ₂ (SiO ₄)	Calcium Silicate	Larnite	syn	SQ: 0 [%]	Monoclinic, P21/a
Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂	Calcium Magnesium Silicate	Merwinite	syn	SQ: 1 [%]	Monoclinic, P21/a
(Mg ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ (CO ₃)(H ₂ O) ₄) ₂₅	Magnesium Iron Hydroxide Carbonate Hydrate	Sjoegrenite	syn	SQ: 0 [%]	Hexagonal, P63/mmc

Obrázek 8.4: Fázové složení vzorku A4



Phase	Chemical Formula	Phase Name	Space Group	Structure	Percentage
MgO	Magnesium Oxide	Periclase	syn	SQ: 86 [%]	Cubic, Fm-3m
MgAl ₂ O ₄	Magnesium Aluminum Oxide	Spinel	syn	SQ: 7 [%]	Cubic, Fd-3m
KCl	Potassium Chloride	Sylvine	syn	SQ: 2 [%]	Cubic, Fm-3m
Na ₅₉₈₁ K ₄₀₁₉ Cl	Sodium Potassium Chloride	Halite potassium	syn	SQ: 1 [%]	Cubic, Fm-3m
Ca ₂ (SiO ₄)	Calcium Silicate	Larnite	syn	SQ: 0 [%]	Monoclinic, P21/a
Ca (Mg _{0.93} Fe _{0.07})SiO ₄	Calcium Magnesium Iron Silicate	Mgnticellite	syn	SQ: 2 [%]	Orthorhombic, Pbnm
Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂	Calcium Magnesium Silicate	Merwinite	syn	SQ: 1 [%]	Monoclinic, P21/a
(Mg ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ (CO ₃)(H ₂ O) ₄) ₂₅	Magnesium Iron Hydroxide Carbonate Hydrate	Sjoegrenite	syn	SQ: 0 [%]	Hexagonal, P63/mmc

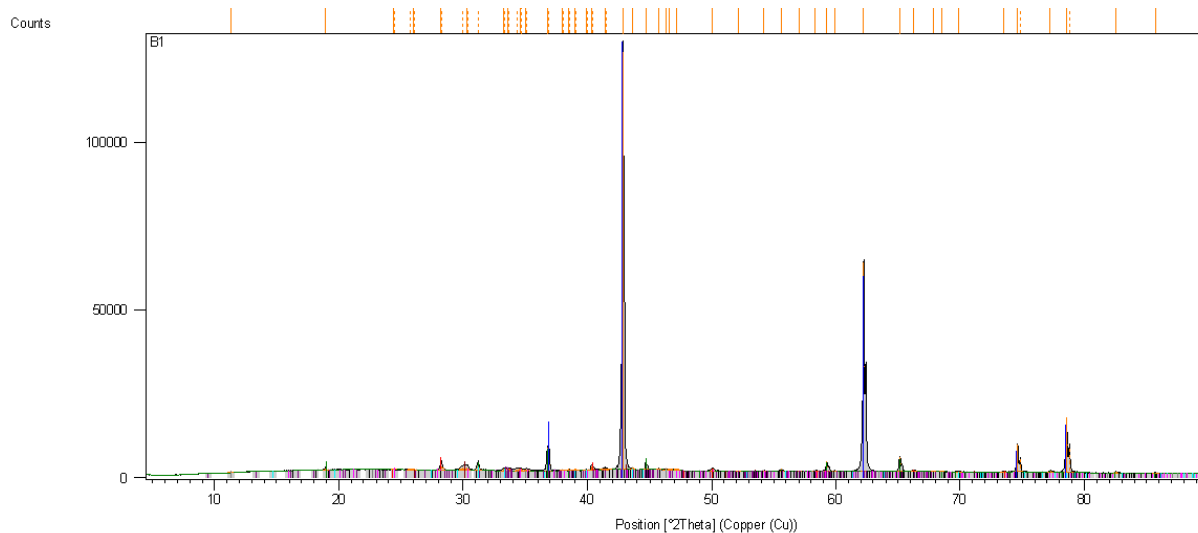
Obrázek 8.5: Fázové složení vzorku A5



Obrázek 8.6: Fázové složení vzorku A6

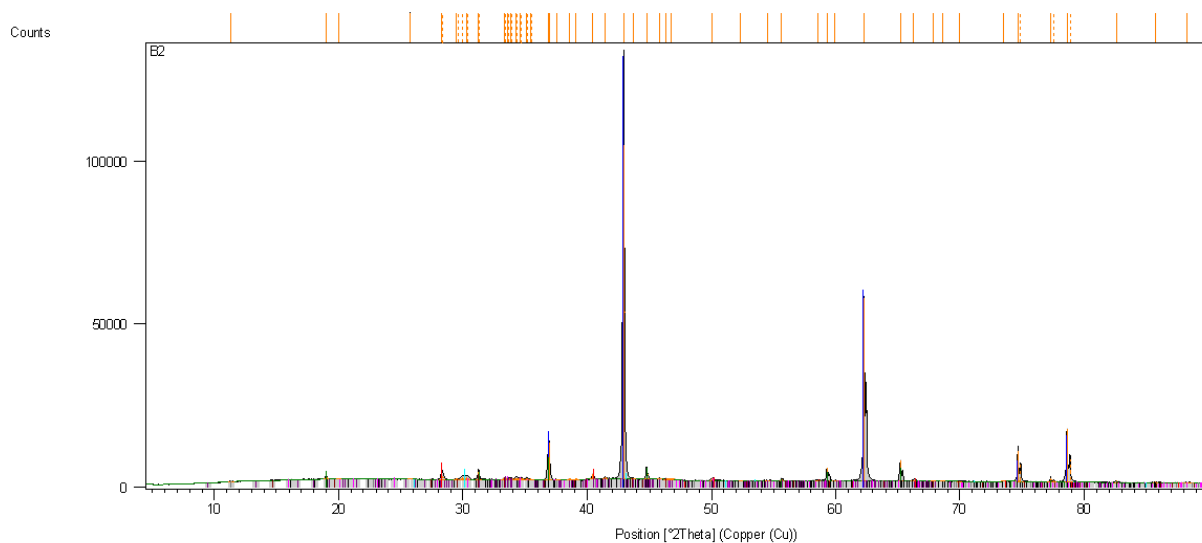


Obrázek 8.7: Fázové složení vzorku A7



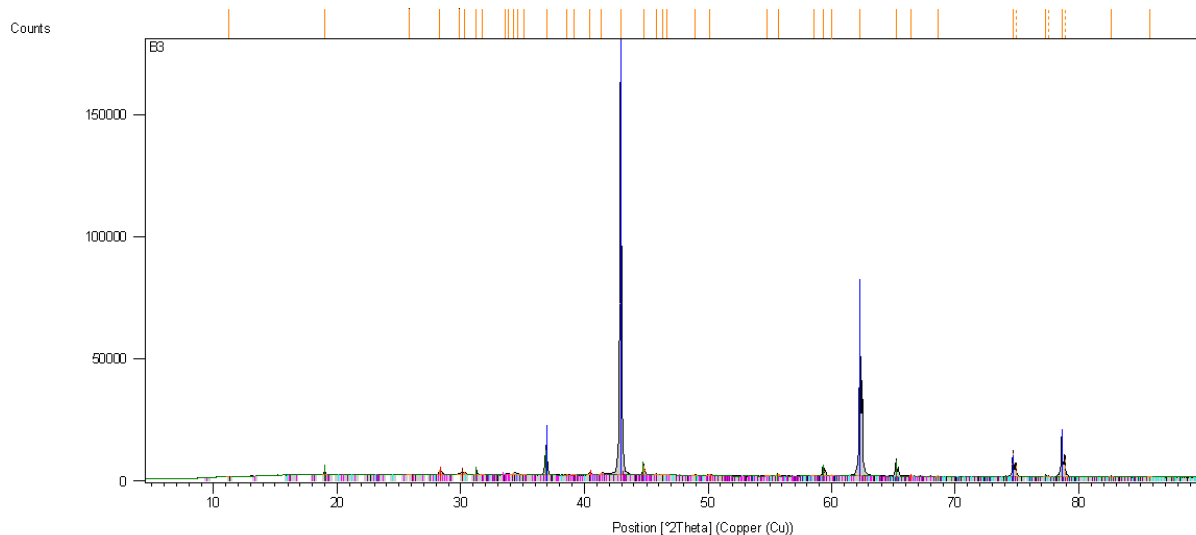
Phase Name	Formula	Structure	Space Group	Percentage
Mg O; Magnesium Oxide; Periclase, syn.	MgO	Cubic; Fm-3m	SQ: 84 [%]	84 [%]
Mg Al2 O4; Magnesium Aluminum Oxide; Spinel, syn.	MgAl ₂ O ₄	Cubic; Fd-3m	SQ: β [%]	β [%]
KCl; Potassium Chloride; Sylvine, syn.	KCl	Cubic; Fm-3m	SQ: 1 [%]	1 [%]
Na 5361 K 4019 Cl; Sodium Potassium Chloride; Halite potassian, syn.	Na ₅₃₆₁ K ₄₀₁₉ Cl	Cubic; Fm-3m	SQ: 1 [%]	1 [%]
K2 Ca (C O3)2; Potassium Calcium Carbonate; Buetschliite, syn.	K ₂ Ca(CO ₃) ₂	Rhombohedral; R-3m	SQ: 1 [%]	1 [%]
Ca (Mg0.93 Fe0.07) Si O4; Calcium Magnesium Iron Silicate; Mgnticellite, syn.	Ca(Mg _{0.93} Fe _{0.07})SiO ₄	Orthorhombic; Pbnm	SQ: 2 [%]	2 [%]
Ca3 Mg (Si O4)2; Calcium Magnesium Silicate; Merwinite, syn.	Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂	Monoclinic; P21/a	SQ: 2 [%]	2 [%]
Ca2 Si O4; Calcium Silicate; Larnite, syn.	Ca ₂ SiO ₄	Monoclinic; P21/n	SQ: 0 [%]	0 [%]
(Mg6 Fe2 (OH)16 (C O3) (H2 O)4) .25; Magnesium Iron Hydroxide Carbonate Hydrate; Sjoegrenite, syn.	(Mg ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ (CO ₃)(H ₂ O) ₄) _{0.25}	Hexagonal; P63/mmc	SQ: 0 [%]	0 [%]

Obrázek 8.8: Fázové složení vzorku B1



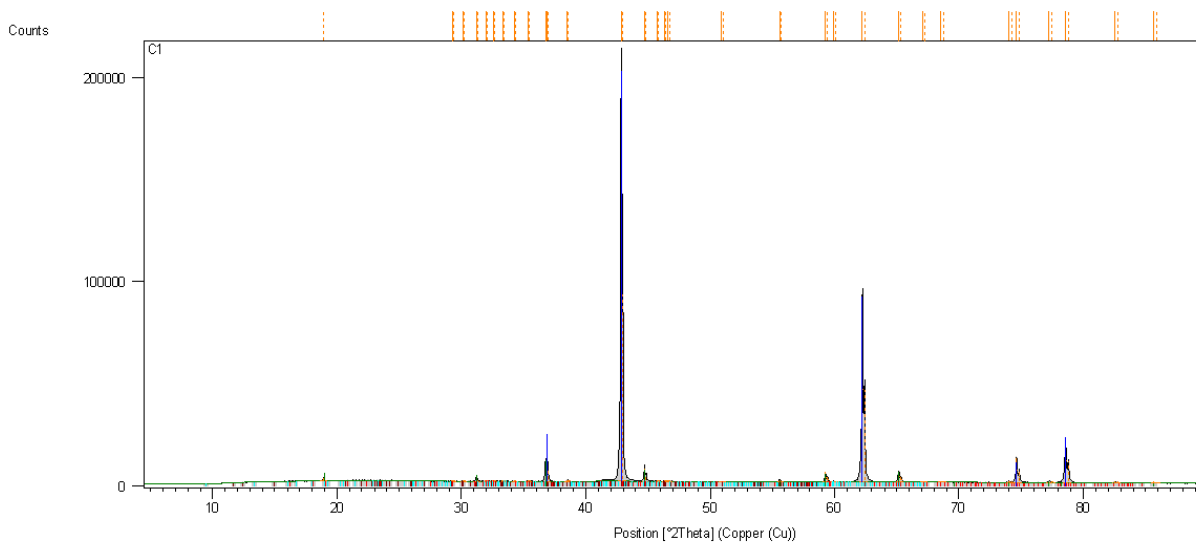
Phase Name	Formula	Structure	Space Group	Percentage
Mg O; Magnesium Oxide; Periclase, syn.	MgO	Cubic; Fm-3m	SQ: 84 [%]	84 [%]
Mg Al2 O4; Magnesium Aluminum Oxide; Spinel, syn.	MgAl ₂ O ₄	Cubic; Fd-3m	SQ: β [%]	β [%]
KCl; Potassium Chloride; Sylvine, syn.	KCl	Cubic; Fm-3m	SQ: 2 [%]	2 [%]
K2 Ca (C O3)2; Potassium Calcium Carbonate; Buetschliite, syn.	K ₂ Ca(CO ₃) ₂	Rhombohedral; R-3m	SQ: 1 [%]	1 [%]
Na 5361 K 4019 Cl; Sodium Potassium Chloride; Halite potassian, syn.	Na ₅₃₆₁ K ₄₀₁₉ Cl	Cubic; Fm-3m	SQ: 1 [%]	1 [%]
Ca (Mg0.93 Fe0.07) Si O4; Calcium Magnesium Iron Silicate; Mgnticellite, syn.	Ca(Mg _{0.93} Fe _{0.07})SiO ₄	Orthorhombic; Pbnm	SQ: 2 [%]	2 [%]
Ca3 Mg (Si O4)2; Calcium Magnesium Silicate; Merwinite, syn.	Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂	Monoclinic; P21/a	SQ: 2 [%]	2 [%]
Ca2 Si O4; Calcium Silicate; Larnite, syn.	Ca ₂ SiO ₄	Monoclinic; P21/n	SQ: 0 [%]	0 [%]
(Mg6 Fe2 (OH)16 (C O3) (H2 O)4.5) 0.25; Magnesium Iron Hydroxide Carbonate Hydrate; Sjoegrenite, syn.	(Mg ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ (CO ₃)(H ₂ O) _{4.5}) _{0.25}	Hexagonal; P63/mmc	SQ: 0 [%]	0 [%]

Obrázek 8.9: Fázové složení vzorku B2



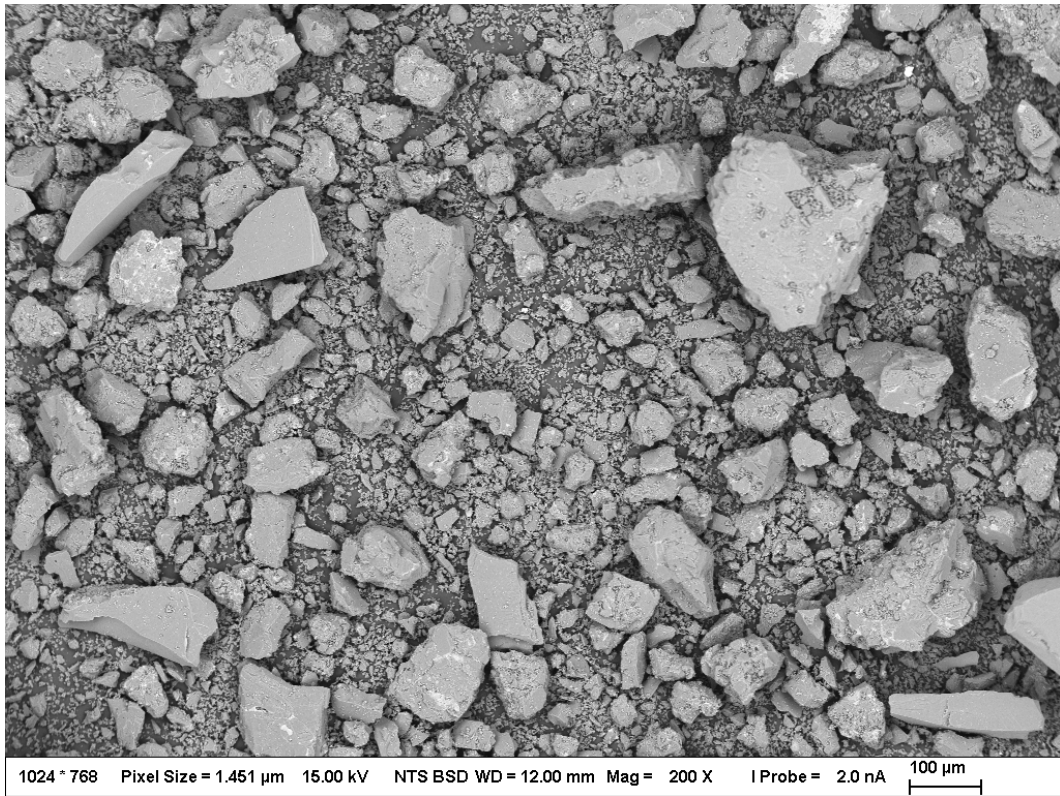
Phase Name	Chemical Formula	Structure	Space Group	Percentage
Mg O; Magnesium Oxide; Periclase, syn;	MgO	Cubic; Fm-3m	SQ: 87 [%]	87 [%]
Mg Al2 O4; Magnesium Aluminum Oxide; Spinel;	MgAl_2O_4	Cubic; Fd-3m	SQ: 9 [%]	9 [%]
K Cl; Potassium Chloride; Sylvine, syn;	KCl	Cubic; Fm-3m	SQ: 1 [%]	1 [%]
Na 5981 K 4019 Cl; Sodium Potassium Chloride; Halite; potassium, syn;	NaCl	Cubic; Fm-3m	SQ: 1 [%]	1 [%]
Ca (Mg0.93 Fe0.07) Si O4; Calcium Magnesium Iron Silicate; Mgnticellite, syn;	$\text{Ca}_{0.93}\text{Mg}_{0.07}\text{SiO}_4$	Orthorhombic; Pbnm	SQ: 1 [%]	1 [%]
Ca3 Mg (Si O4)2; Calcium Magnesium Silicate; Merwinite, syn;	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$	Monoclinic; P21/a	SQ: 1 [%]	1 [%]
Ca2 (Si O4); Calcium Silicate; Larnite, syn;	Ca_2SiO_4	Monoclinic; P21/n	SQ: 0 [%]	0 [%]
(Mg6 Fe2 (OH)16 (C O3) (H2 O)4) .25; Magnesium Iron Hydroxide Carbonate Hydrate; Sjoegrenite, syn;	$(\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4) \cdot 0.25$	Hexagonal; P63/mmc	SQ: 0 [%]	0 [%]

Obrázek 8.10: Fázové složení vzorku B3

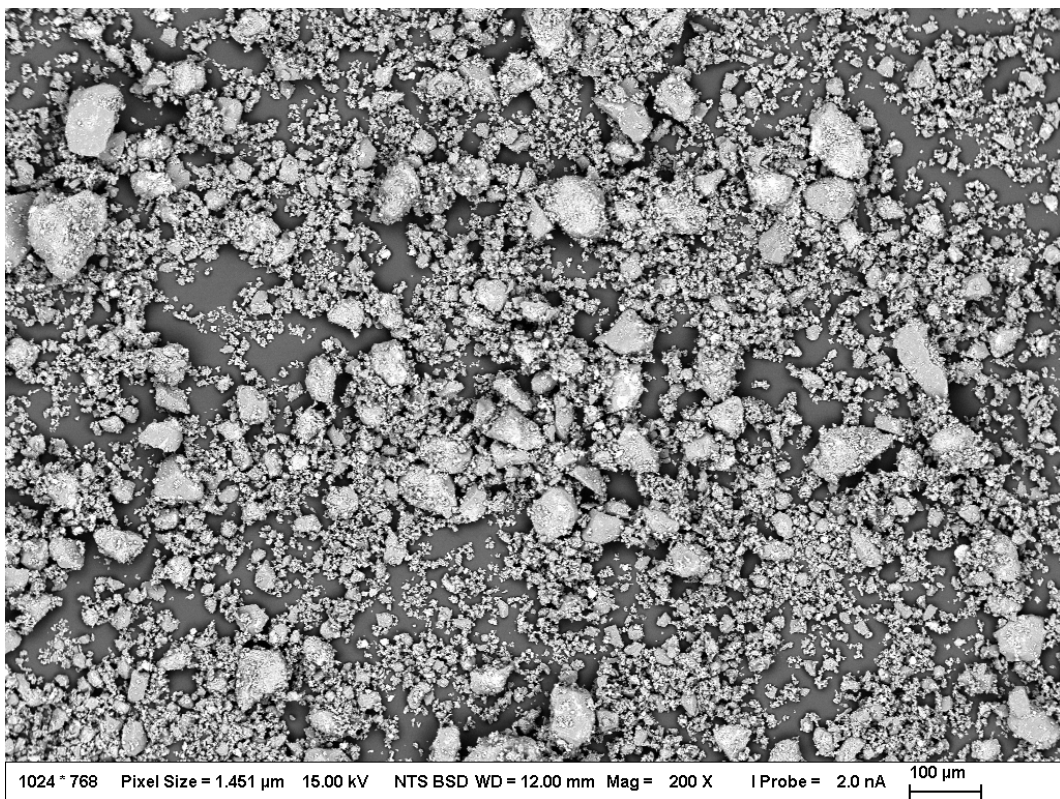


Phase Name	Chemical Formula	Structure	Space Group	Percentage
Mg O; Magnesium Oxide; Periclase, syn;	MgO	Cubic; Fm-3m	SQ: 89 [%]	89 [%]
Mg Al2 O4; Magnesium Aluminum Oxide; Spinel, syn;	MgAl_2O_4	Cubic; Fd-3m	SQ: 8 [%]	8 [%]
Ca2 Si O4; Calcium Silicate; Larnite, syn;	Ca_2SiO_4	Monoclinic; P21/n	SQ: 1 [%]	1 [%]
Ca Al2 O4; Calcium Aluminum Oxide, syn;	CaAl_2O_4	Monoclinic; P21/n	SQ: 0 [%]	0 [%]
Ca3 Mg (Si O4)2; Calcium Magnesium Silicate; Merwinite, syn;	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$	Monoclinic; P21/c	SQ: 1 [%]	1 [%]

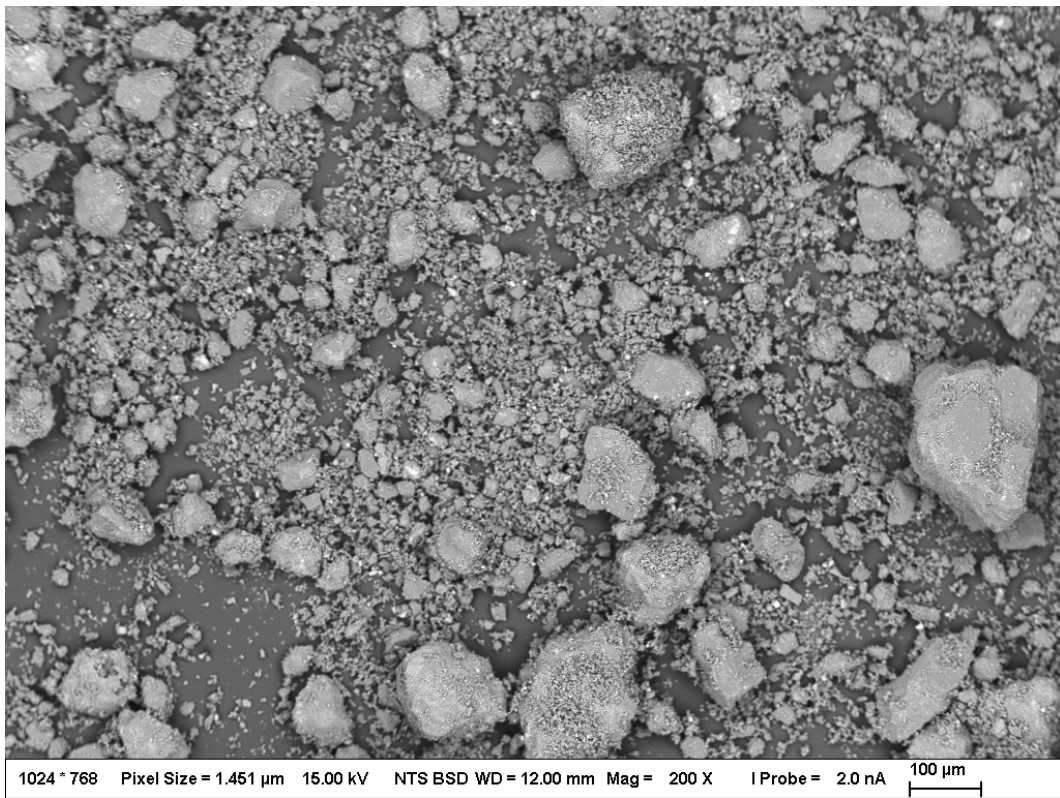
Obrázek 8.11: Fázové složení vzorku C1



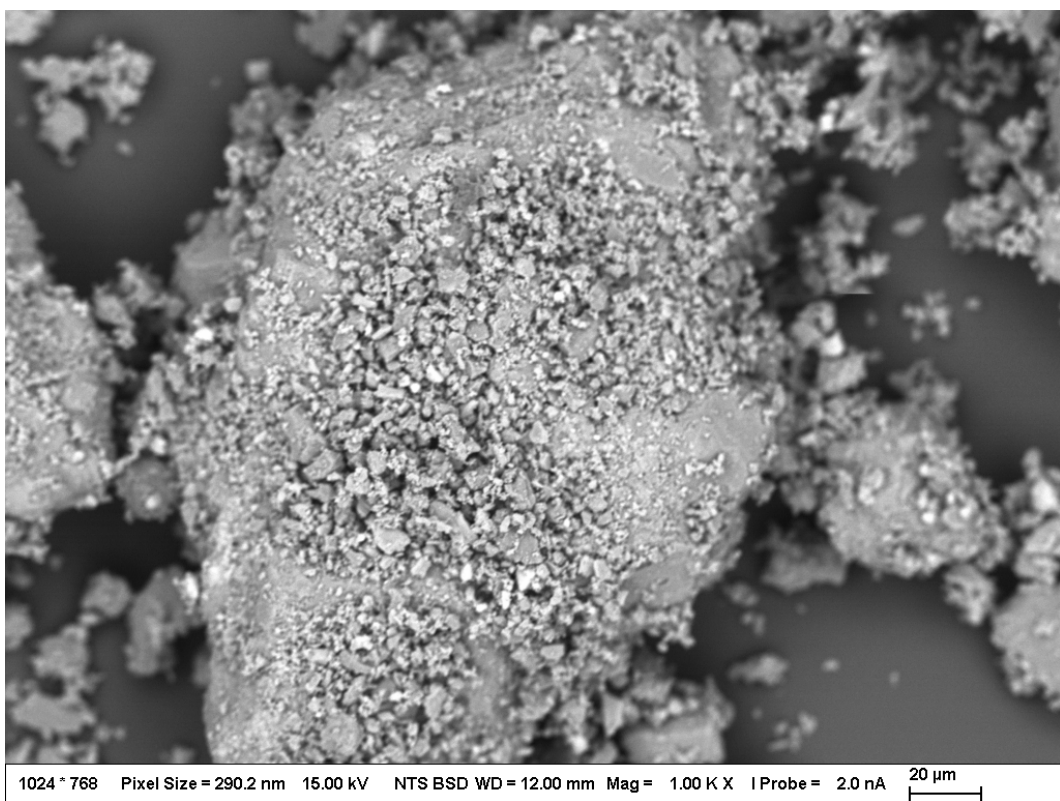
Obrázek 8.12: Struktura pomletého vzorku C1



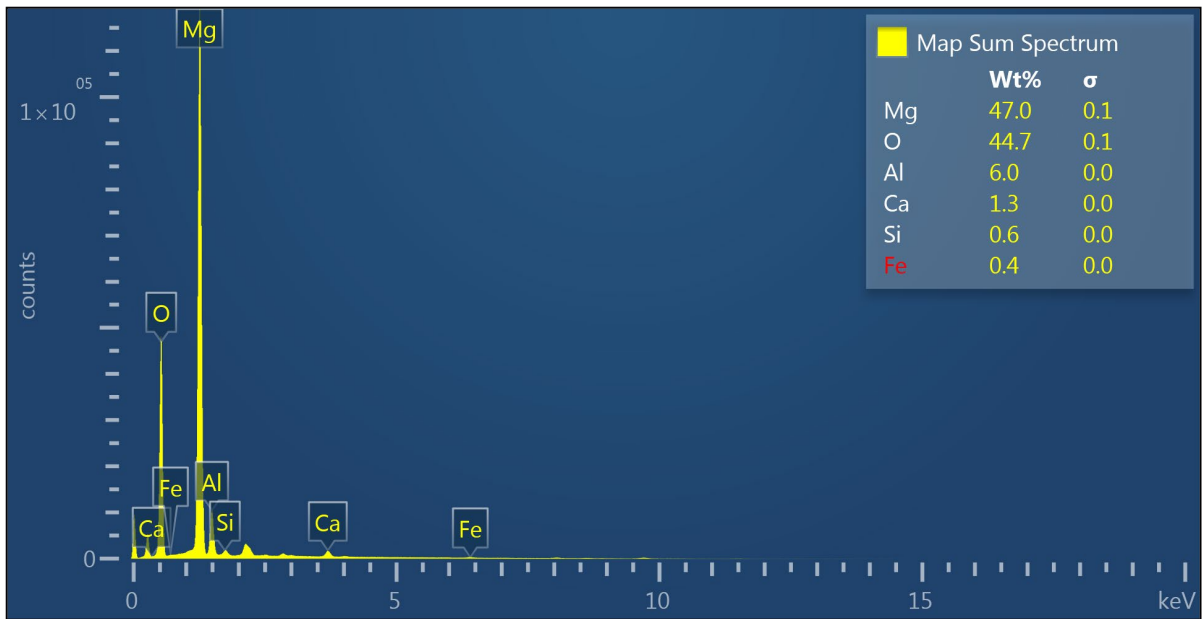
Obrázek 8.13: Struktura pomletého vzorku A4



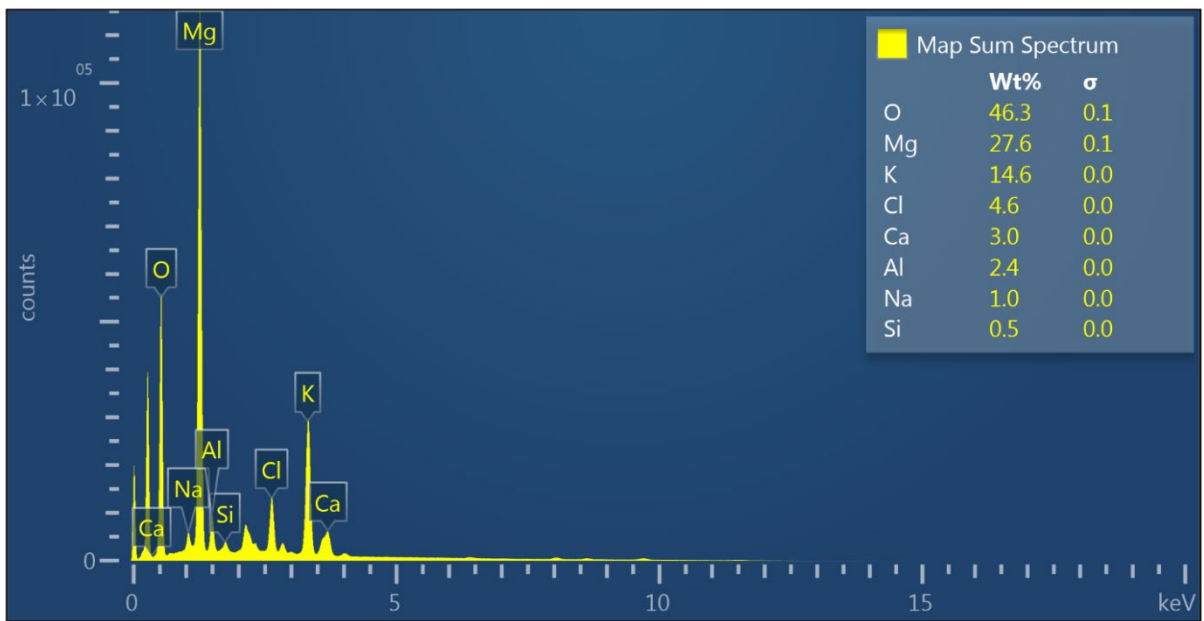
Obrázek 8.14: Struktura pomletého vzorku B2 při zvětšení 200 \times



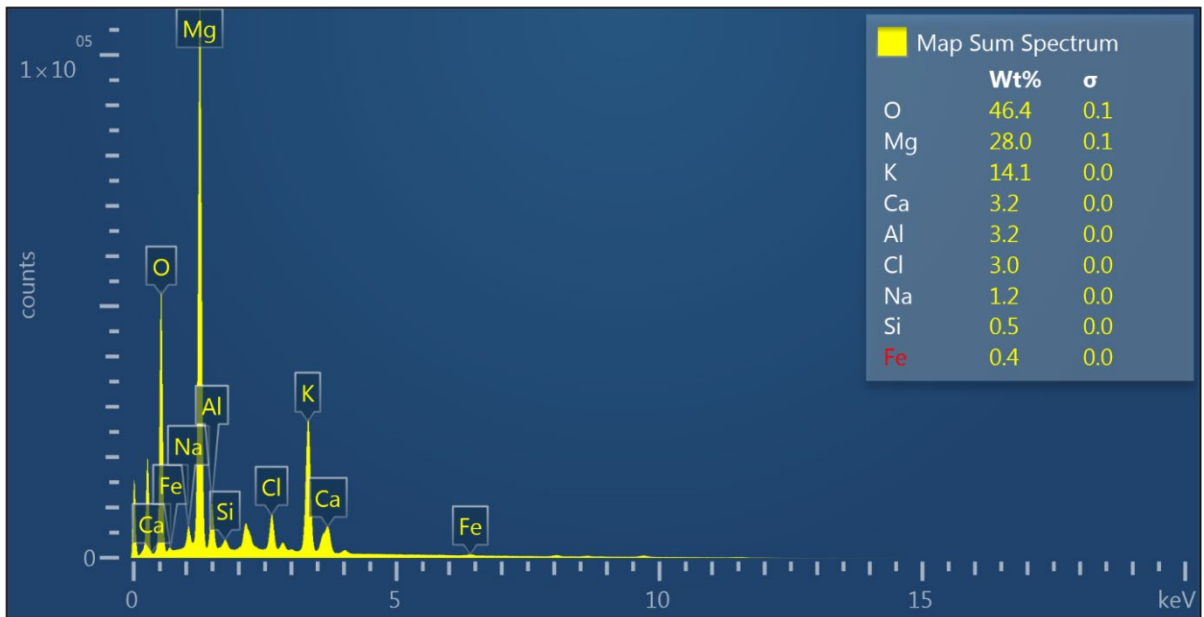
Obrázek 8.15: Struktura pomletého vzorku B2 při zvětšení 1000 \times



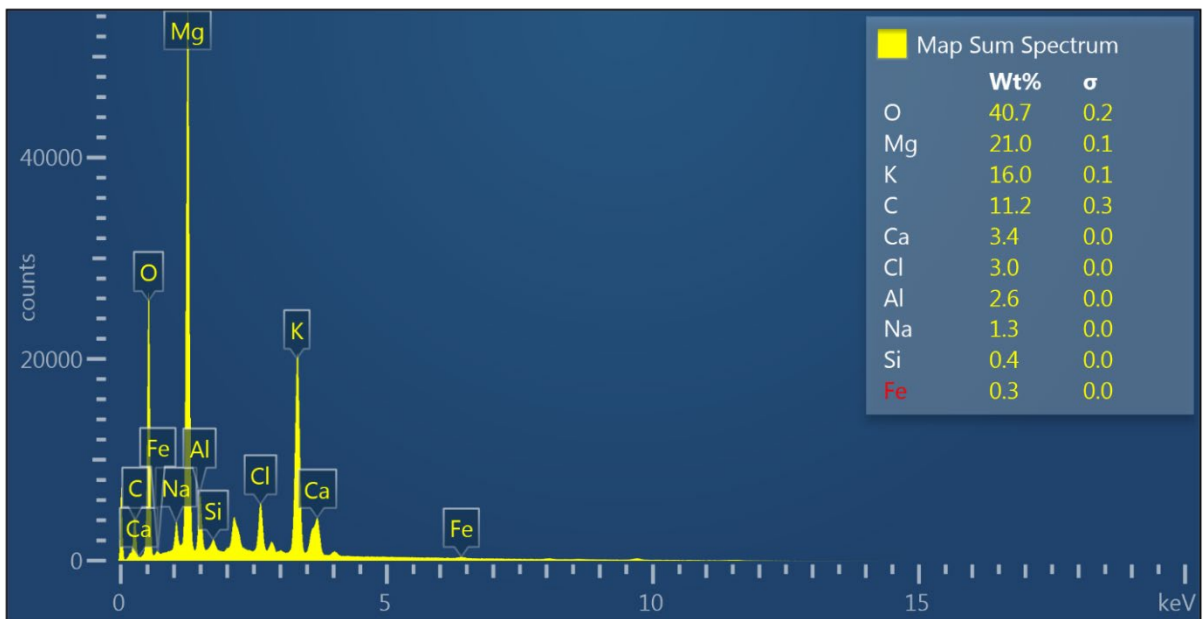
Obrázek 8.16: EDS spektrum vzorku C1



Obrázek 8.17: EDS spektrum vzorku A4



Obrázek 8.18: EDS spektrum vzorku B2 při zvětšení 200×



Obrázek 8.19: EDS spektrum vzorku B2 při zvětšení 1000×