ŽÁROBETONY NA BÁZI SiC S VAZBOU SOL - GEL, JEJICH ODOLNOST VŮČI KOROZI STRUSKOU Z KOMUNÁLNÍHO ODPADU.

Ing. Jiří Pešek, CSc., Ing. Jakub Fiala, Ing. Luboš Rybák, Ing. Bohumil Korsa, CSc., Ing. Pavel Fajfr - ŽÁROHMOTY, spol. s r. o. Třemošná
Ing. Jiří Hamáček - Vysoká škola chemicko – technologická, KTS, Praha.

Abstrakt

V následující studii autoři popisují vztah fyzikálních vlastností mezi žárobetony typu LCC a ULCC, s důrazem na jejich chování v žáru, porovnáním naměřených hodnot HMOR, RUL , odolnosti k náhlým teplotním změnám a odolnosti vůči korozi struskou. Podobně hodnotí vliv pojiva na bázi sol-gel na žárobetonech, obsahujících SiC, typu LCC a NCC.

In the folowing study authors describe the relation of physical properties between LCC and ULCC type castables with the impact on their behavior under high temperature, comparison of HMOR and RUL data, thermal shock and slag resistence. Special attention is devoted to castables with sol-gel bind, type LCC and NCC,based on SiC main constituent.

1.Úvod

70. a 80. léta minulého století přinesla zásadní zvrat ve vývoji a výrobě žárobetonů díky uplatnění mikrosiliky jako mikroplniva o velikosti částic pod 1 μm, což mělo významný vliv na zrnitost a fyzikální vlastnosti žárobetonů. Tímto mikroplnivem bylo možno vytvořit mikroporézní materiál, snížit podstatně obsah záměsové vody a zvýšit hustotu žárobetonu na úroveň, jaké bylo do té doby dosahováno výlučně vypalovanými žárovzdornými tvarovkami. Současně s rozvojem sortimentu žárobetonů, obsahujících v matrixu mikrosiliku, rozvíjela se i nabídka dispergačních činidel a nových druhů kalcinovaných a reaktivních oxidů hlinitých. Tak vznikaly nové druhy žárobetonů, označované jako LCC a ULCC, s nízkým a velmi nízkým obsahem cementu (méně než 7 % u typu LCC a méně než 3 % u typu ULCC) . Fyzikální vlastnosti těchto žárobetonů tak dostihly, případně i překročily úroveň vypalovaných tvarovek v mechanické pevnosti, pórovitosti, odolnosti vůči abrazi při velmi dobré objemové stabilitě po výpalu na teplotu použití. Tyto druhy žárobetonů našly široké uplatnění ve vyzdívkách tepelných agregátů téměř všech druhů. I přes tento výrazný pokrok v jejich jakosti projevují se ve srovnání s vypalovanými tvarovkami stále některé problémy, které spočívají :

- v nutnosti řešení průběhu vysoušení a ohřevu na pracovní teplotu, kdy je třeba rozložit hydratovaný kalciumaluminát C_3AH_6 (teplota rozkladu cca 320°C, kdy tenze páry je velmi vysoká a vzniká nebezpečí destrukce vyzdívky). Tento problém je řešen přídavkem organických vláken do žárobetonových směsí, rozkládajících se při teplotě do 150°C a zvyšujících tak permeabilitu monolitické vyzdívky a stanovením specielního programu pro vysoušení a ohřev vyzdívky na pracovní teplotu,
- přes nízký obsah CaO ve směsi žárobetonu, jehož původ spočívá v aplikaci hlinitanových cementů, vytváří se při ohřevu nad 900°C sloučeniny v soustavě $CaO – Al_2O_3 – SiO_2$ s eutektikem při teplotě cca 1220°C. To samozřejmě snižuje hodnoty vlastností, měřených v žáru, jako např. deformaci v žáru při zatížení ap.

Další výzkum byl tedy směrován k materiálům bezcementovým. Hlinitanový cement byl nahrazen hydratovaným oxidem hlinitým v kombinaci s reaktivními oxidy hlinitými, příp. s upravenou zrnitostí, o velikosti částic, blížících se 1 μm. Tento postup je ovšem vhodný pro materiály vyšší jakosti s ohledem na zvýšené surovinové náklady. V 90. létech se začala rozvíjet aplikace pojiva sol-gel, známého dříve z použití ve slévárenství. Jedná se o koloidní roztok SiO_2, dodávaný v koncentracích obvykle 20 – 40 %, stabilizovaný ionty Na^+ nebo NH_4^+ ve vodném prostředí. Přednost aplikace tohoto pojiva spočívá opět v odstranění cementu a tedy CaO ze složení žárobetonu, které se tak vrací do dvoufázového systému $Al_2O_3 – SiO_2$ a dále se přibližuje, respektive často v mnoha směrech překonává fyzikální vlastnosti vypalovaných tvarovek i žárobetonů typu LCC a ULCC, měřených jak po vysušení, tak po výpalu na požadovanou teplotu, včetně parametrů, měřených v žáru při zatížení. Vzhledem k tomu, že toto pojivo nereaguje chemicky se složkami žárobetonu, nevytváří se hydráty, které by bylo nutno při ohřevu rozložit. Voda, obsažená ve směsi, pojené vazbou sol – gel se uvolňuje při teplotě do 120°C, další ohřev takovéto vyzdívky není ohrožen destrukcí vodní parou a

probíhá mnohem rychleji přesto, že touto cestou je dosahováno velmi nízkých pórovitostí na úrovni žárobetonů LCC a ULCC. Vzhledem k tomu, že pro přípravu směsí pro monolitické vyzdívky se místo vody používá sol SiO_2, jsou uživatelé vůči této technologii zdrženliví a nenašla dosud takové praktické uplatnění, jaké by si pro svoje nesporné přednosti ve zvýšené jakosti výsledného žárobetonu zasloužila.

Autoři tohoto sdělení proto považují za vhodné, provést porovnání materiálů na bázi hydraulické a bezcemetové vazby sol – gel s hlediska dosažených fyzikálních vlastností po vysušení, výpalu a v žáru, s ohledem na deformaci při zatížení RUL, HMOR a odolnosti k náhlým teplotním změnám, pomocí DTA a GTA poukázat na přednosti pojiva sol – gel v průběhu ohřevu, na vzorcích, obsahujících SiC ověřit odolnost vůči korozi struskou z komunálního odpadu ve srovnání se vzorky žárobetonů s hydraulickou vazbou, typu LCC a ULCC.

2. Experimentální část

Záměrem této studie je experimentálně dokladovat vztah fyzikálních vlastností žárobetonů typu LCC a ULCC a to nejen po vysušení a výpalu (tento vztah je obecně známý), ale především v žáru, jako např. HMOR při 1400°C, průběh deformace v žáru bez zatížení, odolnost proti deformaci v žáru (RUL) při zatížení 0,2 MPa, odolnost proti náhlým teplotním změnám.Obdobně byly testovány vzorky, obsahující 30 – 70 % SiC s vazbou hydraulickou a silikátovou sol – gel. Byl dokumentován rozdíl v chování vzorků s hydraulickou a sol – gel vazbou v průběhu sušení a ohřevu do teploty 400°C měřením DTA.Složení vzorků viz v tabulka č. 1.

Vzorky pro hodnocení fyzikálních vlastností po vysušení a výpalu na 800 – 1500°C byly připraveny dle EN 1402 - 5,6. Vzorky pro stanovení RUL byly připraveny dle normy ČSN EN 993-8. Vzorly pro stanovení odolnosti proti náhlým teplotním změnám ohřevem na teplotu 950°C a prudkým zchlazením ve vodě dle normy DIN 51068-1. Hodnoty HMOR, průběh deformace v závislosti na teplotě a DTA měřeny ve VŠCHT Praha na přístroji modifikovaná superkantalová pec od firmy Clasic. U všech vzorků byla hodnocena statickou kelímkovou zkouškou odolnost vůči korozi struskou ze spalovny komunálního odpadu, tvar kelímků výška 80 mm, vnější průměr 50 mm, vnitrní průměr 30 mm. Po temperaci na 800°C/5h byly kelímky naplněny cca 15 g strusky. Po výpalu na 1400°C/5h následovalo hodnocení koroze a penetrace–viz obr. č. 1 a č.2. Průměrné složení strusky udává tabulka č. 2.

Tabulka č. 1 Surovinové a chemické složení vzorků

	LCC		ULCC			LCC		NCC	
Surovinové složení	**L 50**	**L 70**	**V 50**	**V 70**		**S 30**	**S 70**	**S 30S**	**S 70S**
bauxit 3 – 6 mm	-	+	-	+		-	-	-	-
kaolín 0- 3 mm	+	+	+	-		+	-	+	+
andaluzit 0 – 1,16 mm	-	+	+	+		-	-	-	-
lupek 0 – 5 mm	+	-	-	-		+	-	+	-
oxid hlinitý reaktivní	+	+	+	+		+	+	+	+
CAC 70	+	+	+	+		+	+	-	-
mikrosilika	+	+	+	+		+	+	+	+
SiC	-	-	-	-		+	+	+	+
aditiva	+	+	+	+		+	+	+	+
Chem. složení (%)									
Al_2O_3	49,2	62	56,6	72,3		31,7	23,4	29,6	19,7
SiO_2	45,1	32,8	38,8	23,2		34,3	5	38,4	9
Fe_2O_3	1	1	0,8	1,1		0,8	0,3	0,7	0,2
CaO	1,5	1,4	0,6	0,8		1,1	1,4	-	-
SiC	-	-	-	-		30	70	30	70

V první skupině vzorků typu LCC a ULCC byly připraveny vzorky jednak na bázi kaolinového ostřiva jako hlavní složky s celkovým obsahem Al2O3 50 %, další dva vzorky obsahují bauxit jako hlavní složku, celkový obsah Al_2O_3 činí 70 %. Ve druhé řadě jsou rozlišeny vzorky s 30 % SiC, další hlavní složkou je kaolinové ostřivo a se 70 % SiC, zbývající složku tvoří matrix, složení viz tabulka č.1.

Tabulka č. 2 Průměrné chemické složení strusky ze spalovny komunálního odpadu

Složení	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	z. ž.
%	54,9	14,0	4,8	1,5	18,4	2,8	1,6	1,8	0,1

3. Hodnocení naměřených výsledků

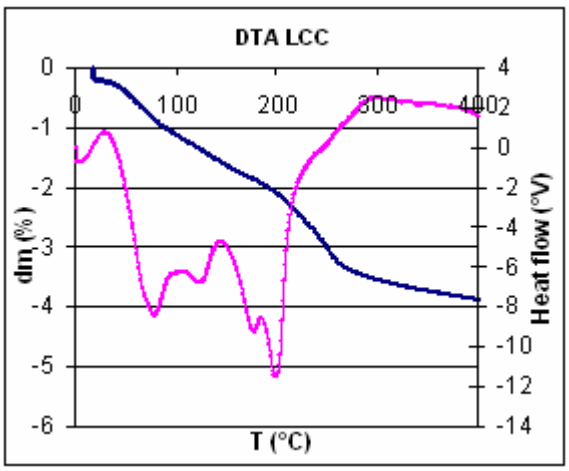
Fyzikální vlastnosti vzorků po vysušení a výpalu, hodnoty RUL , HMOR a odolnosti k náhlým teplotním změnám jsou uvedeny v tabulce č. 3.

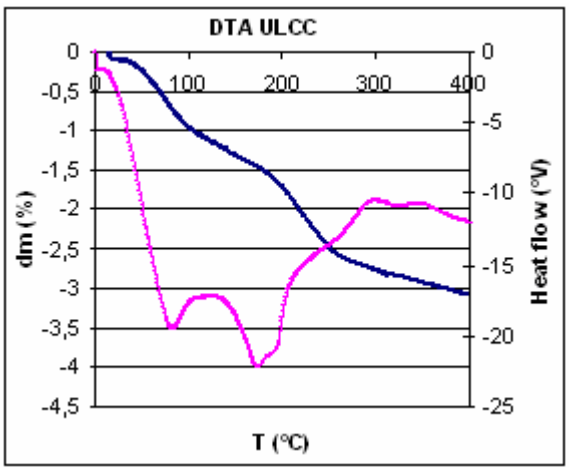
Tabulka č. 3 Fyzikální vlastnosti vzorků po vysušení a výpalu

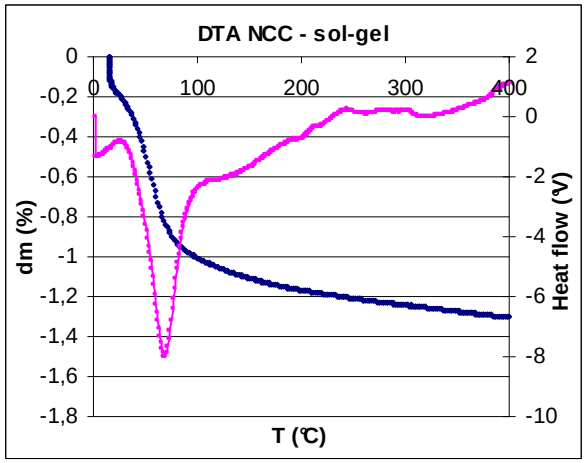
	LCC		**ULCC**			**LCC**		**NCC**	
	L 50	**L 70**	**V 50**	**V 70**		**S 30**	**S 70**	**S 30S**	**S 70S**
PZ 110℃ (%)	14,8	6,8	16,2	9,8		10,5	12,4	12,4	14,5
POH 110℃ (MPa)	3,7	9	3,6	10,8		10,4	4,5	3,5	3,5
PTL 110℃ (MPa)	71,2	117,6	37,1	128,9		123,9	103,1	53,4	49,2
LZ 800℃ (%)	-0,01	-0,17	-0,02	0,05		-0,02	-0,09	-0,1	0,05
PZ 800℃ (%)	19,1	16,5	19,9	16,6		13,9	21	14	16,7
POH 800℃ (MPa)	2,1	16,6	2,3	21,1		13,9	4,1	1,6	9,2
PTL 800℃ (MPa)	64	155,5	41,8	164,8		157,4	101,2	106,8	76,6
LZ 1500℃ (%)	0,2	0,2	0,15	0,64		0,59	-0,09	0,32	0
PZ 1500℃ (%)	15,5	14,4	18,2	13,8		10,1	17,4	12,3	12
POH 1500℃ (MPa)	15,6	8,9	17,5	8,9		12,1	20,3	9,6	16,3
PTL 1500℃ (MPa)	103,1	192,4	131,2	186,7		104,1	107,3	78,2	137,5
HMOR 1400℃ (MPa)	1,9	3,7	5,0	3,7		2,7	2,6	4,4	3,7
HMOR 1500℃ (MPa)	1,1	2,4	3,4	3,2		1,3	1,1	1,2	3,5
OTZ počet cyklů	>30	>30	>30	>30		>30	>30	>30	>30
RUL (℃)	1455	1479	1565	1592		1400	1472	1442	1494

Nebylo záměrem autorů dokladovat fyzikální vlastnosti žárobetonů typu LCC a ULCC pouze po vysušení a výpalu, tyto vlastnosti jsou obecně známé a jsou uvedeny jako doplňující dalšímu sdělení. Poznamenáváme pouze, že při vhodném složení jemné složky (matrixu) žárobetonu nedochází při kritické teplotě 800°C k poklesu pevnosti v tlaku (PTL). Hodnoty pórovitosti zdánlivé (PZ) cca 15 % jsou pro tyto výrobky standardní, jak je zřejmé z uvedených hodnot v tab. 3 je možno dosáhnout i hodnot výrazně nižších, což je výraznou předností tohoto typu žárobetonů. Samozřejmě, že extremně nízké hodnoty pórovitosti kladou vyšší nároky na proces vysoušení a ohřevu vyzdívky na pracovní teplotu.

Záměrem této studie bylo ovšem zaměřit se více na vlastnosti uvedených druhů žárobetonů v žáru.







Graf č. 1 – 3 DTA žárobetonů LCC, ULCC a NCC – sol-gel.

V grafech DTA - viz grafy č. 1,2 je zřejmá výrazná endotermní reakce v rozmezí teplot 200 – 400°C, jež souvisí s rozpadem hydrátu hlinitého AH_3 a následně hydratovaného kalciumaluminátu C_3AH_6. Rozdíl v intenzitě této endotermní reakce spočívá v množství přítomného cementu a jeho následných produktů. Je zřejmé, že změna hmotnosti, provázející rozpad uvedených hydrátů je výhodnější pro žárobetony typu ULCC a jejich chování při ohřevu, ve srovnání se žárobetony LCC. Průběh měření odolnosti proti deformaci v žáru při zatížení 0,2 MPa ukazuje nesporné přednosti žárobetonů s nižším obsahem cementu (CaO) . Naměřené hodnoty jsou nesporně výrazně příznivější pro žárobetony typu ULCC, oprávněnost směřování ku snižování obsahu cementu a tedy i CaO a přechod na materiály bezcementové je zde názorně zdokumentována.

Z výsledků testu koroze struskou ze spalovny komunálního odpadu je zřejmé, že lépe vyhověly vzorky typu LCC s vyšším obsahem cementu, především však s vyšším obsahem SiO_2, zvláště v matrixu těchto žárobetonů. U vzorků L 50 a L 70 není zaznamenána koroze , ani průnik alkálií do stěny kelímků, v případě materiálů V 50 a V 70 je zřetelná mírná koroze, rovněž bez průniku taveniny do stěny kelímku. Fyzikální vlastnosti těchto sledovaných vzorků žárobetonů zde neměly vůbec vliv, např. hodnota zdánlivé pórovitosti vzorku V 70 je po vysušení i výpalu na všechny sledované teploty vyšší, než u vzorku L 70, přesto test koroze nevyzněl jednoznačně lépe pro vzorek L 70. Protože zrnitost -složení hrubých částic - těchto žárobetonů nad 0,1 mm je prakticky totožná, hraje zde roli chemické složení matrixu, tj. částic pod 0,1 mm.

V druhé části této studie je provedeno porovnání fyzikálních vlastností žárobetonů, obsahujících SiC v množství 30 – 70 % (viz tab. č. 3, vzorky S 30 – S 70 S, s hydraulickou vazbou typu LCC a bezcementových typu NCC na bázi pojiva sol-gel, které po vysušení a výpalu poskytuje čistý SiO_2. Je zřejmé, že i u materiálů bezcementových bylo dosaženo srovnatelné pórovitosti se vzorky LCC, nižší, cca poloviční pevnosti v tlaku po vysušení, i když PTL cca 50 MPa je velmi přijatelná. Již po výpalu na 800°C pevnost v tlaku prudce stoupá až na téměř dvojnásobek původní hodnoty a je již srovnatelná s materiály LCC. Ostatní parametry jsou již vzájemně srovnatelné, stejně tak, jako po výpalu na teploty 1400 – 1500°C. Naměřené hodnoty RUL jasně svědčí ve prospěch bezcementových žárobetonů s vazbou sol-gel, obsahujících nanočástice SiO_2.

Naměřený průběh DTA vzorku na bázi vazby sol-gel(viz graf č. 3) dokladuje, že aplikací pojiva sol-gel nedochází k tvorbě hydrátů, jak je tomu v případě hydraulické vazby (viz grafy č. 1,2),přítomná voda v ovlhčené směsi je pouze volná, která uniká již v průběhu vysoušení při teplotách do 110°C. Toto je významná přednost pro aplikaci žárobetonů na bázi pojiva sol-gel, neboť v tomto případě není nutno řešit problémy, související s vysoušením a ohřevem žárobetonu na pracovní teplotu tak, jak je tomu v případě žárobetonů na bázi hydraulické vazby. Zřejmě není nutno používat organických vláken pro zvýšení permeability žárobetonu.

Výsledky testů koroze vzorků s hydraulickou vazbou a vazbou sol-gel jasně hovoří ve prospěch žárobetonů s vazbou sol-gel a to bez ohledu na obsah SiC. Žádné ze sledovaných vzorků nevykazují známky narušení stěny kelímku korozí. U vzorku S 30 S nedochází na rozdíl od vzorku S 30 s hydraulickou vazbou k průniku taveniny do stěny kelímku, vzorek S 30 je prosycen taveninou téměř v celém objemu, tavenina pronikla až na vnější stěnu kelímku. Průběh testu se vzorky se 70 % SiC je obdobný, u vzorku S 70 S dochází k částečnému průniku taveniny do stěny kelímku, bez koroze. Vzorek S 70 s hydraulickou vazbou je plně prosycen taveninou strusky až na vnější stěnu

kelímku, včetně mírného napadení korozí ve spodní části kelímku. Vysoký obsah SiC v těchto vzorcích neměl pozitivní účinek.

4. Závěr

Záměrem této studie bylo nejen prokázat významný vliv snížení obsahu cementu (a tedy i CaO) v žárobetonech na bázi hydraulické vazby, především měřením fyzikálních vlastností za vysokých teplot – viz výsledky HMOR, RUL, odolnosti proti deformaci v žáru a odolnosti k náhlým změnám teploty. Zvláštní pozornost je věnována žárobetonům na bázi pojiva sol-gel a LCC, obsahujících SiC jako hlavní složku, naměřené hodnoty vlastností především za vysoké teploty potvrzují její přednosti, ve srovnání s obdobným žárobetonem typu LCC, včetně odolnosti vůči korozi struskou ze spalovny komunálních odpadů.

5. Odkazy na literaturu

1. A novel high performance binder for refractories.
   Dr. Thomas Ebbrecht, Dr. Bernd Weyershausen, Dr. Tadeusz von Rymon Lipinski, Dr. Holger Strohm, Germany.
   UNITECR 2007
2. Monolithic Refractories – a Comprehensive Handbook.
   Banerjee S.
   World Scientific/The American Society, Singapur, 1998
3. Versatility of gel-bond castable/puMPable refractories.
   Banerjee S.
   Reffr. Appl. and News 6, 2001
4. Optimization of the Particle Size Distribution of Colloidial Silica Containing Refractory Castables.
   M. R. Ismael, R. Salomeo and V. C. Pandolfelli.
   Federal University of Sao Carlos, Brazil
5. Nové druhy samotekoucích žárobetonů.
   Kutzendorfer J.
   Výzkumná zpráva VŠCHT Praha, 2007
6. Better Refractories Trough Nanotechnology.
   Anderson M.
   Ceramic Industry, 10
7. Colloidal silica offers alternative patch materiál.
   Magneco Metrel, Addison, Illinois.