

ŽÁROBETONY SE ZVÝŠENOU ODOLNOSTÍ VŮČI ALKÁLIÍM CASTABLES WITH INCREASED ALKALI RESISTANCE

J. Fiala, J. Pešek, L. Rybák, Z. Kučera – ŽÁROHMOTY spol. s r. o
J. Hamáček, J. Kutzedörfer – VŠCHT Praha

Abstrakt

Autoři se zabývali přípravou a hodnocením vzorků žárobetonů se zvýšenou odolností vůči alkalické korozi. Byly připraveny vzorky žárobetonů s hydraulickou a chemickou vazbou. Hodnoceny byly dosažené fyzikální parametry po vysušení a výpalu na 1200°C a 1400°C s výdrží na teplotě 7 hod., dále odolnost proti teplotním změnám podle normy DIN 51 068, distribuce rozdělení velikosti pórů a s tím úzce související korozní odolnost.

Při korozních testech byla zvolena statická kelímková zkouška s korozním médiem uhličitanem draselným. U materiálů s hydraulickou vazbou byl prokázán v literatuře uváděný pozitivní vliv určitého poměru $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ v matrixu. Výsledkem práce je skupina materiálů se zvýšenou korozní odolností vůči alkáliím s možností aplikace především v cementářském průmyslu, spalovnách odpadů a energetických průmyslových i domácích zdrojích využívajících alternativní paliva či biomasu.

This paper describes development and assessment of alkalis resistance hydraulically and chemically bonded castables. Physical properties after drying and firing, thermal shock resistance, pore size distribution and corrosion resistance was tested and evaluated.

Alkali resistance of castables was measured in the laboratory with a alkali cup test, where a refractory cube cup was packed with an alkali carbonate mixture. The tests confirmed a positive influence of a certain $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ ratio in the matrix and resulted in the development of alkali resistance castables that can be used in the cement industry, incinerators and biomass burning boilers.

1. Úvod

Opotřebení žárovzdorných vyzdívek pecních agregátů je způsobeno mechanickým, termickým a především termochemickým namáháním. Termochemické zatížení vyzdívek pecí na spalování odpadů je závislé také na druhu spalovaného materiálu. Příspěvek je zaměřen na spalování biomasy obecně, což mohou být především zbytky ze zemědělské produkce, lesnictví nebo energetické plodiny I a II generace. Rozkladné produkty, které vznikají převážně v teplotním rozmezí 800 – 1100°C, tj. alkalické a další oxidy, včetně chloridů a síranů, pronikají do struktury žárovzdorného materiálu a reagují s jeho hlavními složkami Al_2O_3 a SiO_2 za vzniku nových mineralogických fází. V případě spalování biomasy se jedná především o reakce s vysokým obsahem K_2O , který je ve vysoké míře obsažen zvláště v produktech zemědělské činnosti, jako je sláma, plevy, seno, zbytky siláže a další, podobně též ve zbytcích po zpracování dřeva. Při přebytku alkálií dochází v závislosti na obsahu Al_2O_3 k tvorbě $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, leucitu - $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, kaliofilitu - $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, ortoklasu - $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ a nefelinu - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Tvorba nových fází je kromě alkalické koroze žárovzdorné vyzdívky doprovázena jejím výrazným objemovým nárůstem, což vede k podstatnému snížení odolnosti vůči změnám teploty, ke tvorbě trhlin, strukturálnímu odprýskávání, zvýšenému ataku zdiva zplodinami a nakonec k destrukci vyzdívky.

2. Experimentální část

Pro následující experimenty byly na základě dřívějších poznatků připraveny vzorky s obsahem Al_2O_3 v rozmezí 38 – 55 hmot.% na bázi vazby hydraulické, chemické sol-gel a fosfátové, přičemž všechny vzorky byly žárobetony vibrolící. Pro stanovení fyzikálních vlastností byly

připraveny vzorky o rozměru 54x64x230 mm v souladu s normou EN 1402 – 5. Pro stanovení odolnosti vůči alkalické korozi statickou kelímkovou zkouškou byl zvolen uhličitán draselný a pro testy byly připraveny kelímky o výšce 80 mm, průměr vnější 45 mm, průměr vnitřní 25 mm, které byly předem vypáleny na teplotu 800°C. Kelímky byly následně naplněny 20 g K₂CO₃ a vypalovány při teplotě 950 °C s výdrží 7 hod., rozříznuty a hodnoceny dle stupně penetrace a koroze. U všech vzorků bylo stanoveno rozdělení a velikost pórů rtuťovou porozimetrií. Stanovení odolnosti proti teplotním změnám bylo prováděno dle normy DIN 51 068.

Surovinové složení vzorků je uvedeno v tab. 1, fyzikální vlastnosti po vysušení a výpalu v tab. 2.

3. Hodnocení výsledků experimentální části.

Vzorky se navzájem liší použitým pojivem (hydraulické, chemické sol-gel a fosfátové) a surovinovým složením se zaměřením na složení matrixu. Molární poměr mezi Al₂O₃ a SiO₂ se v matrixu pohyboval v rozmezí 1:1 až 4:1.

Tab. 1: Surovinové a chemické složení -% hmot vztaženo na vyžíhaný stav

| Vzorek | LV 51 | FV 43 | SI V7 | CH 50 CS | CH 55 AP | LV 46 | LV 38 AR |
|---|-------|-------|-------|----------|----------|-------|----------|
| Lupkové kamenivo | - | - | - | - | - | - | - |
| Mullitové kamenivo | + | - | + | + | + | + | + |
| Olivín | - | + | - | - | - | - | - |
| Al ₂ O ₃ | + | + | + | - | - | + | - |
| Mikrosilika | + | + | + | + | - | + | + |
| CAC | + | + | + | - | - | + | + |
| Dispergační činidlo | + | + | + | - | - | + | + |
| Typ vazby | H | H | H | S | P | H | H |
| Al ₂ O ₃ | 51 | 43 | 49 | 50 | 55 | 46 | 38 |
| SiO ₂ | 44 | | 39 | 46 | 37 | 48 | 56 |
| Fe ₂ O ₃ | 1 | | 1 | 1 | 0,8 | 1,3 | 1,4 |
| CaO | 1,6 | | 1,4 | - | - | 1,4 | 1,7 |
| Teplota použití °C | 1600 | | 1500 | 1550 | 1500 | 1500 | 1400 |
| SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (matrix) | 0,61 | 3,66 | 2,12 | 2,01 | -* | 2,01 | -* |

* materiál neobsahuje v matrixu Al₂O₃, pouze SiO₂. H – hydraulická, S – sol-gel, P - fosfátová

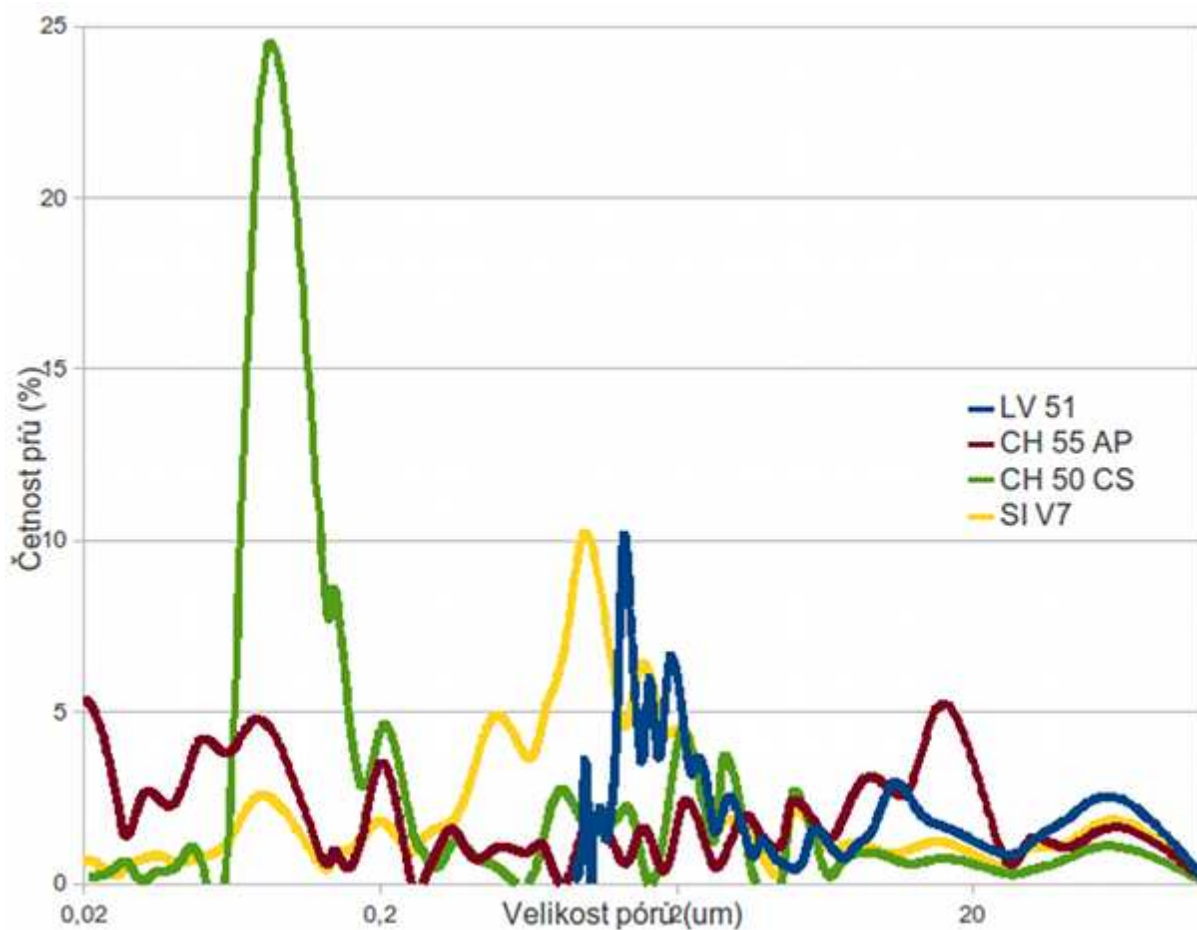
Dosažené fyzikální parametry jsou na velmi dobré úrovni. S výjimkou vzorku FV 43 nedochází po výpalu na 1200 a 1400 °C k poklesu pevnosti v tlaku. Zdánlivá pórovitost po vysušení a po výpalu na 1200 °C nepřesahuje 15 %. Velikost a rozdělení pórů je znázorněna na grafech 1, 2. Odolnost proti teplotním změnám byla stanovena dle normy DIN 51 068. Všechny materiály vydržely více jak 30 cyklů bez rozpadu zkušební tělesa.

Důležitým parametrem s ohledem na korozní odolnost je struktura materiálu, především průměrná velikost a rozdělení velikosti pórů. U vzorku LV 51 je vidět pokles četnosti pórů pod 1 μm, což jistě také může souviset s nízkou korozní odolností – viz obr. 1. Dále můžeme pozorovat úzké rozmezí rozdělení velikosti pórů u vzorku CH 50 CS. Jedná se o materiál s vazbou sol-gel, můžeme tedy předpokládat, že gel SiO₂ vyplní větší póry a vytvoří po vysušení a výpalu jemnou strukturu pórů o převažující velikosti cca 0,12 μm. U vzorku CH V 55 AP je na rozdíl od vzorku s vazbou sol-gel rozdělení velikosti pórů rovnoměrně rozloženo do širšího intervalu (0,03 – 20 μm).

Fosfátová vazba neměla podstatný vliv na rozdělení velikosti pórů. LV 46 a LV 38 AR a SI V 7 jsou si s hlediska rozložení velikosti pórů podobné. Maxima dosahují v oblasti 1, 0,2 a 0,01 μm . Velikost pórů je ovlivněna složením matrixu těchto vzorků.

Tab. 2: fyzikální vlastnosti vzorků.

| Vzorek | Parametr | LV 51 | FV 43 | SI V7 | CH 50 CS | CH 55 AP | LV 46 | L V 38 AR |
|--------|-------------------------------|-------|-------|-------|----------|----------|-------|-----------|
| 110°C | OH (g/cm^3) | 2,55 | 2,60 | 2,40 | 2,50 | 2,45 | 2,35 | 2,32 |
| | PZ (%) | 9,4 | 10,7 | 10,0 | 13 | 12 | 8 | 11 |
| | PTL (MPa) | 95 | 59,2 | 100 | 50 | 80 | 90 | 80 |
| 1200°C | LZ (%) | -0,1 | 0,2 | 0,0 | 0,4 | -0,3 | -0,1 | -0,3 |
| | OH (g/cm^3) | 2,45 | 2,53 | 2,38 | 2,50 | 2,56 | 2,29 | 2,29 |
| | PZ (%) | 15,0 | 15,6 | 12,0 | 15 | 15,0 | 13 | 14 |
| 1400°C | PTL (MPa) | 120 | 34,6 | 150 | 75 | 80 | 120 | 80 |
| | LZ (%) | 0,0 | -0,3 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,3 | 0,2 |
| | OH (g/cm^3) | 2,50 | 2,61 | 2,37 | 2,50 | 2,40 | 2,31 | 2,28 |
| OPZT | PZ (%) | 15,0 | 15,0 | 10,0 | 13 | 15 | 13 | 14 |
| | PTL (MPa) | 110 | 82,3 | 140 | 82 | 90 | 150 | 100 |
| | (cyklů) | > 30 | > 30 | > 30 | > 30 | > 30 | > 30 | > 30 |



Graf. 1: Distribuce rozdělení velikosti pórů v závislosti na poloměru pórů.

Výsledky testů alkalické koroze jsou uvedeny na obr. 1, 2 - 7

U vzorku LV 51 došlo k destrukci materiálu vlivem expanzních produktů. S tím souvisí nízký obsah SiO_2 respektive molární poměr $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0,61) v matrixu. U vzorku FV 43 na bázi olivínu došlo k penetraci cca 1 mm do struktury materiálu. U vzorku SI V 7 s obsahem SiC tavenina uhlíkatu draselného reagovala s povrchem vyzdívky do hloubky 1 mm. Stěp ostatních vzorků se choval vůči tavenině K_2CO_3 zcela netečně a jsou vidět ostrá rozhraní.



Obr. 1: LV 51



Obr. 2: FV 43



Obr. 3: SI V 7



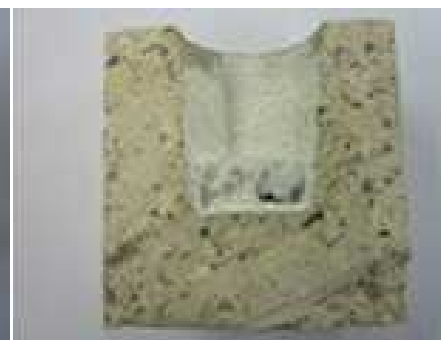
Obr. 4 : CH 50 CS



Obr. 5: CH 55 AP



Obr. 6: LV 46



Obr. 7: LV 38 AR

4. Závěr

Z uvedených dat o složení vzorků a snímků penetrace a koroze taveniny do stěpu kelímků je zřejmé, že vynikajících výsledků je dosaženo u vzorků s vyšším podílem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, příp. vzorků, které vůbec neobsahovaly SiO_2 v matrixu – viz obr. 5 – 7. Podobně pojivo sol-gel, které svými nano-částicemi SiO_2 vhodně zaplňuje větší póry a snižuje průměrnou velikost pórů, což má samozřejmě významný vliv na penetraci taveniny a následně korozi materiálu. Vzorek s fosfátovým pojivem dosáhl rovněž vynikajících výsledků, přesto, že rozdělení velikosti pórů v tomto případě není ideální. Pojivo se chová jako nesmáčivé taveninou K_2CO_3 . Těchto výsledků bylo dosaženo bez ohledu na složení hlavní složky žárabetonů.

5. Literatura

1. Application Concepts of Shaped and Unshaped Refractories for SUB Compact Biomass Combustion Plants.
W. Klinger. UNITECR 2007.
2. Alkali attack on cement plant refractories, an alternative perspective.
Michael Walton. RefMet, Melbourn.
3. Castable and Gunning Composition With Improved Resistance to Build-Up and Alkali Infiltration.
Mark C. Langenohl a kol. Patent USA č. 5, 753.575 z r. 1998.
4. Corrosion of Refractory Concrete Monolithics on the Basis of Al₂O₃-SiO₂ and Al₂O₃-SiO₂-SiC in the Proces of Municipal Waste Incineration.
P. Vadász a kol., Technická universita, Košice.
5. Development of Castable for Application in Wood Waste Incinerator.
Isabela Majchrowicz a kol. Gliwice, Poland.
6. Development of Advanced Castables for Waste Melting Furnace .
H. Tsuda. a kol. Aachen, 2009.
7. Bindungssysteme für SiC-haltige Feuerbetone.
Tomšů, Ulbricht. Keramische Zeitschrift, 3, 2006.
8. CFB Refractory Improvements for Biomass Co-Firing.
Andreas W. Rau. USA, 2009.