

Hutní keramika HK

15. ročník konference žárovzdorných a tepelně izolačních materiálů

SBORNÍK KONFERENCE

19. - 20. listopadu 2026

Hotel Energetic, Rožnov pod Radhoštěm,
Česká republika, EU

Tanger

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

MMV

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

Hutní keramika HK

INTOCAST

intocast.com

GREENOMETER

greenometer.com

SAND TEAM

sandteam.cz

Promat

www.promatpraha.cz

TANGER spol. s r.o.

VŠB - TU OSTRAVA, FMT

MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o.

SBORNÍK PŘEDNÁŠEK

Hutní keramika HK

15. ročník konference žárovzdorných a tepelně izolačních materiálů

19. - 20. listopadu 2026

Hotel ENERGETIC, Rožnov pod Radhoštěm, Česká republika

© 2026 TANGER spol. s r.o.

ISBN 978-80-88365-35-8

HUTNÍ KERAMIKA 2026 **Sborník konference**

Kolektiv autorů

19. - 20. 11. 2026 Rožnov pod Radhoštěm, Česká republika

Vydal: TANGER, spol. s r.o., Keltičkova 62, 710 00 Ostrava, Česká republika

Vydání: první, 2026

Tisk: Moravapress s.r.o., Cihelní 3356/72, 702 00 Ostrava, Česká republika

Počet stran: 53

OBSAH **2026**

COMPARISON OF MATERIAL PROPERTIES AND THERMAL CYCLING BEHAVIOR OF SILICA, FIRECLAY AND HIGH-ALUMINA REFRACTORIES FOR HIGH-TEMPERATURE THERMAL ENERGY STORAGE (HT-TES) 4
PABST Willi, GREGOROVÁ Eva, KOTRBOVÁ Lucie, UHLÍŘOVÁ Tereza

THE EFFECT OF MICROWAVE DRYING AND HEATING ON THE PROPERTIES OF CASTABLE 5
MAJCHROWICZ Izabela

INFLUENCE OF HIGH-TEMPERATURE PHASE TRANSFORMATIONS ON THE ELASTIC PROPERTIES OF CORUNDUM CASTABLES 11
DUDEK Karolina[1], PODWÓRNY Jacek[1], KRAUSE Olaf[2]

NOVÉ POŽADAVKY NA MATERIÁLY IZOLAČNÍCH VYZDÍVEK PECNÍCH AGREGÁTŮ. 12
Michal PŘIBYL, Petr ŠKARABELA, Petr ŠÍMA

MECHANOCHEMICKY AKTIVOVANÉ RECYKLÁTY PŘI FORMOVÁNÍ MATRICE A OXIDICKÉ SÍTĚ V SOL–GEL VÁZANÝCH ŽÁROBETONECH 17
PRIESOL Ivan, LAPENKO Oleksii

LESSONS FROM FAILURE ANALYSES IN CHALLENGING REFRACTORY APPLICATION ENVIRONMENTS 25
MARTH Timothy, GOSKI Dana, LOIACONA Dominic

PRAKTICKÉ ASPEKTY POUŽÍVÁNÍ ŽÁROBETONŮ S CHEMICKOU VAZBOU 25
HENEK Michal[1], JANÍKOVÁ Barbora[1], BŘICHÁČEK Pavel[1]

PLAZMOVĚ STŘÍKANÉ OCHRANNÉ KERAMICKÉ VRSTVY PRO SKLÁŘSKÉ A HUTNÍ APLIKACE 26
TESAŘ Tomáš, JANATA Marek, KUTÍLEK Zdeněk, NEUFUSS Karel, MUŠÁLEK Radek

GLOBÁLNE PÔSOBENIE, VÝSKUM A DIGITÁLNE RIEŠENIA INTOCAST PRE MODERNÚ METALURGIU 31
KUCHÁR Tomáš

VYUŽITÍ ŽÁROVZDORNÝCH MATERIÁLŮ PŘI VYSOKOPOTENCIÁLNÍ AKUMULACI TEPLA 32
JANČAR Dalibor[1], VLČEK Jozef[1], RACLAVSKÝ Milan[2], NIKEL Radek[3], VIŠEK Jindřich[4], CHRENKO Marek[4]

RECYKLACE V POSUZOVÁNÍ ŽIVOTNÍHO CYKLU ŽÁROVZDORNÝCH MATERIÁLŮ: PŘEHLED PŘÍSTUPŮ K ALOKACI A VYČÍSLENÍ PŘÍNOSŮ 41
ZLÁMAL Jiří[1], KERŠNEROVÁ Lucie[2], KERŠNER Štěpán[2], KREJSTA Tomáš[2]

VLASTNOSTI OCELÁRENSKÝCH STRUSEK VE VZTAHU K JEJICH MATERIÁLOVÉMU VYUŽITÍ 42
MAIEROVÁ Petra, VLČEK Jozef, TOPINKOVÁ Michaela

VÝZKUM KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ PRO VYSOKOTEPLOTNÍ AKUMULACI TEPELNÉ ENERGIE 47
MACHŮ Mario[1], VELIČKA Marek[1], BURDA Jiří[1], TOPINKOVÁ Michaela[1], TRUPL Jan[1], MOORTHI Dharma Rooban[1], ARASAPPAN Yesudass[1]

COMPARISON OF MATERIAL PROPERTIES AND THERMAL CYCLING BEHAVIOR OF SILICA, FIRECLAY AND HIGH-ALUMINA REFRACTORIES FOR HIGH-TEMPERATURE THERMAL ENERGY STORAGE (HT-TES)

PABST Willi, GREGOROVÁ Eva, KOTRBOVÁ Lucie, UHLÍŘOVÁ Tereza

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, Česká republika

Abstract

High-temperature thermal energy storage (HT-TES) is a timely topic because it gives a chance to smoothen the fluctuations between peaks of production and consumption of electrical energy from eco-friendly sources (mainly solar and wind energy). Only HT-TES significantly above 1000 °C enables the re-transformation of accumulated thermal energy back into electrical energy (via gas turbines) but it is clear that this requires refractories that are suitable from the viewpoint of mechanical, thermal and thermomechanical properties and are able to operate in thermal cycling mode. This implies high specific and volumetric heat capacity, not too low thermal conductivity, satisfactory mechanical properties at high temperatures (e.g. good creep resistance) and excellent long-term thermal cycling performance. In the present contribution we compare silica refractories, fireclay refractories and high-alumina refractories from the viewpoint of density, specific heat, thermal conductivity and elastic properties both at room temperature and at high temperature. Based on the properties of the constituent phases, including the glass phase and porosity, the effective properties (including more complex parameters, such as volumetric heat capacity, thermal diffusivity and thermal shock parameters) are compared. It is shown how experimental techniques such as the laser flash technique and the impulse excitation technique can be used to determine not only the temperature dependence of thermal diffusivity and elastic properties, respectively, but also the thermal cycling behavior of the refractories. Advantages and disadvantages of the different types of refractories (silica, fireclay, high-alumina) for HT-TES applications are discussed.

Keywords: High-temperature thermal energy storage (HT-TES), Silica refractories, Fireclay refractories, High-alumina refractories, Effective properties, Thermal cycling behavior

ACKNOWLEDGEMENT

This contribution has been funded by a grant from the Johannes Amos Comenius Programme via the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (CZ.02.01.01/00/22_008/0004631, Materials and technologies for sustainable development).

THE EFFECT OF MICROWAVE DRYING AND HEATING ON THE PROPERTIES OF CASTABLE

MAJCHROWICZ Izabela

Łukasiewicz Research Network – Institute of Ceramics and Building Materials, Kraków, Poland, EU, izabela.majchrowicz@icimb.lukasiewicz.gov.pl

Abstract

A study was conducted on the effect of microwave heating on the phase composition and properties of the matrix of low-cement castable. Drying and heating were carried out using microwaves of different power levels. The investigations were performed on specimens containing, as binding components, two types of high-alumina cements with an Al_2O_3 content of approximately 70%, as well as alumina and silica fume.

The compressive strength and the type and quantity of hydrates present in specimens conventionally and microwave-heated to 300°C were determined. The crystalline structure of calcium aluminate hydrates was analyzed using scanning electron microscopy (SEM).

The results demonstrated that the application of microwave heating during the drying and heating of castables affects the phase composition of their matrix. This effect proved beneficial, leading to an increase in compressive strength. Furthermore, the use of microwave heating enables a significant reduction in the time required for drying and heat treatment of castables.

Keywords: Low-cement castable, microwave heating, compressive strength, phase composition

1. INTRODUCTION

Microwaves are electromagnetic waves with wavelengths ranging from 1 to 100 cm. They are used in communication systems (mobile telephony, radio and television), radar systems, satellite systems, radio astronomy and spectrometry for investigating the structures of atoms and molecules [1].

In the ceramics industry, microwaves are mainly used for drying and heat treatment of semi-finished products. Microwave heating of ceramic materials is based on the conversion of energy from a rapidly alternating electromagnetic field into heat within the material itself. The amount of heat generated depends, among other factors, on the dielectric loss factor $\varepsilon_r \tan \delta$ (where ε_r is the relative dielectric permittivity and $\tan \delta$ is the dielectric loss coefficient) [2].

The use of microwaves for drying offers numerous advantages. Such drying is characterised by a very rapid heating rate resulting from the elimination of thermal resistance occurring during heat transfer from the source to the material in conventional convective heating. A further advantage of microwave heating is the elimination of conventional heat sources. Microwave and convective drying also differ in terms of temperature distribution within the material. In convective drying, the highest temperature occurs at the outer surface of the material, leading to faster drying of the external layers and hindering moisture removal from the interior. During microwave drying, the material is heated simultaneously throughout its entire volume, which accelerates the drying process. However, in multiphase materials where individual phases exhibit different dielectric losses, heating becomes selective in nature. This phenomenon can be utilised whenever specific regions of a material are required to be heated preferentially while limiting heating in other areas [2].

Other advantages of microwave drying include:

- reduction of drying defects by up to 30%;

- low specific energy consumption, approximately 30% lower than that of conventional drying.

At the Refractory Materials Centre of Łukasiewicz Research Network – ICiMB, a series of studies was conducted to investigate the drying behaviour of various refractory materials. The results confirmed that the application of microwaves significantly reduces both drying time and energy consumption [3].

The aim of the present work was to determine the influence of microwave drying and heating on the compressive strength and phase composition of a refractory castable matrix.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

The influence of microwave heating on the compressive strength and phase composition of a castable matrix was investigated using matrix specimens representative of a typical low-cement refractory castable containing 5% cement. The specimens consisted of 33% high-alumina cement I (P1 specimens) or 33% high-alumina cement II (P2 specimens), together with 33% alumina and 33% microsilica.

The two high-alumina cements used for specimen preparation contained predominantly CA phase and substantially smaller quantities of CA_2, the latter being comparable in both cement types. A significant difference was observed in the presence of α-Al_2O_3 in cement I and $C_{12}A_7$ in cement II.

The chemical composition of the raw materials used is presented in **Table 1**.

Tab. 1 Chemical composition of raw materials used in preparing matrix specimens

Component	Al_2O_3 [%]	SiO_2 [%]	CaO [%]	Fe_2O_3 [%]
Cement I	70.0	0.5	29.0	0.2
Cement II	71.0	0.4	28.0	–
Alumina	99.5	0.02	–	0.02
Microsilica	0.85	94.7	0.36	2.0

The castable matrix specimens were prepared by dry mixing the raw materials followed by the addition of water. The water content amounted to 20% (w/c = 0.61). Cylindrical specimens of h = Ø = 50 mm were formed by tamping and subsequently cured in a climatic chamber at 20°C and 95% relative humidity for 48 hours.

After curing, the specimens were divided into two groups. One group was heated conventionally in a laboratory drying oven with forced-air circulation at 100°C for 8 hours and subsequently in a laboratory electric furnace at 200 and 300°C with a two-hour holding period at the maximum temperature. The second group was heated by microwaves to the same temperatures under identical atmospheric conditions, with heating terminated immediately upon reaching the required specimen temperature.

Microwave heating was carried out in a PG 99 laboratory microwave dryer, and specimen temperatures were measured using a Optris CT laser pyrometer. Microwave generator power was adjusted according to the target temperature. Three specimens were tested at each temperature level. The time required to reach 100 and 200°C was 50 minutes, whereas heating to 300°C required 1 hour and 40 minutes.

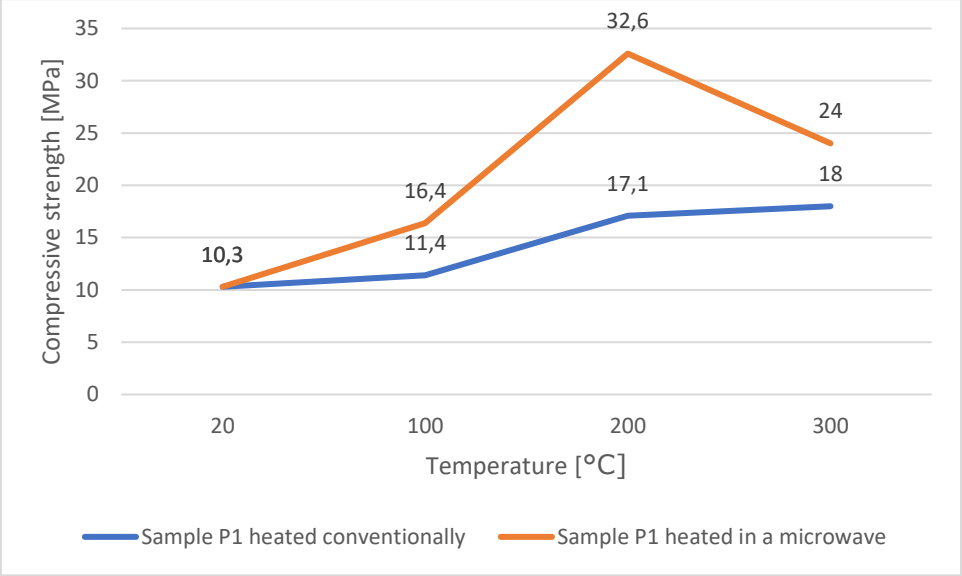
Compressive strength was subsequently determined for specimens after two days of curing and after conventional and microwave heating in accordance with PN-EN 993-5:2019-01.

In addition, calcium aluminate hydrates were identified by X-ray diffraction and quantified using a graphical method based on differential thermal analysis and thermogravimetry (DTA/TG). The sample mass was 700 mg.

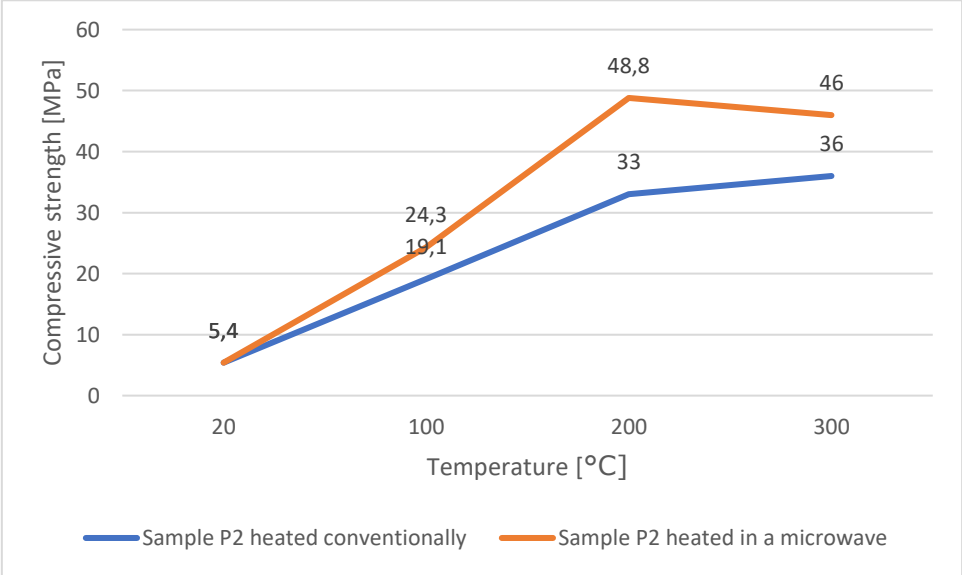
The crystalline morphology of calcium aluminate hydrates present in conventionally and microwave-heated specimens at 100 and 200°C was examined using a Tescan Mira III scanning electron microscope at magnifications of 5,400× and 10,000×.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 presents the compressive strength results obtained for the investigated matrix specimens, while **Figure 2** shows the results of the differential thermal analysis. Microscopic images of hydrates present in conventionally and microwave-heated specimens at 100 and 200°C are shown in **Figures 3 and 4**.



a)



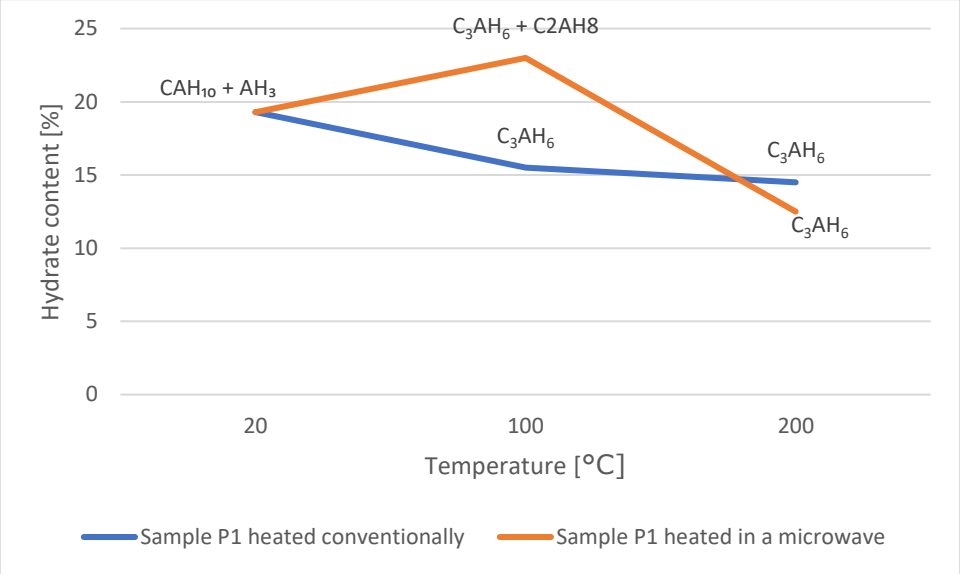
b)

Fig. 1 Compressive strength of matrix specimens: a) P1, b) P2

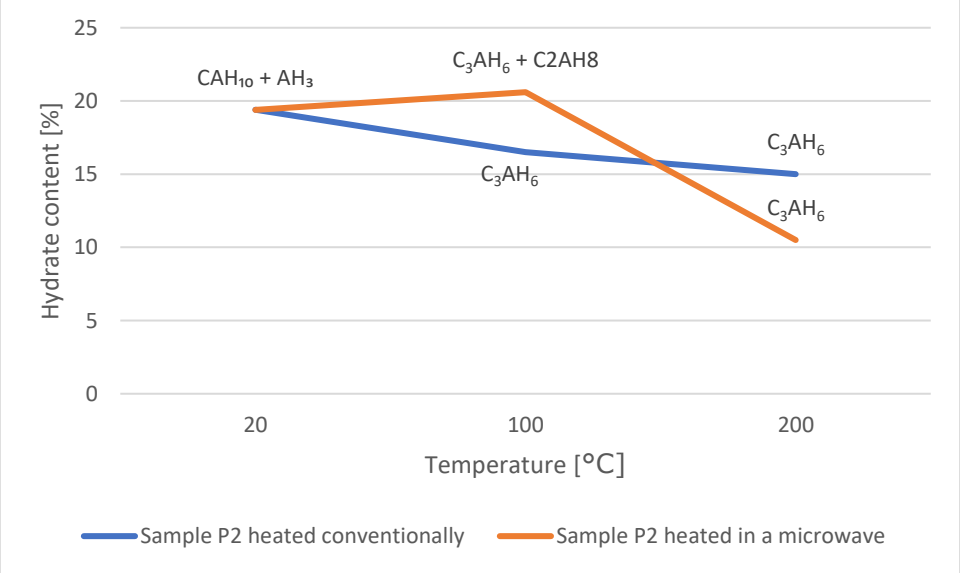
Analysis of the above results indicates that the heating method had a significant influence on compressive strength. In particular, microwave-heated specimens exhibited higher compressive strength than conventionally heated specimens.

Furthermore, microwave-heated specimens at 200°C exhibited approximately twice the compressive strength of specimens heated to 100°C. Such differences were not observed for conventionally heated specimens.

Whereas compressive strength of conventionally heated specimens increased steadily with increasing temperature, microwave-heated specimens exhibited a decline in strength after heating at 300°C following an earlier increase. Although this reduction was relatively small for P2 specimens and may be attributed to statistical variability, the decrease was significant in the P1 series.



a)



b)

Fig. 2 Type and quantity of hydrates present in matrix specimens

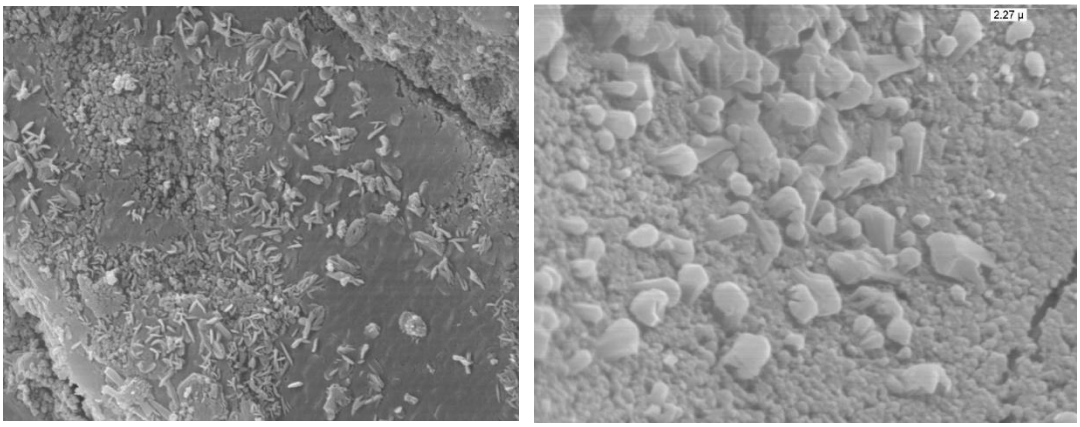
Differential thermal analysis showed that the cements present in both P1 and P2 specimens hydrated to form metastable CAH_{10} and AH_3 phases.

Conventional heating to 100°C caused conversion of these hydrates into the stable phase C_3AH_6. In contrast, microwave heating to the same temperature resulted in the presence of both C_3AH_6 and C_2AH_8.

Further heating to 200°C led to the presence of C_3AH_6 only in microwave-heated specimens, the amount of which was consistently lower than in conventionally heated specimens. No calcium aluminate hydrates were detected in specimens heated to 300°C irrespective of the heating method.

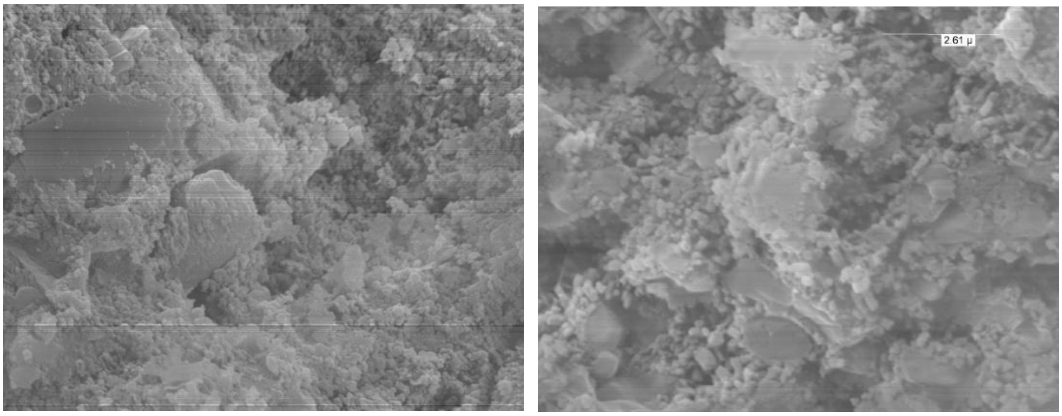
The presence of C_2AH_8 in microwave-heated specimens at 100°C may explain their higher compressive strength compared with conventionally heated specimens. This is related to the complete structural transformation of hydrates into C_3AH_6 in conventionally heated specimens, a process associated with a decrease in mechanical strength.

Figures 3 and 4 present SEM micrographs of P2 specimens heated conventionally and by microwaves at 100 and 200°C. The images confirmed the presence of hydrates identified by differential thermal analysis.



a) b)

Fig 3 SEM micrographs of specimens heated to 100°C: (a) conventional heating, 5,400× magnification; (b) microwave heating, 10,000× magnification.



a) b)

Fig. 4 SEM micrographs of specimens heated to 200°C: (a) conventional heating, 5,400× magnification; (b) microwave heating, 10,000× magnification.

In **Figure 3a**, corresponding to the specimen heated conventionally at 100°C, clusters of polyhedral, isometric C_3AH_6 crystals can be observed. In contrast, the microwave-heated specimen at the same temperature exhibited both polyhedral C_3AH_6 crystals and hexagonal C_2AH_8 crystals.

For specimens heated to 200°C (**Figure 4**), only isometric C_3AH_6 crystals were observed regardless of the heating method.

SEM images of P1 specimens were similar to those obtained for P2 specimens.

4. CONCLUSIONS

1. The influence of microwave heating on the phase composition of a low-cement refractory castable matrix was investigated. The study was performed on specimens containing two types of high-alumina cement (~70% Al_2O_3), alumina and microsilica. Compressive strength, as well as the type and quantity of hydrates present in specimens heated conventionally and by microwaves up to 300°C, were determined. The crystalline morphology of calcium aluminate hydrates was also examined using scanning electron microscopy.
2. The presence of hexagonal C_2AH_8 in specimens heated by microwaves to 100°C may be explained by incomplete heating of the entire specimen volume to this temperature, resulting in incomplete conversion of metastable hydrates into stable C_3AH_6. This phenomenon may be related to selective microwave heating. It is likely that a greater proportion of microwave energy was absorbed by moisture than by C_2AH_8. However, a more probable explanation is the shorter heating time associated with microwave treatment. Under microwave drying conditions, C_2AH_8 did not have sufficient time to transform into C_3AH_6. The presence of C_2AH_8 may also have contributed to the higher compressive strength of microwave-heated specimens.
3. The greater difference in C_3AH_6 content between microwave-heated specimens at 100 and 200°C and conventionally heated specimens at the same temperatures provides evidence of the so-called “microwave effect” [4]. This effect consists of a faster decomposition of this hydrate in microwave-heated specimens than in conventionally heated specimens.
4. The use of microwaves for drying and heat treatment of refractory castables affects the phase composition of their matrix. This influence is beneficial in terms of increasing matrix compressive strength. Furthermore, microwave heating significantly reduces both drying and heat-treatment times for refractory castables.

REFERENCES

[1] DOBROWOLSKI Janusz A. *Mikrofale*, WPW, Warszawa, 1991.

[2] GOZDECKI Tomasz, HERING Mieczyslaw, ŁOBODZIŃSKI Wojciech. *Elekroniczne urządzenia grzejne*, WSiP, Warszawa, 1979.

[3] MAJCHROWICZ Izabela. *Ceramika – Materiały Ogniotrwałe.* 2001. no. 1, pp. 21-26.

[4] CLARK David E., SUTTON Willard H., LEWIS David A.: Microwaves: Theory and Application in Materials Processing IV. *Ceramic Transactions*. The American Ceramic Society (Columbus, OH) 1997. vol. 80, pp. 143-151.

INFLUENCE OF HIGH-TEMPERATURE PHASE TRANSFORMATIONS ON THE ELASTIC PROPERTIES OF CORUNDUM CASTABLES

DUDEK Karolina[1], PODWÓRNY Jacek[1], KRAUSE Olaf[2]

[1]*Łukasiewicz - Institute of Ceramics and Building Materials, Poland*

[2]*Hochschule Koblenz, Höhr-Grenzhausen, Germany*

Abstract

This study aimed to identify chemical reactions and phase transformations occurring during the heating of alumina castables and correlate them with temperature-dependent elastic properties. Understanding these relationships is essential for predicting material behaviour across the temperature gradient of refractory linings.

The evolution of secondary calcium aluminates was investigated to establish the sequence of phase formation and decomposition. The results revealed a decrease in β-Al_2O_3 content starting at approximately 860°C. Mayenite ($C_{12}A_7$) formed between 800 and 950°C, while krotite (CA) was present between 840 and 1300°C, reaching its maximum content at approximately 1020°C. Grossite (CA_2) formation began at 1040°C, followed by a decrease above 1250°C. Hibonite (CA_6) started forming at approximately 1060°C, with a marked increase above 1380°C.

Young's modulus and internal friction (damping) were measured during heating-cooling cycles and correlated with the phase transformations. The castables showed an elastic response up to approximately 1200°C.

Keywords: Phase transformations, elastic properties, corundum castables

NOVÉ POŽADAVKY NA MATERIÁLY IZOLAČNÍCH VYZDÍVEK PECNÍCH AGREGÁTŮ.

Michal PŘIBYL, Petr ŠKARABELA, Petr ŠÍMA

Promat s.r.o., Praha, Česká republika

Abstrakt

Pevně věřím, že portfolio našich vysokoteplotních izolačních materiálů je po letech působení v našem žárovzdorném prostoru všeobecně známé. Nicméně, jako poskytovatelé konkrétních řešení jsme se vždy zabývali především návrhy široké škály izolačních nebo přinejmenším izolovaných vyzdívek. Naší snahou bylo dle možností navrhovat vyzdívky především z lehčených materiálů, typicky vláknitých, nebo je alespoň efektivně a vhodně izolovat v případech, kdy přítomnost tavenin nebo jiného agresivního prostředí vyžaduje použití kontaktních hutných žárovzdorných materiálů.

Na předchozích konferencích jsme referovali převážně o aplikacích vysokoteplotních izolací v primárních hutních agregátech (licích pánví, mezipánvích, železových žlabech, pojízdných mísičích a elektrických obloukových pecích: EOP). Stranou nezůstaly ani související podpůrné technologie, především pánvové a mezipánvové ohřevy. Důvodem byla pochopitelně postupující transformace ocelářské výroby ve smyslu nejnovějších trendů dekarbonizace známých jako udržitelná ocel, zodpovědná ocel, zelená ocel apod.)[2]. Tyto trendy pochopitelně vyžadují nové koncepty žárovzdorných vyzdívek, které musí navíc kromě klasických požadavků na efektivní izolaci v co nejmenších hmotnostech a tloušťkách vyhovět současně i nárokům na růst jejich životností. Stranou nesmějí pochopitelně zůstat i další „udržitelná“ hlediska, jako je postupné snižování uhlíkové stopy při jejich výrobě, větší zapojení recyklace apod. Očekává se tedy, že současné vyzdívky pomohou snížit energetickou náročnost a emise v těžkém průmyslu, úspěšně odolají novým technologiím ohřevu a zpracování a současně budou sami udržitelné.

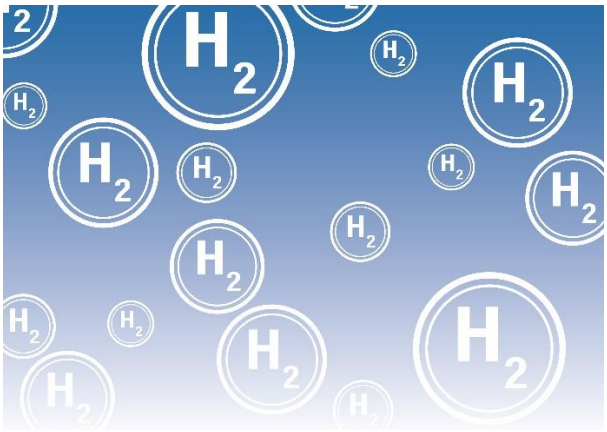
1. KOMPLETNÍ PORTFOLIO VYSOKOTEPLOTNÍCH IZOLAČNÍCH MATERIÁLŮ

V roce 2023 po akvizici firmy SKAMOL došlo k významnému obohacení našeho produktového portfolia, což značně rozšířilo škálu poskytovaných řešení. Bez uvádění dalších podrobností pouze shrnuji, že k dispozici máme tyto hlavní skupiny materiálů:

- kalcium silikátové materiály (Calcium silicate boards and shapes, **CS/CAS)**
- vermikulitové materiály (vermiculite boards and shapes, **MICA)**
- Izolační cihly na bázi diatomitu (Moler bricks, **IFBs´**)
- mikroporézní materiály (Microporous boards and shapes, **MICROPOROUS**)
- vláknité izolační materiály (Fibre materials and systems, **AES, ASW, PCW**)
- klasické izolační cihly ASTM 23-34 (Insulation Refractory Bricks, **IRFBs´**).

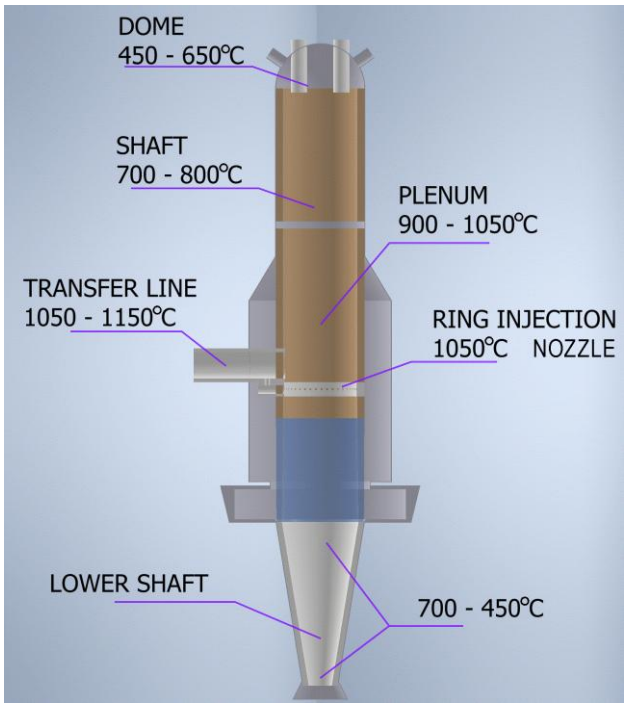
2. NOVÉ POŽADAVKY NA HUTNÉ ŽÁROVZDORNÉ I VYSOKOTEPLOTNÍ IZOLAČNÍ MATERIÁLY

Jak již bylo naznačeno v úvodu, s postupující transformací těžkého průmyslu jsou kladeny i vyšší požadavky na materiálové vlastnosti žárovzdorných materiálů, včetně těch izolačních. U posledně jmenovaných lze konstatovat, že nízká tepelná vodivost v kombinaci s odpovídajícími mechanickými vlastnostmi již aktuálně nestačí a v souvislosti s novými pecními technologiemi sílí zejména dotazy na odolnost těchto materiálů vůči působení plynného vodíku. Je to pochopitelně z toho důvodu, že vodík je hlavním hybatelem dekarbonizace a jeho podíl v atmosférách průmyslových pecích a agregátech postupně roste. Jak známo, vodík v pecních technologiích plní 2 hlavní funkce: paliva a redukčního činidla.



Obr. 1 Po století páry přichází století vodíku

V naší minulé přednášce,)[1] (Hutní Keramika 2024), byla široce diskutována problematika vyzdívek DRI/HBI reaktorů. U těchto agregátů, které mají postupně nahradit vysoké pece (BF) a koksárenské baterie (COB), je vodík použit právě ve funkci redukčního činidla. Na **obr. 2** je vidět rozdělení reaktoru na jednotlivá pásma. Vsázkou jsou rudné suroviny, typicky hematit/krevel (Fe_2O_3), magnetit (Fe_3O_4) nebo wüstit (FeO) v podobě pelet. Z vrchu založené kovonosné pelety gravitačně propadají profilem reaktoru a v redukčním prostředí postupně reagují s horkými reakčními plyny, které jsou přiváděny v pásmu trysek. Tyto plynné směsi mohou mít obecně různá složení, opět dle místních podmínek a typu projektu, aktuálně je však nejběžnější směs H_2, CO, CO_2 a vodní páry. Pro vlastní reakci je pochopitelně zásadní dvojice H_2 + CO, která redukuje rudné pelety na železné (DRI), které mohou být ještě za tepla briketovány do větších kusů (HBI). Tolik tedy krátký prolog z minulé přednášky. Ta byla zaměřena především na provozní podmínky a tepelné bilance vyzdívek reaktoru. Aktuálně bych rád pohovořil o tom, co minule příliš komentováno nebylo, totiž kritéria výběru žárovzdorných materiálů, včetně těch tepelně izolačních, pro jednotlivé zóny reaktoru (**Obr. 2**).



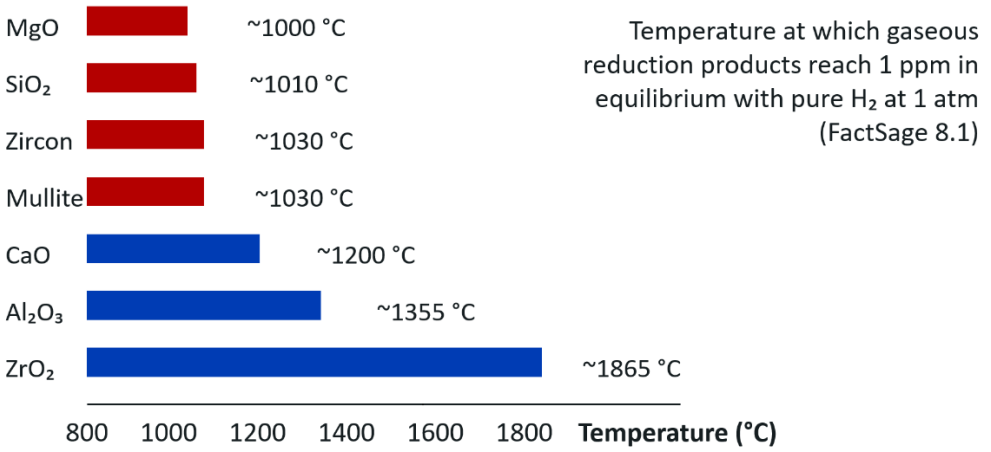
Obr. 2 Rozdělení pásem šachtových DRI reaktorů.

V minulé přednášce byly zmíněny šamotové materiály (horní část reaktoru: „shaft“), andalusitové či mullitové materiály (reakční zóny), případně mullit-korund pro nejexponovanější pásmo trysek (vletové tvarovky).

Základním kritériem výběru těchto materiálů pro jednotlivá pásma byla právě odolnost vůči plynnému vodíku. Jak je zřejmé z níže uvedených rovnic, plynný vodík reaguje za určitých podmínek se všemi hlavními žárovzdornými oxidy)[3]:

$$SiO_{2(s)} + H_{2(g)} \rightarrow SiO_{(g)} + H_2O_{(g)}$$
$$Al_2O_{3(s)} + 3\ H_{2(g)} \rightarrow 2\ Al_{(g)} + 3\ H_2O_{(g)}$$
$$MgO_{(s)} + H_{2(g)} \rightarrow Mg_{(g)} + H_2O_{(g)}$$
$$CaO_{(s)} + H_{2(g)} \rightarrow Ca_{(g)} + H_2O_{(g)}$$
$$ZrO_{2(s)} + H_{2(g)} \rightarrow ZrO_{(g)} + H_2O_{(g)}$$

Podstatným rozdílem mezi nimi jsou nicméně reakční teploty, kdy k uvedeným reakcím dochází (obr. 3).



Obr. 3 Odolnost vybraných mineralogických fází žárovzdorných materiálů vůči redukci plynným H_2.

Při bližším prostudování uvedeného přehledu je pak zřejmá logika výše uvedeného výběru jednotlivých žárovzdorných materiálů pro jednotlivé zóny DRI/HBI reaktorů.

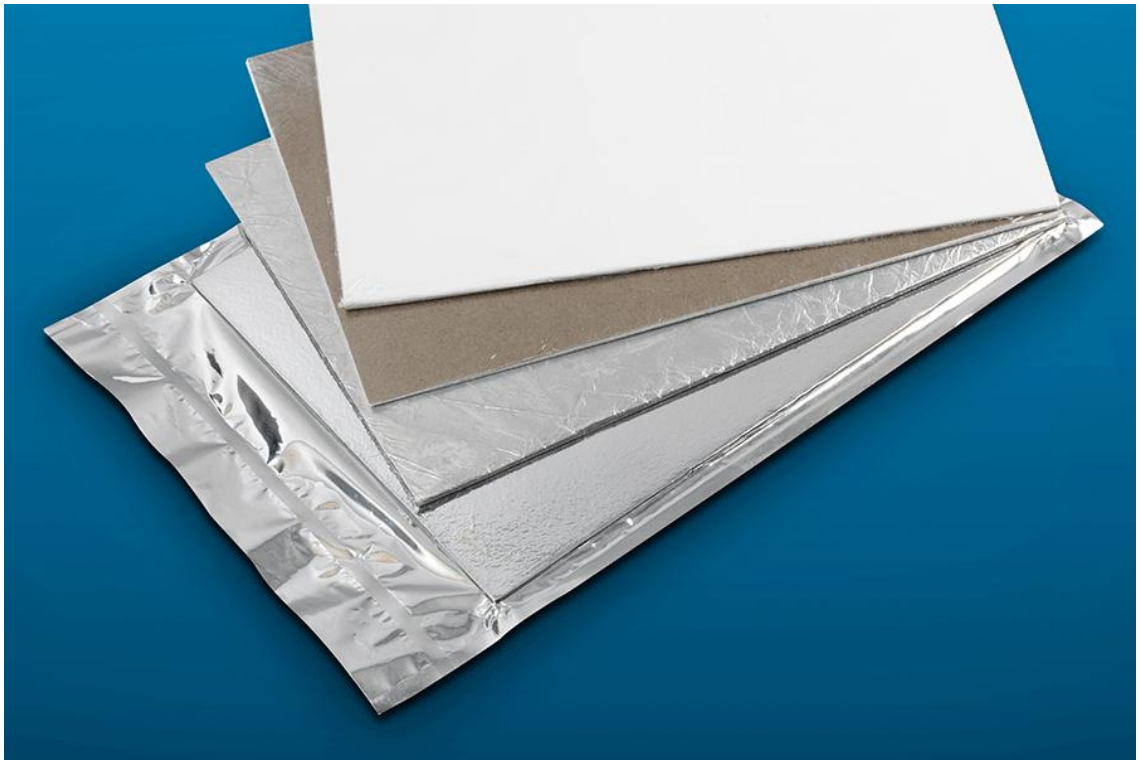
Asi není nutné dodávat, že těmito principy se musí řídit i výběr vhodných typů vysokoteplotních izolací. I zde je tedy potřeba bedlivě sledovat jejich chemická složení a podle toho volit aplikaci do příslušných zón. Níže v tabulkách vlastnosti mikroporézních izolačních desek řad PROMALIGHT® a STEELFLEX®, které jsou pro izolaci vyzdívek reaktoru nejvhodnější,)[1].

Tab. 1 Vlastnosti mikroporézních izolačních desek řady PROMALIGHT®.

mikroporézní izolační desky řady PROMALIGHT®			
typické kvality	**PROMALIGHT® 1000X**	**PROMALIGHT® 1000R**	**PROMALIGHT® 1200**
klasifikační teplota (°C)	1 000	1 000	1 200
objemová hmotnost (kg/m^3)	280	320	450
tepelná vodivost W/ (m.K) při 800 °C	0,036	0,034	0,044
pevnost v tlaku (MPa)	0,32	0,32	0,54
chemické složení (%)	~ 70 SiO_2	~ 70 SiO_2	~ 70 Al_2O_3
odolnost v atmosféře H_2	do 950 °C	do 950 °C	do 1 110 °C

Tab. 2 Vlastnosti mikroporézních izolačních desek řady STEELFLEX®

mikroporézní izolační desky řady STEELFLEX®			
typické kvality	**STEELFLEX® 1000X**	**STEELFLEX® 1100**	**STEELFLEX® 1200**
klasifikační teplota (°C)	1 000	1 100	1 200
objemová hmotnost (kg/m^3)	360	430	450
tepelná vodivost W/ (m.K) při 800 °C	0,036	0,064	0,044
pevnost v tlaku (MPa)	0,77	1,02	0,54
chemické složení (%)	~ 70 SiO_2	~ 70 SiO_2	~ 70 Al_2O_3
odolnost v atmosféře H_2	do 950 °C	do 950 °C	do 1 110 °C



Obr. 4 Mikroporézní desky PROMALIGHT® a STEELFLEX®.

3. DISKUSE A ZÁVĚR

Předložená přednáška pojednává, podobně jako ty dřívější, o skladbách vyzdívek primárních hutních agregátů. Je konstatováno, že se ruku v ruce s vývojem v oblasti tavicích technologií mění i kritéria pro výběr vhodných žárovzdorných materiálů, včetně izolačních. Příspěvek se tedy zaměřuje na základní kritéria výběru materiálů pro nové typy žárovzdorných vyzdívek a referuje především o odolnosti hlavních žárovzdorných oxidů a odpovídajících mineralogických fází vůči plynnému vodíku za vysokých teplot (viz obr. 3). Z tohoto přehledu jak zcela zřejmé, že obsah Al_2O_3 v použitých žárovzdorných materiálech, je díky jeho vysoké odolnosti vůči plynnému H_2, v tomto směru zcela zásadní. Tato skutečnost je ilustrována na příkladu skladeb žárovzdorných vyzdívek šachtových DRI/HBI reaktorů.

S vývojem DRI/HBI reaktorů jsou dlouhodobě spojovány především společnosti Tenova, Salzgitter, Thyssenkrupp a Voestalpine,)[4]. I když je provoz jejich reaktorů prozatím založen na kombinaci zemního plynu a vodíku, trendem je podíl vodíku postupně zvyšovat. O tom, že by měl být „zelený“ pochopitelně není pochyb.

Prozatím jej nicméně není dost a rovněž jeho cena je vysoká. Za bod zvratu se v tomto směru považuje protnutí cenové hranice 1 $/kg, což se v nejbližší době nezdá reálné.

Zatímco „šedivý vodík“, vyráběný z fosilních, a tedy nechtěných zdrojů je aktuálně k dispozici v cenové relaci 1,50 – 2,50 $/kg, jeho progresivní konkurent „zelený vodík“, vyráběný z obnovitelných zdrojů, začíná na ceně cca 5 $/kg. To tedy jak vidno na masové použití v dekarbonizačních projektech prozatím nestačí. Trend je nicméně jasný, DRI/HBI reaktory mají v dekarbonizaci ocelářského průmyslu zajištěny zářnou budoucnost a s nimi i ti výrobci žárovzdorných a vysokoteplotních izolačních materiálů, kteří se na vývoji funkčních vyzdívek pro ně angažují.

LITERATURA

[1] Vysokoteplotní izolace hutních agregátů v měnících se podmínkách současného průmyslu III: Dr. Ing. Přibyl M., Ing. Šíma P., Ing. Škarabela P., Dr. Ing. Nevyhoštěný V., Promat, s.r.o., Kleiser U., Promat GmbH, Sborník konference Hutní Keramika, 5.- 6. listopadu 2024.

[2] The future of Steelmaking – How the European steel industry can achieve carbon neutrality. *Original source: Focus, Roland Berger, 06- 2020*

[3] Decarbonizing Steel with Hydrogen: Promise, Progress, and the Materials Challenges Ahead: Milena Amábilis Ribeiro Gomes, *Institute of Mineral Engineering (GHI), RWTH Aachen University, Germany, ECerS Refractory Network Webinar - 22nd September 2026.*

[4] Hydrogen (H_2) - based ironmaking. *Original source: World Steel Association, Fact sheet, 06- 2022*

[5] H_2 – Change: Refractories under Attack of Challenging Atmospheres during Transformation Process: Sperber J., Dünnes F.J., refractories Worldforum 15, September 2023.

[6] Hydrogen Induced Attack of Al_2O_3 – SiO_2 Refractories – Application of SEM Techniques and Thermodynamics: Henn I., Sax A., Quirmbach P., refractories Worldforum 16, September 2024.

MECHANOCHEMICKY AKTIVOVANÉ RECYKLÁTY PŘI FORMOVÁNÍ MATRICE A OXIDICKÉ SÍTĚ V SOL–GEL VÁZANÝCH ŽÁROBETONECH

PRIESOL Ivan, LAPENKO Oleksii

IPC Reractories a.s., Vstupný areál Nippon Steel 741, Košice, Slovensko, Tel: +421902900268, mail: ipc@ipc.sk

Abstrakt

Příspěvek hodnotí využití mechanochemicky aktivovaných hlinitých a aluminosilikátových recyklátů jako funkčních složek matrice sol–gel vázaných žárobetonů. Teoretická východiska zahrnují vznik strukturních defektů, změny povrchové reaktivity a relaxaci aktivovaného stavu.

Experimentální část propojuje dvě materiálové linie. První zahrnuje porovnání aktivovaného hlinitého recyklátu s reaktivním a tabulárním Al_2O_3 pomocí měření specifického povrchu, termické analýzy a ověření fyzikálně-mechanických vlastností žárobetonů. Druhá sleduje pomocí FTIR spektroskopie tepelný vývoj aktivovaného recyklovaného šamotu, křemičitého solu a jejich směsi po zpracování při 110, 200 a 950 °C.

Hlinitý recyklát vykazoval specifický povrch přibližně 0,6 m²/g oproti přibližně 1,0 m²/g u referenčního reaktivního Al_2O_3. Jeho směs s křemičitým solem přesto vykazovala odlišnou tepelnou odezvu, včetně odlišného průběhu efektu v oblasti 400 °C. Částečná náhrada jemných složek žárobetonu zachovala srovnatelnou pevnost v tlaku a byla doprovázena mírným nárůstem objemové hmotnosti a poklesem otevřené pórovitosti.

Předběžné vyhodnocení FTIR směsi aktivovaného šamotu s křemičitým solem po zpracování při 950 °C ukazuje změny absorpčního pásu v oblasti 1000–1100 cm^{-1} vůči spektrům jednotlivých složek. Tyto změny podporují interpretaci vzájemné interakce a přestavby aluminosilikátové sítě s možným vytvářením nových vazeb Si–O–Al. Při 110 a 200 °C dosud nebyla reakce mezi šamotem a solem jednoznačně potvrzena.

Výsledky jsou diskutovány z hlediska souběžného působení geometrického uspořádání částic, povrchové reaktivity a tepelně podmíněného vývoje vazebné fáze. Ukazují potenciál aktivovaných recyklátů pro řízení matrice při současném omezení spotřeby primárních jemnozrnných surovin. Podíl samotné mechanochemické aktivace na pozorovaných strukturních změnách zůstává předmětem dalšího ověřování.

Klíčová slova: Mechanochemická aktivace; recykláty; žárobetony; křemičitý sol; matrice; FTIR

1. ÚVOD

Recyklované suroviny získávají v současném vývoji žárovzdorných materiálů nový význam. Jejich využití již nemusí být motivováno pouze snížením výrobních nákladů nebo náhradou primárních surovin. Cílenou úpravou lze rozvíjet jejich funkční potenciál a připravovat složky, které se podílejí na formování mikrostruktury a mohou přispět ke zlepšení užitných vlastností výsledného materiálu.

Jednou z těchto cest je mechanochemická aktivace, vycházející z poznatků o chemických účincích mechanické energie, experimentálně popsaných již na konci 19. století [1]. Intenzivní mechanické zpracování může vedle zjemnění částic měnit jejich strukturní a povrchový stav, a tím také jejich reakční schopnost [2]. Nový přínos spočívá v cíleném propojení této dlouho známé technologie s využitím druhotných surovin a s návrhem jejich funkce v konkrétním materiálovém systému.

V sol–gel vázaných žárobetonech se tak otevírá možnost využít aktivovaný recyklát jako složku ovlivňující tvorbu vazebné fáze a vývoj oxidické sítě. Výchozím předpokladem je souvislost mezi vlastnostmi jemných

částic, jejich interakcí s pojivem a konsolidací matrice [3]. Pracovní hypotézou je, že cílená aktivace recyklátu může tyto děje ovlivnit a přispět ke zlepšení soudržnosti, pórové struktury či chování při tepelném zatížení. Příspěvek posuzuje tento potenciál na příkladu hlinitého recyklátu a recyklovaného šamotu, se zaměřením na vztah mezi jejich reaktivitou, vývojem vazby a vlastnostmi žárobetonu.

2. TEORETICKÁ VÝCHODISKA

2.1 Zjemnění částic a strukturní aktivace

Intenzivní mechanické zpracování může vedle zmenšení částic vyvolat mikrodeformace krystalové mřížky, vznik defektů a lokální snížení strukturního uspořádání. Část vložené energie tak může zůstat uložena v materiálu a ovlivnit jeho následnou reakční schopnost [2]. Rozsah těchto změn závisí na výchozím materiálu a podmínkách zpracování; samotné označení způsobu mletí jejich přítomnost neprokazuje.

Specifický povrch BET charakterizuje plochu dostupnou adsorpčnímu plynu, nikoli přímo počet nebo povahu chemicky aktivních míst. U mechanicky aktivovaného boehmitu byla například popsána rostoucí reaktivita při klesajícím BET povrchu, zatímco významná souvislost byla nalezena s mikrodeformací a velikostí krystalitů [4]. Tento příklad podporuje potřebu společného hodnocení povrchu a struktury; není přímým důkazem stejného mechanismu v recyklovaném šamotu. Rozdíly mezi recyklátem a komerčním reaktivním Al_2O_3 navíc mohou souviset s jejich odlišným chemickým a fázovým složením.

2.2 Vznik vazby a možné zapojení povrchu recyklátu

Koloidní sol SiO_2 vytváří vazbu prostřednictvím prostorového propojení částic. Průběh konsolidace závisí mimo jiné na pH, obsahu pevných látek, iontovém složení prostředí a teplotě. Je přitom nutné rozlišovat koagulaci od gelace provázené tvorbou siloxanových vazeb Si–O–Si [3]. Kondenzaci povrchových silanolových skupin lze schematicky vyjádřit:

$$\equiv Si–OH + HO–Si\equiv \rightarrow \equiv Si–O–Si\equiv + H_2O$$

Pro aktivovaný hlinitý nebo aluminosilikátový recyklát uvažujeme jako pracovní hypotézu účast dostupných hydroxylovaných povrchových míst na tvorbě vazby. Možné propojení s křemičitou složkou lze formálně zapsat:

$$\equiv Al–OH + HO–Si\equiv \rightarrow \equiv Al–O–Si\equiv + H_2O$$

Druhá rovnice popisuje možnou lokální kondenzační reakci, nikoli prokázaný mechanismus v celém objemu směsi. Recyklát může současně měnit uspořádání jemných částic a chemické prostředí solu. Vliv na gelaci proto sám o sobě neprokazuje vznik nových vazeb mezi recyklátem a pojivem.

2.3 Relaxace a tepelný vývoj matrice

Aktivovaný stav se může následně měnit relaxací defektů a přeuspořádáním struktury [2]. Pro studovaný systém je proto relevantní souběh relaxace s reakcemi na rozhraní částic a pojiva. Doporučenými sledovanými proměnnými jsou doba od aktivace, podmínky skladování a tepelný režim. Jejich význam pro konkrétní recyklát musí být experimentálně ověřen.

Při interpretaci termické analýzy nelze jednotlivý tepelný efekt automaticky přiřadit reakci recyklátu se solem. Je třeba odlišit děje související s vodou a hydroxylovými skupinami od strukturních změn a reakcí složek. Obdobně samotná přítomnost vazeb Si–O–Al v FTIR spektru šamotu neprokazuje jejich nový vznik po smísení se solem. Rozhodující je srovnání směsi a jednotlivých složek po shodném tepelném zpracování; pro oddělení účinku aktivace také srovnání s neaktivovaným materiálem.

2.4 Souvislost s užitnými vlastnostmi

Z praktického hlediska je cílem získat matrici s vyhovující zpracovatelností, soudržností a stabilitou během tepelného zatížení. Hodnocení proto musí spojit strukturní poznatky s pevností, objemovými změnami a pórovitostí v jednotlivých teplotních stavech, obdobně jako ve studiích sol–gel vázaných žárobetonů [5]. Příliš rychlá konsolidace může přitom zhoršit homogenitu směsi [3].

Pro posouzení provozního přínosu uvažujeme vedle celkové otevřené pórovitosti také velikost a propojenost pórů a přítomnost mikrotrhlin. Nižší otevřená pórovitost sama o sobě nedokládá vyšší korozní odolnost, bezpečnější vysoušení ani lepší odolnost proti teplotním změnám. Tyto vlastnosti vyžadují samostatné ověření. Aktivovaný recyklát je proto hodnocen jako potenciální nástroj řízení matrice, jehož přínos musí být doložen pro konkrétní složení a podmínky použití.

3 MATERIÁLY A EXPERIMENTÁLNÍ METODY

Experimentální část zahrnovala dvě navazující linie: ověření hlinitého recyklátu v žárobetonu a sledování strukturního vývoje systému aktivovaný šamot–sol SiO_2.

3.1 Materiály a složení směsí

Pro první linii byl použit mechanochemicky aktivovaný hlinitý recyklát dodaný společností Indelics UG, připravený vysokoenergetickým mechanickým zpracováním. Základ žárobetonu tvořilo bauxitové ostřivo frakce 0–6 mm, mikronizovaný bauxit a reaktivní Al_2O_3. Pojivem byl křemičitý sol; součástí receptury byl také malý přídavek MgO [6].

Byla porovnána referenční směs CS a směs AL obsahující 6 hm. % aktivovaného recyklátu. Ten nahrazoval po třech procentních bodech reaktivní Al_2O_3 a mikronizovaný bauxit. Podíl bauxitového ostřiva i dávkování pojiva, vody a MgO byly u obou formulací shodné. Zastoupení hlavních suchých složek uvádí **tabulka 1**.

Tabulka 1 Složení hlavních suchých složek zkoušených žárobetonů v hm. %

Složka	CS	AL
Bauxitové ostřivo 0–6 mm	69	69
Mikronizovaný bauxit	16	13
Reaktivní Al_2O_3	15	12
Aktivovaný hlinitý recyklát	0	6

Podíly jsou vztaženy k hlavním suchým složkám bez MgO a přidaných kapalin.

3.2 Charakterizace hlinitého recyklátu a žárobetonů

Práškové materiály byly charakterizovány distribucí velikosti částic a specifickým povrchem BET. Pro porovnání tepelné odezvy byly připraveny modelové směsi křemičitého solu s reaktivním Al_2O_3, tabulárním Al_2O_3 a aktivovaným hlinitým recyklátem. Složení modelových směsí bylo navrženo s ohledem na stechiometrii mullitu; jejich chování při ohřevu bylo porovnáno pomocí termické analýzy [6].

Zkušební tělesa žárobetonů CS a AL byla po odlití vysušena při 110 °C po dobu 24 hodin a následně vypálena při 1200 °C s výdrží 3 hodiny. Po výpalu a ochlazení byla stanovena pevnost v tlaku za studena (CCS), objemová hmotnost a otevřená pórovitost. Pro každou formulaci byla provedena tři měření pevnosti v tlaku [6]. Do hodnocení byla zahrnuta tři platná měření CS a dvě AL; jedno měření AL bylo vyřazeno pro zjištěnou metodickou chybu. Reologické chování a čas tuhnutí směsí byly orientačně posouzeny při přípravě zkušebních těles.

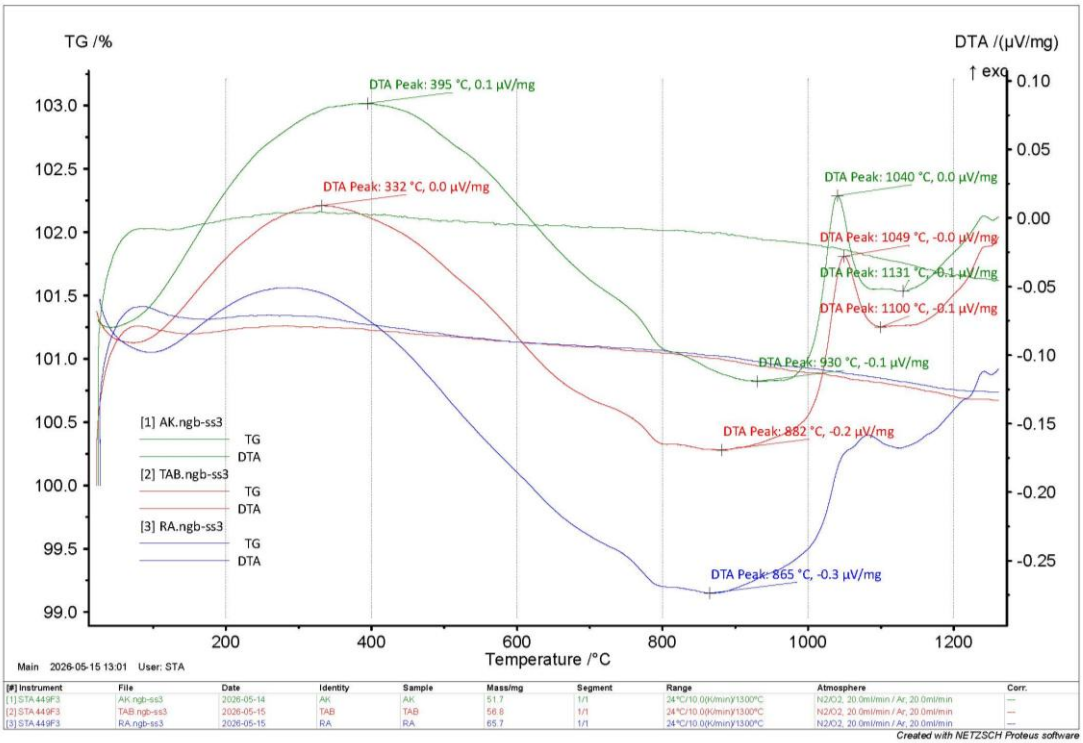
3.3 FTIR analýza systému s recyklovaným šamotem

Druhá linie byla zaměřena na mechanochemicky aktivovaný recyklovaný šamot, křemičitý sol a jejich směs. Směs byla připravena v hmotnostním poměru aktivovaný šamot : kapalný křemičitý sol = 1 : 1. Samotný šamot, pojivová složka a připravená směs byly hodnoceny pomocí FTIR spektroskopie po tepelném zpracování při 110, 200 a 950 °C. Porovnávány byly změny pásů souvisejících s vodou a hydroxylovými skupinami a změny polohy a tvaru absorpčních pásů oxidické sítě, zejména v oblasti 1000–1100 cm^{-1}. Spektra směsi byla posuzována vůči spektrům jednotlivých složek při stejné teplotě zpracování.

4 VÝSLEDKY

4.1 Specifický povrch a tepelná odezva modelových směsí

Aktivovaný hlinitý recyklát vykazoval specifický povrch BET přibližně 0,6 m^2/g, zatímco u referenčního reaktivního Al_2O_3 byla uvedena hodnota přibližně 1,0 m^2/g. Nižší specifický povrch recyklátu byl doprovázen odlišnou tepelnou odezvou jeho modelové směsi s křemičitým solem [6].



Obr. 1 Porovnání DTA křivek modelových směsí křemičitého solu s reaktivním Al_2O_3, tabulárním Al_2O_3 a aktivovaným hlinitým recyklátem. Převzato z [6].

Souhrnné porovnání DTA křivek na **obr. 1** zachycuje tepelnou odezvu modelových směsí křemičitého solu s reaktivním Al_2O_3, tabulárním Al_2O_3 a aktivovaným hlinitým recyklátem v závislosti na teplotě. Směs s aktivovaným recyklátem se od referenčních systémů liší zejména průběhem efektu v oblasti 400 °C. Graf tak názorně dokládá rozdílné chování směsí při ohřevu i přes nižší specifický povrch recyklátu. Samotná termická analýza však neumožňuje tento efekt jednoznačně přiřadit reakci recyklátu se solem, relaxaci aktivovaného stavu nebo konkrétní fázové přeměně. Výsledek proto hodnotíme společně se složením materiálů a dalšími strukturními poznatky.

4.2 Fyzikálně-mechanické vlastnosti žárobetonů

Po výpalu při 1200 °C s výdrží 3 hodiny dosáhla referenční směs CS průměrné pevnosti v tlaku za studena přibližně 75,2 MPa a směs AL s 6 hm. % aktivovaného recyklátu přibližně 76,5 MPa. Souhrn výsledků po vyřazení neplatného měření uvádí **tabulka 2**.

Tabulka 2 Vlastnosti žárobetonů po výpalu při 1200 °C / 3 h a ochlazení

Vlastnost	CS	AL
Průměrná pevnost v tlaku za studena [MPa]	75,2	76,5
Rozsah jednotlivých pevností [MPa]	73,5–76,4	74,6–78,5
Objemová hmotnost [kg/m³]	2 940	2 959
Otevřená pórovitost [%]	15,4	15,1

Pevnosti jsou vyhodnoceny ze tří platných měření CS a dvou AL a zaokrouhleny na 0,1 MPa. Pro objemovou hmotnost a otevřenou pórovitost jsou převzaty souhrnné hodnoty; rozptyl těchto měření nebyl v podkladu uveden.

Výsledky ukazují, že zvolená náhrada jemných primárních složek umožnila zachovat podobnou úroveň průměrné pevnosti. Objemová hmotnost vzrostla o 19 kg/m³ a otevřená pórovitost klesla o 0,3 procentního bodu. Rozsah měření však nepostačuje k prokázání statistické ekvivalence směsí ani k oddělení účinku aktivace od změny složení a uspořádání částic.

Při přípravě zkušebních těles nebyly u směsi AL s 6 hm. % aktivovaného hlinitého recyklátu oproti referenční směsi CS pozorovány zjevné rozdíly v reologickém chování ani v čase tuhnutí. Toto kvalitativní technologické pozorování se vztahuje ke zkoušené receptuře a podmínkám přípravy při shodném dávkování pojiva, vody a MgO; samo o sobě neumožňuje posoudit vliv vyššího podílu recyklátu.

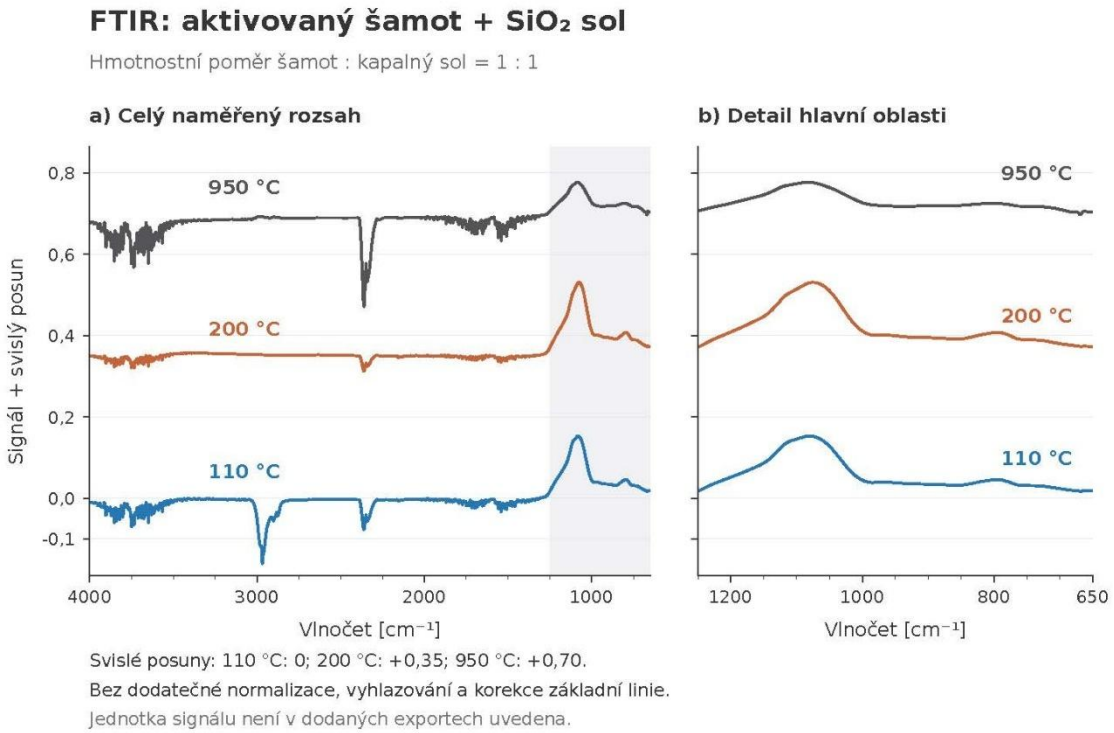
4.3 Předběžné výsledky FTIR systému aktivovaný šamot–sol SiO_2

Teplotní vývoj směsi aktivovaného šamotu s kapalným křemičitým solem v hmotnostním poměru 1 : 1 zachycuje **obr. 2**. Levý panel ukazuje celý naměřený rozsah, pravý detail oblasti 1250–650 cm^{-1}. Dominantní pás se u všech tří vzorků nachází v okolí 1080 cm^{-1}; rozdíly se projevují především jeho tvarem a relativní výrazností doprovodných struktur, zejména kolem 800 cm^{-1}. Křivky jsou svisle posunuty; samotnou výšku nenormalizovaných pásů zde nepoužíváme ke kvantifikaci reakce složek.

Při tepelném zpracování systému byly sledovány změny pásů souvisejících s vodou a hydroxylovými skupinami a vývoj absorpční oblasti oxidické sítě. U směsí zpracovaných při 110 a 200 °C dosud nebyla jednoznačně potvrzena chemická reakce mezi aktivovaným šamotem a křemičitým solem.

Samostatné předběžné porovnání směsi po zpracování při 950 °C se spektry jednotlivých složek po stejném tepelném režimu ukazuje změny polohy a tvaru absorpčního pásu v oblasti 1000–1100 cm^{-1}. Tyto změny podporují pracovní interpretaci vzájemné interakce a přestavby aluminosilikátové sítě s možnou tvorbou nových vazeb Si–O–Al. Vzhledem k přítomnosti těchto vazeb již ve výchozím šamotu však samotné FTIR neprokazuje jejich nový vznik ani konkrétní krystalickou fázi.

Zjištění představují dílčí výsledky pokračujícího výzkumu systému. Předmětem dalšího ověřování zůstává rozsah zapojení recyklátu do vazebné fáze, podíl mechanochemické aktivace na pozorovaných změnách a jejich souvislost s užitnými vlastnostmi žárobetonu.



Obr. 2 FTIR spektra směsi aktivovaný šamot: kapalný sol SiO_2 = 1:1 (hmotnostně) po zpracování při 110, 200 a 950 °C. (a) Celý naměřený rozsah; (b) detail 1250–650 cm^{-1}. Svislé posuny činí 0; +0,35 a +0,70. Bez dodatečné normalizace, vyhlazování a korekce základní linie.

5. DISKUSE A VÝZNAM PRO PRAXI

5.1 Funkční náhrada jemných primárních surovin

Z technologického hlediska je podstatné, že náhrada 6 hm. % jemných složek aktivovaným hlinitým recyklátem umožnila při shodném dávkování pojiva a vody dosáhnout podobné úrovně pevnosti po výpalu. Dávka reaktivního Al_2O_3 přitom klesla z 15 na 12 hm. %, tedy o pětinu původního množství. Recyklát tak v ověřené formulaci plní funkci částečné náhrady primárních jemných surovin.

Mírný pokles otevřené pórovitosti při současném nárůstu objemové hmotnosti je slučitelný s příznivou změnou uspořádání matrice. Na výsledku se však může podílet jak geometrie částic, tak změna složení a vývoje vazebné fáze. Pro posouzení přínosu recyklátu je proto účelné spojovat pevnostní charakteristiky s popisem pórové struktury a rozhraní ostřivo–matrice.

5.2 Reaktivita recyklátu a vývoj oxidické sítě

Odlišná tepelná odezva směsi s hlinitým recyklátem při jeho nižším BET povrchu ukazuje, že samotný specifický povrch není dostatečným podkladem pro hodnocení chování systému. Pracovní interpretace zahrnuje souběh uspořádání jemných částic, jejich povrchové reaktivity a tepelně podmíněných změn. Podíl mechanochemické aktivace je přitom nutné odlišit od vlivu chemického a fázového složení použitých surovin.

FTIR výsledky systému aktivovaný šamot–sol SiO_2 rozšiřují tuto úvahu o možné zapojení recyklátu do vývoje vazebné sítě. Změny po zpracování při 950 °C podporují hypotézu interakce složek a přestavby aluminosilikátové struktury. Obě experimentální linie se tak doplňují: hlinitý recyklát dokládá použitelnost náhrady v žárobetonu, zatímco model se šamotem poskytuje předběžnou strukturní oporu pro studium

interakce recyklátu s pojivem. Výsledky šamotového modelu však nelze přímo považovat za vysvětlení pevností žárobetonu s hlinitým recyklátem.

5.3 Dopady na užitné vlastnosti a průmyslové využití

Pro hlinité a aluminosilikátové žárobetony představuje tento přístup možnost cíleně volit složení jemné matrice podle požadované funkce. Součástí návrhu musí být také zpracovatelnost a průběh tuhnutí [3]. Při hodnocení provozního přínosu je třeba zahrnout pevnost za tepla, rozměrovou stabilitu, odolnost proti teplotním změnám a penetraci provozních médií. Pokles pevnosti popsaný u konkrétních sol–gel vázaných receptur mezi 1150 a 1300 °C se týká pevnosti v ohybu měřené přímo za tepla [5]. Nelze jej přímo vztahovat k našim hodnotám pevnosti v tlaku stanoveným po výpalu a ochlazení.

Tabulka 3 Souvislost řízení matrice s užitnými vlastnostmi žárobetonu

Oblast řízení matrice	Možný význam pro praxi	Opora v dosavadních výsledcích
Zastoupení jemných složek	Omezení spotřeby reaktivní aluminy při zachování soudržnosti.	Náhrada 6 hm. % jemných složek; podobná pevnost v tlaku po výpalu.
Zpracovatelnost a tuhnutí	Možnost zachovat dosavadní způsob zpracování směsi.	Kvalitativně obdobné reologické chování a čas tuhnutí u CS a AL při 6 hm. % recyklátu.
Uspořádání částic a pórová struktura	Omezení cest pro průnik kovu a solí do matrice.	Mírný pokles otevřené pórovitosti; vliv na penetraci vyžaduje samostatné ověření.
Interakce recyklátu se solem	Ovlivnění soudržnosti matrice prostřednictvím vazby částic s pojivem.	Předběžné FTIR známky přestavby sítě ve směsi se šamotem při 950 °C.
Teplotní vývoj vazby	Zachování soudržnosti během sušení a prvního ohřevu.	Odlišná tepelná odezva; průběh pevnosti během ohřevu dosud nebyl doložen.

Pro převod do výroby navrhujeme specifikovat recyklát podle chemického a fázového složení, granulometrie a chování v konkrétním pojivu. Reprodukovatelnost má být ověřována mezi šaržemi a při definované době a podmínkách skladování po aktivaci. Ekonomické hodnocení musí zahrnout vedle úspory primárních surovin také náklady na třídění, aktivaci a kontrolu kvality. Dosažené výsledky poskytují podklad pro tento postup; výzkum řízení vazebné sítě a jeho provozních důsledků pokračuje.

6. ZÁVĚR

Mechanochemicky aktivovaný hlinitý recyklát se v hodnocené formulaci osvědčil jako částečná náhrada jemných primárních surovin. Jeho přídavek 6 hm. % umožnil snížit dávku reaktivního Al_2O_3 z 15 na 12 hm. % při zachování podobné úrovně pevnosti v tlaku po výpalu při 1200 °C. Současně byl zaznamenán mírný nárůst objemové hmotnosti a pokles otevřené pórovitosti.

Odlišná tepelná odezva směsi s hlinitým recyklátem a předběžné FTIR změny systému aktivovaný šamot–sol SiO_2 představují dílčí poznatky o vývoji studovaných matric. Změny FTIR po zpracování při 950 °C podporují hypotézu přestavby aluminosilikátové sítě; reakce mezi šamotem a solem při 110 a 200 °C dosud nebyla jednoznačně potvrzena.

Výsledky podporují využití aktivovaných recyklátů jako funkčních složek při návrhu matrice sol–gel vázaných žárobetonů. Prakticky doloženým přínosem je omezení spotřeby primárních jemných surovin při zachování sledované úrovně pevnosti. Rozsah řízení oxidické sítě, vlastní příspěvek mechanochemické aktivace a dopad na chování za provozních podmínek zůstávají předmětem pokračujícího výzkumu.

LITERATURA

[1] LEA, M. C. Disruption of the silver haloid molecule by mechanical force. American Journal of Science. 1892, s3-43(258), 527–531. DOI: 10.2475/ajs.s3-43.258.527.

[2] BOLDYREV, V. V.; TKÁČOVÁ, K. Mechanochemistry of Solids: Past, Present, and Prospects. Journal of Materials Synthesis and Processing. 2000, 8, 121–132. DOI: 10.1023/A:1011347706721.

[3] DOS ANJOS, R. D.; ISMAEL, M. R.; DE OLIVEIRA, I. R.; PANDOLFELLI, V. C. Workability and setting parameters evaluation of colloidal silica bonded refractory suspensions. Ceramics International. 2008, 34(1), 165–171. DOI: 10.1016/j.ceramint.2006.09.004.

[4] ALEX, T. C.; SASI KUMAR, C.; KAILATH, A. J.; KUMAR, R.; ROY, S. K.; MEHROTRA, S. P. Analysis of Mechanically Induced Reactivity of Boehmite Using Kinetics of Boehmite to γ-Al_2O_3 Transformation. Metallurgical and Materials Transactions B. 2011, 42, 592–603. DOI: 10.1007/s11663-011-9494-5.

[5] ISMAEL, M. R.; VALENZUELA, F. A. O.; POLITO, L. A.; PANDOLFELLI, V. C. Propriedades termo-mecânicas de concretos refratários ligados por sílica coloidal. Cerâmica. 2007, 53(327), 314–318. DOI: 10.1590/S0366-69132007000300016.

[6] PRIESOL, I.; LAPENKO, O.; ENOV, L. Mechanically Activated Aluminate Recyclate as a Functional Substitute for Reactive Alumina and Matrix Components in Refractory Castables. Konferenční příspěvek a prezentace. REFRA 2026, Praha, 20.–22. května 2026.

LESSONS FROM FAILURE ANALYSES IN CHALLENGING REFRACTORY APPLICATION ENVIRONMENTS

MARTH Timothy, GOSKI Dana, LOIACONA Dominic

Allied Mineral Products, Tholen, Netherlands

Abstract

The never-ending drive for improved operational efficiency in the context of life cycle cost analysis and cradle to grave environmental stewardship are conspiring to catalyze improvements in refractory performance in a wide range of Industrial processes.

Diagnosing the likely failure mechanism to enable process or refractory improvement recommendations can help to prevent similar events from reoccurring. A selection of representative example cases will be explored to appreciate the complex multi-variable environments of many refractory applications, with an eye toward identifying patterns of recurring contributors to failure across the varied environments. Observations will be drawn from a variety of sources and spent refractory characterization for a range of incineration & industrial applications.

Alkali attack (alkali burst and/or alkali-based corrosion) is observed in many Industrial application environments, including but not limited to: Hazardous Waste Incineration, Biomass incineration, Glass, Cement, Pulp & Paper, and Chemical processing. Lessons learned and unmet challenges identified will be discussed, providing the motivation for continued research and product development efforts.

Keywords: Refractories, alkali attack, acid corrosion, thermal shock, abrasive wear

PRAKTICKÉ ASPEKTY POUŽÍVÁNÍ ŽÁROBETONŮ S CHEMICKOU VAZBOU

HENEK Michal[1], JANÍKOVÁ Barbora[1], BŘICHÁČEK Pavel[1]

[1]Průmyslová keramika, spol. s r. o., Rájec 627, Rájec-Jestřebí, Česká republika, EU, prumker@prumker.cz

Abstrakt

Chemicky vázané žárobetony jsou vynikající materiály, které zejména v posledních letech právem získávají na oblibě. Pro jejich správnou funkci je ale nezbytná správně provedená instalace. K riziku běžných vad, vyplývajících z technologické nekázně, zde bohužel přibývají navíc rizika spojená se znehodnocením tekutého pojiva, ať už stářím, nevhodným skladováním, případně záměnou s vodou či jiným pojivem. Cílem předkládaného článku je vyhodnotit vlivy různých reálných způsobů znehodnocení tekutého pojiva či jeho záměny na parametry zpracovávaných žárobetonů a pojmenovat potenciálně nejvíce rizikové scénáře, kterým je třeba na stavbě aktivně předcházet.

Klíčová slova: žárobeton, chemická vazba, sol-gel vazba, fosfátová vazba.

PLAZMOVĚ STŘÍKANÉ OCHRANNÉ KERAMICKÉ VRSTVY PRO SKLÁŘSKÉ A HUTNÍ APLIKACE

TESAŘ Tomáš, JANATA Marek, KUTÍLEK Zdeněk, NEUFUSS Karel, MUŠÁLEK Radek

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

Abstrakt

Povrchové úpravy založené na nanesení ochranných a funkčních vrstev pomocí žárového stříkání nacházejí široké uplatnění v mnoha odvětvích. Typickými aplikacemi jsou tepelné bariéry v letectví a energetice, otěruvzdorné vrstvy v automobilovém, těžebním a zpracovatelském průmyslu, nebo korozivzdorné vrstvy v elektrotechnickém či petrochemickém průmyslu. Další zajímavou oblastí aplikací žárových nástřiků je hutní, sklářský a keramický průmysl, kde keramické komponenty čelí extrémnímu tepelnému namáhání, korozním působení tavenin či agresivních plynů a mechanickému opotřebení. Ústav fyziky plazmatu AV ČR (ÚFP) nabízí pokročilá řešení v oblasti povrchového inženýrství, která pomáhají tyto degradační mechanismy efektivně potlačovat. Technologie plazmového stříkání pomocí hybridního vodou stabilizovaného plazmatu (WSP-H) umožňuje nanášet až několik milimetrů tlusté ochranné nástřiky z široké škály keramických materiálů (např. materiály na bázi oxidu zirkoničitého, hlinitého, titaničitého, či přírodních materiálů jako je kordierit, čedič, a mnoho dalších). Tyto povlaky nacházejí uplatnění při ochraně tvarových dílců, míchadel, výtokových hubic či elektrod, kde prodlužují provozní životnost exponovaných částí a zabraňují nežádoucím reakcím s taveninou nebo agresivními plyny. Tento příspěvek představuje příklady nástřiků pro sklářské aplikace realizované na ÚFP a ukazuje potenciál této technologie pro řešení obdobných problémů v hutním a keramickém průmyslu.

Klíčová slova: Plazmové stříkání, keramický nástřik, ochranný nástřik, tlustostěnný nástřik.

1. ÚVOD

Komponenty pracující v blízkosti tavenin skla, kovů či keramických hmot jsou vystaveny náročnému kombinovanému namáhání, které zahrnuje vysoké teploty, oxidaci, korozi, otěr a tepelné cyklování. V praxi je pak často nutné skloubit požadavky na konstrukční vlastnosti materiálu s odolností vůči těmto vnějším podmínkám. Výhodným řešením tak bývá aplikace funkční či ochranné povrchové vrstvy, která chrání levnější nebo snáze obrobitelný nosný materiál.

Plazmové stříkání je jednou z technologií, která takové řešení umožňuje. Tato technologie umožňuje nanášet zejména oxidické keramiky, ale i kovy i jejich kombinace na kovové i nekovové podklady. Výhodou je relativně nízké tepelné zatížení celého dílu během nástřiku, možnost oprav a obnovy povrchu i kombinování různých materiálů v jednom systému.

Ústav fyziky plazmatu AV ČR vyvíjí a aplikuje plazmové nástřiky, a to i pomocí hybridního vodou stabilizovaného plazmového hořáku WSP-H [1, 2] . Tento hořák kombinuje princip vodní a plynové stabilizace, díky čemuž disponuje mimořádně vysokou entalpií plazmatu, zejména ve srovnání s konvenčními plynem stabilizovanými hořáky. To umožňuje efektivní nanášení tlustých keramických vrstev až v řádu několika mm při zachování nízké spotřeby plazmotvorných plynů, což snižuje cenu nástřiku.

Tento příspěvek představuje přehledový výběr průmyslových aplikací realizovaných v ÚFP pro sklářský průmysl. Vzhledem k aplikačnímu charakteru a omezením z důvodu průmyslového tajemství (NDA) se práce soustředí na kvalitativní materiálový rozbor, mechanismy degradace a provozní zkušenosti. Ačkoli jsou prezentované případové studie převzaty ze sklářského průmyslu, sklářské prostředí slouží díky vysokým teplotám, působení agresivních tavenin a plynných spalin jako reprezentativní modelové prostředí. Principy

ochrany substrátů plazmovými nástřiky jsou přenositelné i do hutnických provozů za předpokladu zohlednění specifického chemického a smáčecího chování kovových tavenin.

1.1 Plazmové stříkání - princip

Při plazmovém stříkání je nástřikový materiál dodáván do proudu plazmatu tradičně ve formě hrubozrnného prášku o velikosti částic v řádu desítek μm, ale moderní adaptace používají též suspenze jemnozrnných prášků nebo roztoky chemických prekurzorů, kde jsou deponované materiály formovány in-situ po vstříknutí do plazmatu. Během procesu jsou částice vstupního materiálu taveny a urychlovány v proudu plazmatu a po dopadu na podkladový materiál (substrát) se deformují do podoby diskovitých částic (splatů) a jejich překryvem vytvářejí souvislou povrchovou vrstvu [3]. Výhodou hrubozrnných prášků je zejména vysoká rychlost nanášení materiálu, což je výhodné pro velkoformátové aplikace nebo extrémně tlusté nástřiky, které mohou dosahovat tloušťky několika mm. Naproti tomu suspenze nebo roztoky umožňují dosáhnout o několik řádů menších splatů, což za vhodných podmínek může vést ke vzniku tzv. kolumnárních (sloupcových) mikrostruktur, které umožňují mimořádnou odolnost proti cyklickému tepelnému namáhání nebo jemnější řízení pórovitosti vrstvy. V obou případech závisí struktura a vlastnosti nástřiku na typu vstupního materiálu a parametrech depozičního procesu, které zahrnují například vzdálenost plazmového hořáku od pokrývaného dílce, dobu setrvání vstupního materiálu v horké části proudu plazmatu, rychlosti pohybu hořáku přes substrát, a řadě dalších.

2. APLIKACE PLAZMOVÝCH NÁSTŘIKŮ VE SKLÁŘSTVÍ

2.1 Ocelové nástroje pro zpracování skla

První skupina aplikací se týká ocelových dílů pracujících v přímém kontaktu s taveninou skla. Jde především o plunžry, dávkovací a míchací tyče nebo nabírací koule a trny (Obr. 1). Tyto komponenty jsou zpravidla vyráběny z korozivzdorné nebo speciální oceli a pracují při teplotách od přibližně 1000 °C do 1150 °C v případě sodnovápenatých skel.

Hlavním degradačním mechanismem je v tomto případě vysokoteplotní oxidace a koroze ocelových dílců. Produkty koroze následně mohou přecházet do taveniny a způsobovat nežádoucí zbarvení skla. Dalším problémem je smáčení a přilnavost taveniny k povrchu nástroje, která komplikuje manipulaci s dílem a může přispívat k jeho mechanickému poškození. Požadavky na povrchovou úpravu proto zahrnovaly prodloužení životnosti, omezení koroze a zabránění zbarvení vyráběného skla.

Použitým řešením byly plazmově stříkané zirkonové vrstvy ($ZrSiO_4$). Zirkon je v prostředí sodnovápenatého skla stabilní až do přibližně 1150 °C, snižuje smáčení povrchu taveninou a vytváří bariéru mezi ocelovým substrátem a sklovinou. U míchacích tyčí byla zirkonová vrstva doplněna niklovou mezivrstvou, která zlepšuje přechod mezi ocelovým substrátem a keramickým nástřikem a zároveň slouží jako přídavná korozní bariéra v případě vzniku trhlin v keramické svrchní vrstvě.

Zirkonem chráněné plunžry a dávkovací tyče byly nasazeny v reálném provozu sklářských hutí a provozní hodnocení potvrdilo přibližně dvojnásobné zvýšení provozní životnosti oproti nechráněným dílům při současné eliminaci zbarvení skloviny. Dlouhodobé funkčnosti nástřiků pomáhá udržování pracovní teploty nástrojů nad přibližně 480 °C, čímž se zamezuje fázové přeměně kristobalitu (vznikajícího případným rozkladem zirkonu na oxidy ZrO_2 a SiO_2) a s ní spojeným objemovým změnám, které by mohly vést k popraskání a delaminaci nástřiku.



Obr. 1 Míchací tyč se zirkonovým nástřikem, stav po nástřiku. Archiv ÚFP.

2.2 Ochrana molybdenových dílů

Molybden se ve sklářském průmyslu používá mimo jiné pro elektrody a topná tělesa pracující při teplotách až kolem 1700 °C (Obr.2). Jeho výhodou je zejména vysoká teplota tání a dobrá elektrická vodivost. Jeho nevýhodou je však vysoká smáčivost sklovinou, kdy při teplotách přesahujících 1200 °C může docházet ke vzniku silicidů molybdenu (např. Mo_3Si, Mo_5Si_3). Zároveň v pracovním prostředí pecí molybden podléhá oxidaci za vzniku těkavého MoO_3 a jeho rozpouštění do skloviny způsobující nežádoucí zabarvení.

Pro ochranu molybdenových elektrod byla použita plazmově stříkaná kordieritová vrstva ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$). Kordierit byl zvolen především kvůli lepší kompatibilitě tepelné roztažnosti s molybdenovým substrátem než v případě řady jiných oxidických keramik. To je důležité zejména při opakovaných teplotních změnách, kdy nesourodé dilatační chování nástřiku a substrátu vede k napětí v rozhraní a následnému praskání či odlupování vrstvy.

Kordieritová vrstva v dané aplikaci nefunguje jako trvalá bariéra, ale jako dočasná obětovaná vrstva. Během náběhu pece a tavení vsázky zamezuje přímému přístupu vzdušného kyslíku k molybdenovému povrchu a potlačuje tvorbu těkavého MoO_3. Jakmile se vsázka roztaví, roli hlavní bariéry vůči kyslíku přebírá samotná tavenina skla, zatímco kordieritový nástřik se v ní postupně a bezpečně rozpustí bez ovlivnění barvy skloviny.



Obr. 2 Mo elektroda s kordieritovým nástřikem, archiv ÚFP.

2.3 Formy, manipulátory a díly pro výrobu skleněných vláken

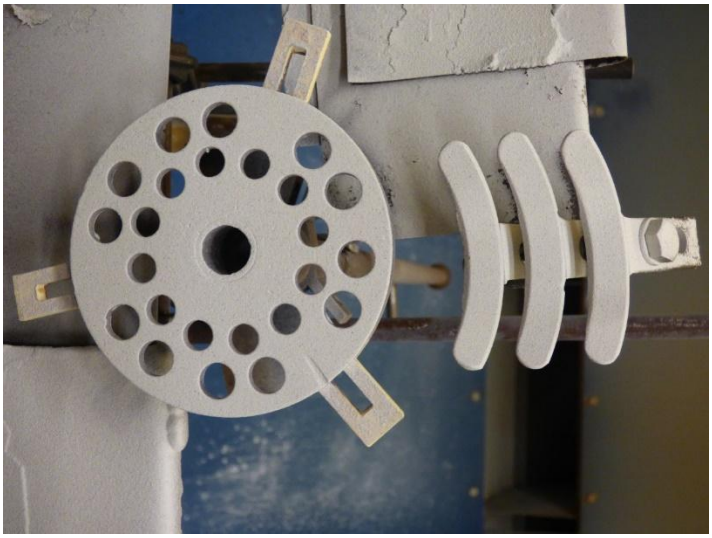
Třetí skupina aplikací zahrnuje díly, u nichž je kromě odolnosti vůči zvýšené teplotě důležitá také otěruvzdornost, nesmáčivost sklem nebo nízká drsnost povrchu. Patří sem například kovové formy a

formovací segmenty, manipulátory vytvarovaného skla nebo části pecí používané při výrobě skleněných vláken.

U kovových forem a formovacích segmentů pracujících přibližně při 650–750 °C bylo nutné kombinovat chemickou odolnost, odolnost vůči tlaku, nízkou přilnavost skla a co nejhladší povrch. Zirkonová vrstva splňovala většinu těchto požadavků, avšak její přirozená drsnost představovala omezení. Hladký povrch bylo možné dosáhnout pouze na snadno přístupných plochách, které bylo možné následně brousit a leštit.

Mezi další komponenty opatřené zirkonovými nástřiky byly sklářské kleště a manipulátory (Obr. 3), které slouží k předávání vytvarovaného skla mezi jednotlivými stanovišti výrobního procesu, například pro napojení stopky (nožičky) na kalich sklenice. V tomto případě dochází ke kontaktu mezi stále horkou, avšak nikoli měkkou sklovinou, kdy je zásadní dostatečná otěruvzdornost nástřiku při opakovanému úchopu skleněných polotovarů. V tomto případě je naopak přirozená drsnost plazmového nástřiku výhodou, protože zmenšuje kontaktní plochu s výrobkem a omezuje tak jeho lokální chlazení odvodem tepla.

Odlišný případ představují části pecí pro výrobu skleněných vláken pracující při teplotě přibližně 1100 °C. Tyto díly jsou vyráběny z platiny kvůli její dobré smáčivosti sklovinou, která je nezbytná pro průtok taveniny skrz malé otvory, kterými se vytahují skleněná vlákna. V tomto případě je hlavním problémem zejména otěr platinových dílců od vsázky materiálu. Cílem bylo tedy zabránit abrazi drahého materiálu, k čemuž byly aplikovány nástřiky bílého korundu, který nejen splňuje teplotní požadavky a má vysokou mechanickou odolnost, ale zároveň nezpůsobuje žádné zabarvení skloviny.



Obr. 3 Manipulátor skleněných polotovarů opatřený zirkonovým nástřikem, archiv ÚFP.

2.4 Velkoformátové ochranné vrstvy

Mimo tvarově složitých a rotačních dílů umožňuje vysoký výkon technologie WSP-H také efektivní zpracování rozměrných komponent. Díky vysoké rychlosti nanášení vodou stabilizovaného plazmového hořáku lze efektivně deponovat silné keramické vrstvy na velkoformátové desky, panely a konstrukční prvky o rozměrech až 1 × 1,5 metru. Tyto plošné nástřiky mohou najít uplatnění jako vysoce teplotně odolné štíty, ochranné obložení pecí, žárové bariéry nebo deflektory v oblastech, kde konvenční metody nanášení selhávají kvůli nízké produktivitě či omezené tloušťce vrstvy. Schopnost pokrýt rozsáhlé plochy robustní keramickou vrstvou tak otevírá nové možnosti přímé ochrany namáhaných částí technologických zařízení v hutnictví a žárotechnice.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce vznikla za podpory institucionálního financování dlouhodobého koncepčního rozvoje Ústavu fyziky plazmatu AV ČR.

LITERATURA

[1] HRABOVSKÝ, Milan. Generation of thermal plasmas in liquid-stabilized and hybrid dc-arc torches. *Pure and Applied Chemistry* [online]. 2002, **74**(3), 429–433. ISSN 0033-4545. Dostupné z: doi:10.1351/pac200274030429

[2] HRABOVSKY, Milan. Thermal plasma generators with water stabilized arc. *The Open Plasma Physics Journal* [online]. 2009, **2**(2), 99–104. ISSN 18765343. Dostupné z: doi:10.2174/1876534300902020099

[3] DAVIS, J.R., ed. *Handbook of thermal spray technology*. Materials Park, OH: ASM International, 2004. ISBN 9780871707956.

GLOBÁLNE PÔSOBENIE, VÝSKUM A DIGITÁLNE RIEŠENIA INTOCAST PRE MODERNÚ METALURGIU

KUCHÁR Tomáš

INTOCAST Slovakia a.s.

Abstrakt

Spoločnosť INTOCAST predstavuje skupinu INTOCAST ako globálneho dodávateľa žiaruvzdorných materiálov, metalurgických prísad, technologických zariadení a digitálnych riešení pre hutnícky priemysel. Skupina pôsobí na 31 lokalitách, prevádzkuje 19 výrobných závodov a 3 vlastné bane, zamestnáva približne 1 800 pracovníkov a dosahuje ročný obrat viac ako 400 miliónov eur.

Jadrom činnosti spoločnosti je vývoj, výroba a technická podpora riešení pre celý výrobný reťazec železa, ocele, zlievarenstva, cementárenskeho, vápenkárskeho a hlinikárskeho priemyslu. INTOCAST ponúka široké portfólio tvarovaných a netvarovaných žiaruvzdorných výrobkov, odlievacích práškov a granulátov, troskotvorných prísad, systémov predohrevu a sušenia, ako aj zariadení pre údržbu a automatizáciu metalurgických procesov.

Významnou súčasťou stratégie skupiny je výskum a vývoj realizovaný vo vývojovom centre v nemeckom Krefelde. Inovácie zahŕňajú patentované technológie pre výmurovky medzipanví, redukciu emisií CO_2, materiály s vyššou životnosťou a systémy umelej inteligencie na monitorovanie výrobných procesov. Riešenia strojového videnia a AI umožňujú sledovanie toku ocele a trosky, kontrolu kvality výrobkov a detekciu povrchových defektov v reálnom čase.

Dôležitým pilierom spoločnosti je udržateľnosť, ktorá sa opiera o efektívne využívanie surovín, recykláciu použitých materiálov, lokálnu výrobu, energetický manažment podľa ISO 50001 a vývoj produktov s dlhšou životnosťou. Vďaka kombinácii odborných znalostí, vlastných surovinových zdrojov, moderných výrobných technológií a globálneho pôsobenia patrí INTOCAST medzi významných partnerov pre modernú metalurgiu a priemyselné vysokoteplotné procesy.

VYUŽITÍ ŽÁROVZDORNÝCH MATERIÁLŮ PŘI VYSOKOPOTENCIÁLNÍ AKUMULACI TEPLA

JANČAR Dalibor[1], VLČEK Jozef[1], RACLAVSKÝ Milan[2], NIKEL Radek[3], VIŠEK Jindřich[4], CHRENKO Marek[4]

[1]*MATERIÁLOVÝ A METALURGICKÝ VÝZKUM s.r.o., Ostrava – Vítkovice 703 00, Pohraniční 693/31, Česká republika, dalibor.jancar@mmvyzkum.cz*

[2] *Ecofer s.r.o., Oldřichovice 914, 739 61 Třinec*

[3]*VŠB-Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava – Poruba*

[4]*TECHNOSVAR a.s., Na Hrázi 2298, 738 01 Frýdek-Místek*

Abstrakt

Článek prezentuje výsledky experimentálního výzkumu vysokopotenciálního keramického zásobníku tepla určeného pro akumulaci elektrické energie ve formě citelného tepla. Pozornost je věnována konstrukčnímu řešení zásobníku, volbě materiálu teplojemné výplně a optimalizaci poměru mezi akumulační vrstvou a tepelnou izolací s cílem maximalizovat množství využitelně akumulované energie při zachování nízkých tepelných ztrát. Diskutovány jsou důvody využití hlinitokřemičitých žárovzdorných materiálů ve srovnání s magnezitovými a grafitovými materiály, zejména z hlediska jejich tepelně-fyzikálních vlastností, teplotní odolnosti, chování při tepelném cyklování a možnosti provozu v oxidační atmosféře. Experimentální část práce je zaměřena na vyhodnocení vývoje teplotního pole v jednotlivých výškových úrovních keramické výplně během nabíjení a vybíjení zásobníku. Současně je pomocí Crankovy–Nicolsonovy metody modelováno nestacionární vedení tepla v tepelné izolaci a vypočtené teplotní pole je porovnáno s experimentálně naměřenými hodnotami. Získané výsledky umožňují posoudit dynamiku šíření tepla v keramické akumulační výplni, reálné tepelně-technické chování izolačního systému a identifikovat odchylky mezi numerickým modelem a skutečným zařízením. Poznatky jsou využitelné pro další optimalizaci konstrukce vysokopotenciálních keramických zásobníků tepla a návrh průmyslových jednotek s vyšší akumulační kapacitou.

Klíčová slova: vysokopotenciální akumulace tepla, keramický zásobník tepla, teplojemná keramická výplň, hlinitokřemičité materiály, tepelná izolace, numerické modelování, energetika

1. ÚVOD

Rostoucí podíl obnovitelných zdrojů energie zvyšuje požadavky na systémy schopné časově oddělit výrobu a spotřebu elektrické energie. Jednou z možností je přeměna elektrické energie na teplo a jeho následné ukládání do pevného akumulačního média. Z hlediska průmyslových aplikací jsou zajímavé zejména vysokopotenciální zásobníky pracující při teplotách přesahujících 1 000 °C, které umožňují nejen dlouhodobější ukládání energie, ale také přímé využití vysokoteplotního tepla v technologických procesech. Pro vysokoteplotní akumulaci citelného tepla představují žárovzdorné materiály přirozenou skupinu potenciálních akumulačních médií. Materiály běžně používané v hutních agregátech jsou dlouhodobě provozovány při teplotách přesahujících 1 000 °C a jejich chování při tepelném cyklování je ve srovnání s řadou jiných konstrukčních materiálů dobře známé, přesto nelze vhodnost materiálu pro akumulaci tepla posuzovat pouze podle jeho maximální pracovní teploty nebo měrné tepelné kapacity. Významnou roli hraje rovněž objemová hmotnost, tepelná vodivost, teplotní roztažnost, odolnost proti tepelnému šoku, chemická stabilita, způsob přenosu tepla mezi akumulačním médiem a teplonosnou látkou a v neposlední řadě také cena a dostupnost materiálu. V rámci vývoje zařízení Žárojem byl proto navržen a realizován experimentální

vysokopotenciální zásobník tepla využívající děrované keramické tvarovky jako teplojemnou výplň. Zařízení umožňuje ohřev proudícího vzduchu, jeho průchod keramickým ložem a sledování šíření teplotního pole v jednotlivých částech zásobníku. Cílem předkládané práce je experimentálně vyhodnotit teplotní chování keramické akumulační výplně během nabíjení zásobníku a porovnat skutečné teplotní poměry v izolačním systému s teoretickým tepelně-technickým výpočtem. Výsledky jsou následně diskutovány z hlediska volby akumulačního materiálu a optimalizace konstrukce budoucích průmyslových jednotek pro akumulaci energie [1], [2].

2. MATERIÁLOVÉ ŘEŠENÍ AKUMULAČNÍ ČÁSTI

Množství citelného tepla uloženého v pevném materiálu lze vyjádřit základním vztahem [3]:

$$Q = m \cdot c_{\mathrm{p}} \cdot \Delta t \quad \text{(J)}$$

kde: m je hmotnost akumulačního materiálu (kg)

c_{p} - měrná tepelná kapacita akumulačního materiálu při konstantním tlaku ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)

Δt - teplotní rozsah, ve kterém je zásobník provozován (K)

Z uvedeného vztahu vyplývá, že množství akumulované energie je určeno zejména hmotností materiálu, jeho měrnou tepelnou kapacitou a využitelným teplotním rozdílem. Pro návrh vysokopotenciálního zásobníku je však vedle samotné akumulační schopnosti materiálu důležitá také rychlost, s jakou se teplotní změna šíří jeho objemem. Tuto vlastnost charakterizuje součinitel teplotní vodivosti (tzv. tepelná difuzivita) *a*, definovaná vztahem:

$$a = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p} \quad (m^2.s^{-1})$$

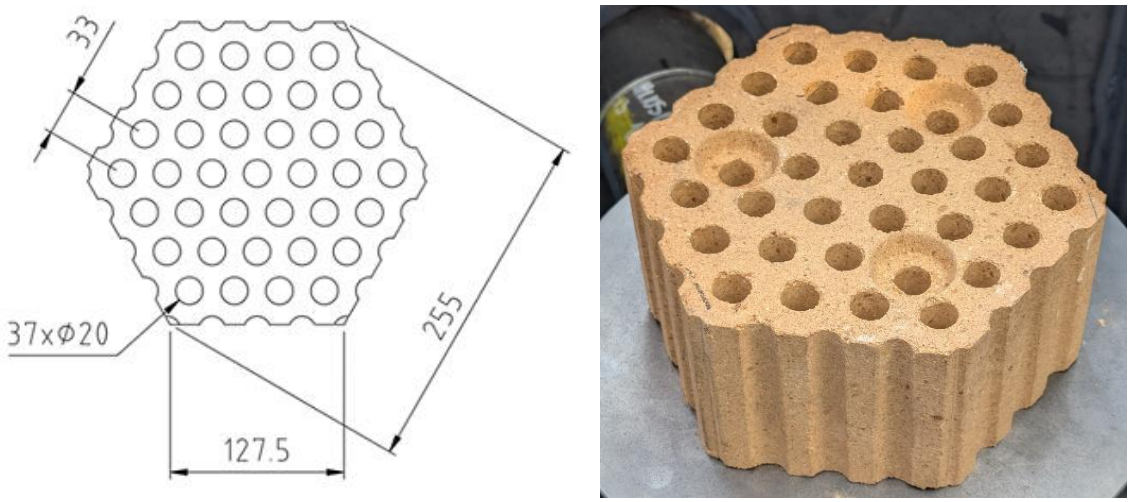
kde: λ je součinitel tepelné vodivosti materiálu ($W.m^{-1}.K^{-1}$)

ρ - objemová hmotnost materiálu ($kg.m^{-3}$)

Součinitel teplotní vodivosti tak vyjadřuje poměr schopnosti materiálu vést teplo k jeho schopnosti teplo akumulovat. Vyšší hodnota *a* znamená rychlejší šíření teplotní změny uvnitř materiálu a rychlejší vyrovnávání teplotních rozdílů, zatímco nižší hodnota vede k pomalejšímu pronikání tepla do objemu materiálu a ke vzniku výraznějších teplotních gradientů.

2.1 Hlinitokřemičité žárovzdorné materiály

Pro experimentální zařízení byly zvoleny žárovzdorné keramické materiály systému Al_2O_3-SiO_2 s vysokým podílem stabilních vysokoteplotních fází. Důvodem je především jejich příznivá kombinace tepelné kapacity, objemové hmotnosti, teplotní stability a odolnosti proti opakovanému tepelnému cyklování. Významnou výhodou hlinitokřemičitých materiálů je možnost jejich dlouhodobého použití v oxidační atmosféře. Na rozdíl od některých alternativních akumulačních materiálů tak není nutné vytvářet ochrannou inertní atmosféru uvnitř akumulačního prostoru. To umožňuje využít přímo vzduch jako teplonosné médium a konstrukčně zjednodušit celý systém. Pro akumulační výplň byly použity děrované keramické tvarovky uspořádané do vertikálního sloupce (viz **Obr. 1**). Kanály v tvarovkách umožňují proudění teplonosného vzduchu a současně vytvářejí dostatečně velkou teplosměnnou plochu mezi proudícím médiem a keramickou hmotou [4], [5], [6].



Obr. 1 Keramická akumulační tvarovka použitá v experimentálním zásobníku Žárojem

2.2 Porovnání s magnezitovými materiály

Magnezitové žárovzdorné materiály představují z hlediska vysokopotenciální akumulace zajímavou alternativu zejména díky vysoké objemové hmotnosti a příznivým tepelným vlastnostem. Samotná hodnota akumulovatelné energie však není jediným rozhodujícím parametrem. Při opakovaném ohřevu a ochlazování se významně projevuje poměr mezi tepelnou vodivostí, modulem pružnosti, pevností a teplotní roztažností materiálu. Vysoká teplotní roztažnost magnezitových materiálů může vést ke vzniku významných mechanických napětí mezi jednotlivými tvarovkami a k dilatačním deformacím celého akumulačního tělesa. Při opakovaných cyklech proto roste riziko tvorby trhlin a postupné ztráty geometrické stability akumulačního zdiva.

2.3 Porovnání s grafitovými materiály

Další skupinu vysokoteplotních akumulačních systémů představují zásobníky využívající grafit nebo jiné uhlíkové materiály. Grafit je pro ukládání citelného tepla zajímavý zejména díky vysoké tepelné vodivosti a schopnosti pracovat při velmi vysokých teplotách. Ve srovnání s běžnými oxidickými žárovzdornými materiály se teplotní změna v grafitu šíří rychleji, což vytváří předpoklad pro dosažení vysokých nabíjecích a vybíjecích výkonů. Neznamená však automaticky zvýšené tepelné ztráty zásobníku do okolí. Ty jsou dány především tepelným odporem obvodové konstrukce a izolačního systému. Zásadním rozdílem vůči oxidické keramice je chemická stabilita v oxidační atmosféře. Grafit při vysokých teplotách v přítomnosti kyslíku oxiduje, a vysokoteplotní grafitové zásobníky proto vyžadují konstrukční ochranu akumulačního média před přístupem kyslíku, například pomocí uzavřeného systému s inertní atmosférou nebo jiného oddělení akumulačního materiálu od okolního vzduchu. Z hlediska dlouhodobého cyklického provozu byla proto pro experimentální zařízení preferována hlinitokřemičitá keramika, kde naopak nabývá většího významu geometrie tvarovek, tloušťka stěn a velikost teplosměnné plochy, které ovlivňují rychlost prohřátí celého objemu akumulačního materiálu. Průmyslový rozvoj grafitových zásobníků potvrzuje technickou realizovatelnost tohoto konceptu. Jejich konstrukční filozofie se však zásadně liší od zařízení Žárojem, u něhož je požadováno přímé proudění vzduchu keramickou výplní. Právě možnost dlouhodobého kontaktu oxidické keramiky s vysokoteplotním vzduchem představuje jednu z významných výhod zvoleného řešení.

Tab. 1 Kvalitativní porovnání vybraných materiálů pro vysokopotenciální akumulaci tepla

Vlastnost	Al_2O_3-SiO_2 keramika	MgO keramika	Grafit
Vysokoteplotní stabilita	vysoká	vysoká	velmi vysoká v neoxidační atmosféře
Provoz ve vzduchu	ano	ano	problematický při vysokých teplotách
Tepelná vodivost	nízká až střední	střední	velmi vysoká
Tepelná roztažnost	relativně příznivá	vysoká	nízká
Tepelné cyklování	příznivé	riziko tepelných napětí	velmi příznivé při vhodné atmosféře
Teplotní vodivost	nižší	střední	velmi vysoká
Požadavek na ochrannou atmosféru	ne	ne	při vysokých teplotách ano

3. EXPERIMENTÁLNÍ ZAŘÍZENÍ ŽÁROJEM

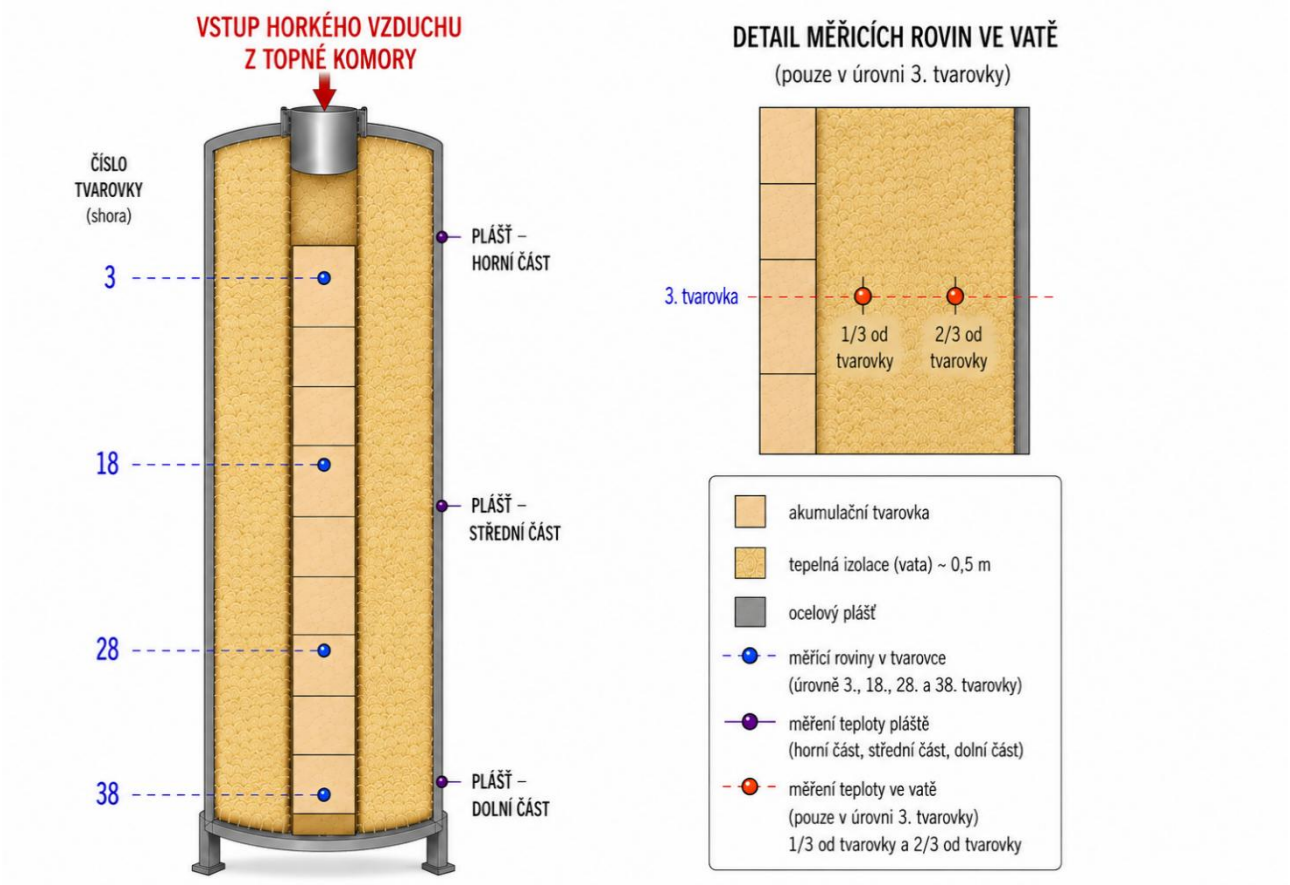
Pro experimentální ověření navržené koncepce byl realizován vysokopotenciální keramický zásobník tepla Žárojem. Zařízení je tvořeno vertikálním válcovým tělesem o výšce přibližně 6 m (viz Obr. 2).



Obr. 2 Experimentální vysokopotenciální keramický zásobník tepla Žárojem

Akumulační část sestává ze sloupce děrovaných keramických tvarovek, kterými během nabíjení proudí vysokoteplotní vzduch. Experimentální jednotka je navržena pro akumulaci přibližně 125 kWh tepelné energie při uvažovaném provozním rozsahu přibližně 200 – 1 300 °C. Teplo je do keramického lože přiváděno prostřednictvím proudícího vzduchu ohřátého elektrickou otopnou soustavou. Při nabíjení vstupuje ohřátý vzduch do horní části akumulačního prostoru a postupně předává energii jednotlivým vrstvám keramické výplně. Pro sledování dynamiky akumulace je zařízení vybaveno soustavou termočlánků umístěných v několika výškových úrovních keramického sloupce. Další měřicí místa jsou umístěna ve vrstvě izolačního systému a na vnějším plášti zařízení (viz Obr. 3). Toto uspořádání umožňuje současně sledovat:

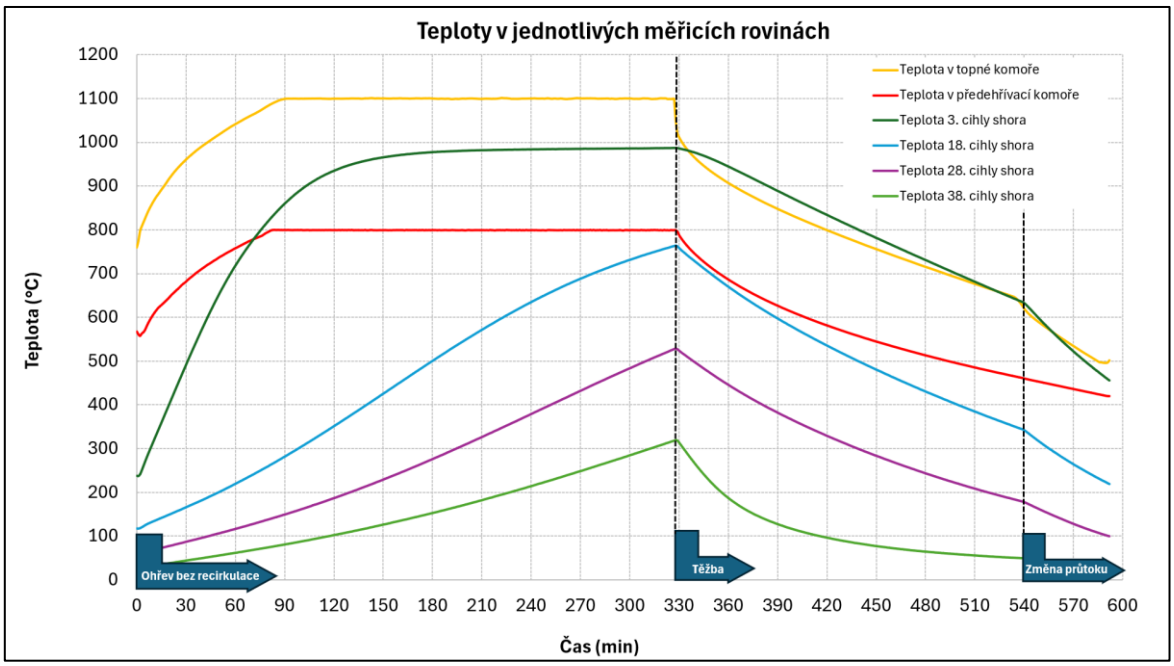
- pohyb teplotní fronty keramickou výplní,
- teplotní gradient mezi jednotlivými úrovněmi zásobníku,
- teplotní namáhání izolačního systému,
- teplotu vnějšího pláště,
- časový vývoj tepelných ztrát během nabíjení.



Obr. 3 Rozmístění měřicích míst

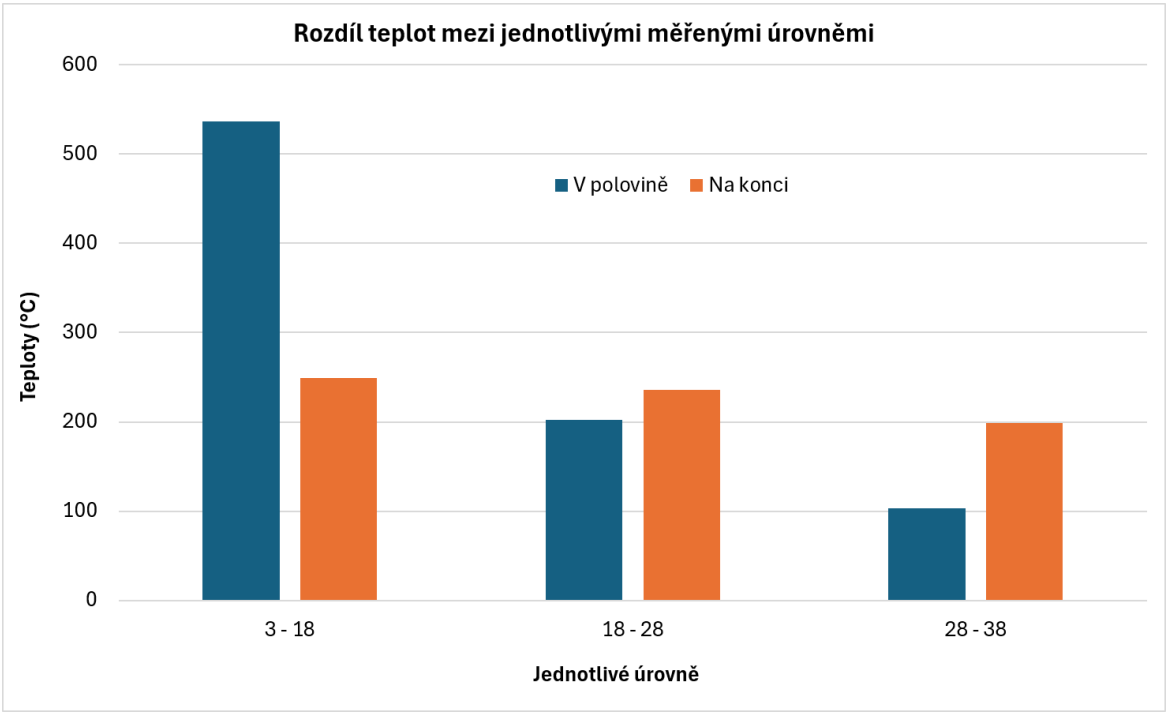
4. DYNAMIKA NABÍJENÍ ZÁSOBNÍKU

Průběh teplot naměřených v jednotlivých výškových úrovních keramické výplně během experimentálního nabíjení je uveden na **Obr. 4.**



Obr. 4 Průběh teplot během nabíjení (ohřev) a vybíjení (těžba) zásobníku

Po zahájení nabíjecího cyklu dochází nejprve k rychlému nárůstu teploty horních vrstev keramického lože, které jsou v přímém kontaktu s nejteplejším vstupujícím vzduchem. S časovým odstupem se začíná zvyšovat teplota dalších vrstev a teplotní fronta postupuje směrem ke spodní části zásobníku. Charakter jednotlivých teplotních křivek potvrzuje, že keramická výplň nepracuje během nabíjení jako dokonale izotermní těleso. V jednotlivých okamžicích existuje mezi horní a spodní částí zásobníku výrazný teplotní rozdíl, který je přirozeným důsledkem postupného předávání tepla z proudícího média do keramických tvarovek.



Obr. 5 Rozdíl teplot mezi jednotlivými měřenými úrovněmi v polovině cyklu nabíjení a na jeho konci

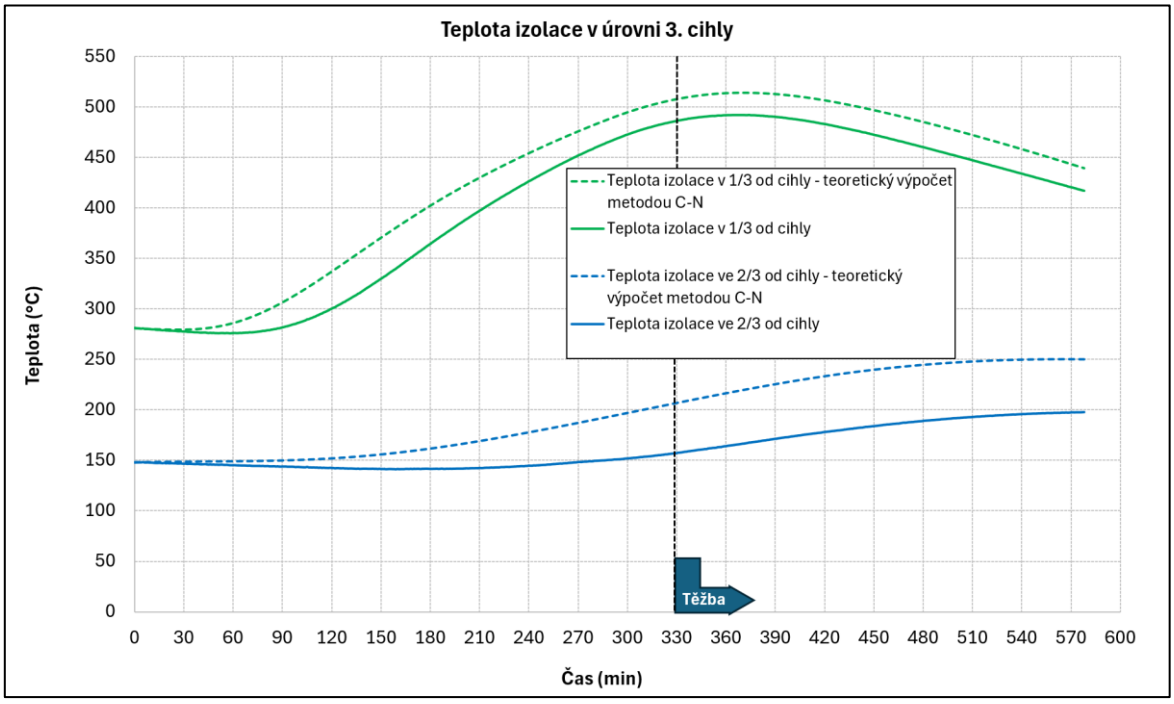
Na **obrázku 5** je znázorněn rozdíl teplot mezi jednotlivými úrovněmi keramických tvarovek v polovině cyklu nabíjení a na jeho konci. Z výsledků je patrné, že v průběhu nabíjecího cyklu dochází k postupnému vyrovnávání teplotních rozdílů v keramické výplni. Teplotní gradient se s postupem teplotní fronty přesouvá do nižších částí zásobníku, zatímco horní část se postupně teplotně homogenizuje. Postupné vyrovnávání teplot je dosaženo zejména řízenou regulací teploty vzduchu v předehřívací a ohřívací komoře zásobníku. Tento průběh odpovídá očekávanému chování zásobníku při postupném nabíjení.

5. TEPELNĚ-TECHNICKÉ CHOVÁNÍ IZOLAČNÍHO SYSTÉMU

Jedním z klíčových parametrů vysokopotenciálního zásobníku je poměr mezi objemem aktivní akumulační hmoty a objemem tepelné izolace. Zvětšení tloušťky izolace snižuje tepelné ztráty do okolí, současně však při zachování vnějších rozměrů zařízení zmenšuje prostor dostupný pro keramickou akumulační výplň. Při návrhu proto nelze minimalizovat pouze absolutní tepelné ztráty. Cílem musí být dosažení vhodného kompromisu mezi množstvím uložené energie, tepelnými ztrátami, vnějšími rozměry zařízení a investičními náklady. Izolační systém experimentálního zásobníku je tvořen několika vrstvami vysokoteplotních vláknitých izolačních materiálů. Pro jednotlivé vrstvy byly při návrhu stanoveny teploty na jejich rozhraních pomocí tepelně-technického výpočtu respektujícího jejich tloušťku a teplotně závislou tepelnou vodivost.

5.1 Porovnání teoretického a skutečného teplotního profilu

Významnou možnost ověření správnosti návrhu poskytuje porovnání vypočtených teplot s teplotami skutečně naměřenými uvnitř izolačního systému. Pro stanovení teoretického průběhu teplot v izolačním systému byl použit numerický model nestacionárního vedení tepla v cylindrických souřadnicích. Řešení Fourierovy rovnice vedení tepla bylo provedeno pomocí Crankovy–Nicolsonovy metody, která umožňuje stanovit časový vývoj teplotního pole v jednotlivých vrstvách izolace při měnících se okrajových podmínkách [7]. Výpočtová oblast byla rozdělena v radiálním směru na diskrétní uzly odpovídající jednotlivým vrstvám izolačního systému. Jako vnitřní okrajová podmínka byla použita experimentálně stanovená teplota na rozhraní akumulační tvarovky a izolace, zatímco vnější okrajová podmínka vycházela z teplotních poměrů na vnějším plášti zařízení.



Obr. 6 Porovnání vypočteného a experimentálně stanoveného teplotního pole v tepelné izolaci

Výpočet tak umožnil stanovit vývoj teploty v celé tloušťce izolace v průběhu nabíjecího a následného chladicího cyklu. Pro ověření modelu byly vypočtené teploty porovnány s experimentálními hodnotami získanými v měřicích místech umístěných ve vzdálenosti 1/3 a 2/3 tloušťky izolace od povrchu akumulační tvarovky (viz **Obr. 6**).

Experimentálně naměřené teploty uvnitř izolační vrstvy byly nižší než hodnoty predikované numerickým modelem, což z hlediska tepelného namáhání izolačního systému představuje příznivý výsledek. Odchylky mezi experimentálními a vypočtenými hodnotami ukazují na význam reálných konstrukčních a provozních vlivů, které nejsou v použitém jednorozměrném numerickém modelu plně postiženy. Ve skutečném zařízení se mohou uplatňovat zejména:

- kontaktní tepelné odpory mezi jednotlivými vrstvami,
- spáry a lokální netěsnosti,
- nerovnoměrné stlačení vláknité izolace,
- konstrukční tepelné mosty,
- lokální proudění vzduchu,
- prostorově nerovnoměrná teplota keramického jádra,
- skutečná teplotní závislost tepelně-fyzikálních vlastností použitých materiálů.

Naměřené hodnoty jsou proto významným podkladem pro zpřesnění numerického modelu a zejména pro návrh izolačního systému budoucího průmyslového zásobníku.

6. DISKUZE

Experimentální výsledky potvrzují, že při návrhu vysokopotenciálního zásobníku nelze odděleně optimalizovat pouze akumulační materiál nebo pouze izolační systém. Obě části vytvářejí vzájemně provázaný celek. Z hlediska akumulace energie lze objem zařízení zjednodušeně rozdělit na dvě funkční části. První představuje aktivní objem, tvořený keramickou výplní, která přímo ukládá tepelnou energii. Druhou představuje pasivní objem, tvořený tepelnou izolací, jejímž úkolem je množství uložené energie po požadovanou dobu zachovat. Maximalizace aktivního objemu vede při daných vnějších rozměrech k vyšší teoretické kapacitě zařízení, avšak současně ke zmenšení tloušťky izolace a růstu tepelných ztrát. Opačný přístup s velmi silnou izolací sice minimalizuje ztráty, ale snižuje množství keramického materiálu a tím i celkovou akumulační kapacitu. Optimální konstrukce proto odpovídá takovému poměru obou částí, při kterém je maximalizováno množství využitelné energie, nikoliv pouze teoretické množství energie uložené v keramické hmotě. Výsledky měření teplotního pole navíc ukazují, že při dynamickém nabíjení není veškerá keramická hmota v daném okamžiku využívána při stejné teplotě. Skutečná využitelná kapacita proto závisí nejen na celkové hmotnosti keramického materiálu, ale rovněž na rychlosti a charakteru postupu teplotní fronty. Tento poznatek bude významný zejména při přechodu od experimentálního zařízení k průmyslovým zásobníkům s kapacitou v řádu jednotek až desítek MWh. S rostoucím geometrickým měřítkem se mění poměr objemu k povrchu zařízení, a tedy také měrné tepelné ztráty vztažené na jednotku uložené energie. Experimentální zařízení Žárojem tak neposkytuje pouze ověření funkčnosti zvolených keramických materiálů, ale především data potřebná pro validaci modelů používaných při návrhu větších průmyslových jednotek.

7. ZÁVĚR

Bylo provedeno experimentální ověření vysokopotenciálního keramického zásobníku tepla využívajícího žárovzdorné hlinitokřemičité tvarovky jako médium pro ukládání citelného tepla. Zvolená keramická výplň umožňuje přímý kontakt s vysokoteplotním vzduchem a představuje konstrukčně jednoduché řešení bez

nutnosti vytváření ochranné atmosféry. Ve srovnání s magnezitovými materiály nabízí zvolená hlinitokřemičitá keramika příznivou kombinaci teplotní stability, tepelné roztažnosti a odolnosti při cyklickém tepelném namáhání, zatímco ve srovnání s grafitovými akumulátory umožňuje provoz v oxidační atmosféře bez nutnosti oddělení akumulačního materiálu od vzduchu. Experimentální měření prokázalo postupné šíření teplotní fronty keramickým ložem. Jednotlivé vrstvy akumulačního materiálu se během nabíjení zahřívají s časovým posunem a v zásobníku vznikají významné podélné teplotní gradienty. Jejich velikost a dynamika představují důležitý parametr pro stanovení skutečně využitelné kapacity a maximálního nabíjecího výkonu zařízení. Porovnání vypočtených a naměřených teplot v izolačním systému současně umožnilo posoudit přesnost použitého tepelně-technického modelu. Zjištěné rozdíly ukazují na význam reálných konstrukčních a provozních vlivů, které nejsou v použitém jednorozměrném numerickém modelu plně postiženy. Výsledky potvrzují, že jedním z klíčových úkolů dalšího vývoje je optimalizace poměru mezi aktivním objemem keramické akumulační hmoty a pasivním objemem tepelné izolace. Experimentálně získaná data budou využita pro zpřesnění numerických modelů a návrh budoucích průmyslových jednotek vysokopotenciální akumulace tepla.

PODĚKOVÁNÍ

Tento příspěvek vznikl za podpory Technologické agentury České republiky v rámci projektu č. TS01020110 „Výzkum a vývoj vysokopotenciálního akumulátoru tepla“, s podporou operačního programu Spravedlivá transformace pod záštitou Ministerstva životního prostředí České republiky, projekt CirkArena číslo CZ.10.03.01/00/22_003/0000045 a dále za podpory projektu „Institucionální podpora dlouhodobého a koncepčního rozvoje výzkumné organizace v roce 2026“, poskytované Ministerstvem průmyslu a obchodu.

LITERATURA

[1] MITALI, J, DHINAKARAN, Shanmugam, MOHAMAD, Abdulmajeed. Energy storage systems: a review. *Energy Storage and Saving*. 2022, 1(3), 166-216. https://doi.org/10.1016/j.enss.2022.07.002.

[2] VLČEK Jozef, NIKEL, Radek, RACLAVSKÝ, Milan, VÍŠEK, Jindřich. Akumulace tepelné energie. *In Sborník přednášek z konference Hutní keramika*. 5. - 6. 11. 2024, Rožnov pod Radhoštěm. Ostrava: Tanger, 2024, p. 98 - 102. ISBN 978-80-88365-22-8.

[3] JANČAR, Dalibor, VLČEK Jozef, RACLAVSKÝ, Milan, NIKEL, Radek, VÍŠEK, Jindřich, CHRENKO, Marek. Experimentální vývoj vysokopotenciálního keramického zásobníku tepla pro průmyslovou energetiku. *Hutnické listy.* 2026. 79(1). s. 45 - 51. ISSN: 3029-8350.

[4] CARTER, Barry C. NORTON, Grant M. *Ceramic Materials*. 2007. 716 p. ISBN 978-0-387-46271-4.

[5] FRÖHLICHOVÁ, M., TATIČ, M. *Žiaruvzdorné materiály v čiernej metalurgii*. 2012. 372 s. ISBN 978 – 80 – 553 – 0906 – 4.

[6] KRÓL, L. *Konstrukcja i urządzenia wielkiego pieca*. Ślak. 1989. ISBN 83-216-0809-4.

[7] TALER, J., DUDA, P. *Solving Direct and Inverse Heat Conduction Problems*. Berlin: Springer, 2006. ISBN 978-3-540-33470-5.

RECYKLACE V POSUZOVÁNÍ ŽIVOTNÍHO CYKLU ŽÁROVZDORNÝCH MATERIÁLŮ: PŘEHLED PŘÍSTUPŮ K ALOKACI A VYČÍSLENÍ PŘÍNOSŮ

ZLÁMAL Jiří[1], KERŠNEROVÁ Lucie[2], KERŠNER Štěpán[2], KREJSTA Tomáš[2]

[1]Greenometer s.r.o., Česká republika, EU, jiri.zlamal@greenometer.com

[2]RHI Magnesita Czech Republic a.s., Česká republika, EU, lucie.kersnerova@rhimagnesita.com

Abstrakt

Recyklace vybouraných vyzdívek a využívání druhotných surovin patří k hlavním cestám snižování environmentálních dopadů žárovzdorných materiálů, jejichž uhlíkovou stopu určuje především energeticky náročná výroba primárních surovin. Interní recyklát v rámci vstupních materiálů dnes pokrývá jen přibližně 7 % potřeby surovin bez významného využití recyklátu externího [1, 2]. Příspěvek podává přehled publikovaných studií posuzování životního cyklu (LCA) žárovzdorných materiálů a přístupů k modelování recyklace. Přehledové práce ukazují, že výsledky jsou mezi studiemi obtížně a že alokační pravidla pro recyklaci bývají uváděna jen výjimečně [3]. Rozebíráme proto principy dělení zátěže mezi výrobek, který recyklát vytváří, a výrobek, který jej využívá: metodu cut-off, vyhnuté zátěže, dělené zátěže 50/50, Circular Footprint Formula a další, včetně jejich vazby na atribuční a konsekvenční LCA [4, 5]. Pro environmentální prohlášení o produktu (EPD) dle ČSN EN 15804+A2 platí přístup cut-off s kreditem vykázaným odděleně v modulu D [6]. Studie recyklace žárovzdorných odpadů shodně dokládají environmentální přínos, např. úsporu 0,54 t CO_2e na tunu odpadu oproti skládkování [7], a jako rozhodující parametry uvádějí účinnost recyklace, dopravní vzdálenosti a druh nahrazené suroviny [2, 8]. Volba metody může u výrobků s vysokým podílem recyklátu změnit výsledek o desítky procent. Pro tvorbu LCA by v rámci sektoru žáruvzdorných cihel měla být využívána konzistentní pravidla recyklace s usilováním o zavedení sektorových pravidel pro produktovou kategorii.

Klíčová slova: posuzování životního cyklu, recyklace, alokace, EPD, žárovzdorné materiály

LITERATURA

[1] MENEZES CUNHA, J. V., PIRARD, E., DRNEK, T. Overview on LCA: challenges and opportunities for the refractory industry. In *UNITECR 2023*. 2023.

[2] BADIOLI, S., LÉONARD, A., DARGAUD, M. *D1.3 – LCA of recycling processes of refractory materials, with eco-design recommendations*. CESAREF, Horizon Europe č. 101072625, 2025.

[3] BADIOLI, S., JUBAYED, M., DARGAUD, M. a kol. Environmental performance of refractories: A state-of-the-art review. *Environmental and Sustainability Indicators*, 2025, 27, 100868.

[4] EKVALL, T., BJÖRKLUND, A., SANDIN, G. a kol. *Modeling recycling in life cycle assessment*. Report 2020:05. Göteborg: Swedish Life Cycle Center, 2020.

[5] ALLACKER, K., MATHIEUX, F., PENNINGTON, D. a kol. The search for an appropriate end-of-life formula for the purpose of the European Commission Environmental Footprint initiative. *Int. J. Life Cycle Assess.*, 2017, 22, 1441–1458.

[6] ČSN EN 15804+A2. *Udržitelnost staveb – Environmentální prohlášení o produktu – Základní pravidla pro produktové kategorie stavebních produktů*. Praha: ÚNMZ, 2020.

[7] MUÑOZ, I., SOTO, A., MAZA, D., BAYÓN, F. Life cycle assessment of refractory waste management in a Spanish steel works. *Waste Management*, 2020, 111, 1–9.

[8] FERREIRA, G., LÓPEZ-SABIRÓN, A. M., ARANDA, J. a kol. Environmental analysis for identifying challenges to recover used reinforced refractories in industrial furnaces. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 88, 242–253.

VLASTNOSTI OCELÁRENSKÝCH STRUSEK VE VZTAHU K JEJICH MATERIÁLOVÉMU VYUŽITÍ

MAIEROVÁ Petra, VLČEK Jozef, TOPINKOVÁ Michaela

[1]*VŠB – Technická univerzita Ostrava, Ostrava, Česká Republika, EU, petra.maierova@vsb.cz*

Abstrakt

Ocelárenské strusky představují významný vedlejší produkt hutní výroby, jehož materiálové využití může přispět k úsporám primárních surovin a k omezení množství ukládaného odpadu. Jejich další využití je však podmíněno znalostí chemického a mineralogického složení a ověřením dlouhodobé stability. Článek shrnuje výsledky experimentálního hodnocení deseti pecních a pánvových strusek se zaměřením na chemické složení stanovené metodou XRF, fázové složení metodou XRD, objemovou stabilitu ve vodním prostředí a pevnost v tlaku po hydrataci vodou a po alkalické aktivaci křemičitanem sodným. Výsledky ukazují výraznou variabilitu materiálů. U vzorku 00217 byla zaznamenána objemová změna 84,11 %, zatímco u vzorku 00317 pouze 1,18 %. Alkalická aktivace u vybraných vzorků vedla k dosažení vysokých pevností v tlaku (42,7-64,3 MPa po 28 dnech), avšak přestože jsou takto dosažené pevnosti vysoké, pro reálné další využití je zcela rozhodující objemová stabilita a mineralogické složení.

Klíčová slova: Ocelárenská struska, objemová stabilita, fázové složení, alkalická aktivace.

1. ÚVOD

Metalurgická výroba oceli je doprovázena vznikem značného množství vedlejších produktů, mezi nimiž mají významné postavení strusky [1, 2]. Zatímco využití vysokopecních strusek je díky jejich relativně stabilnímu složení a vysoké latentní hydraulicitě v průmyslu běžnou praxí, materiálové využití ocelárenských strusek čelí výrazným omezením [3, 6]. Ocelárenské strusky představují složitý heterogenní systém, jehož složení výrazně kolísá v závislosti na charakteru vsázky, technologii zkujňování, přísadách a způsobu chlazení [2, 6].

Základním problémem limitujícím přímou aplikaci ocelárenských strusek do kompozitních systémů nebo stavebních hmot je jejich objemová nestabilita [3, 6]. Ta je způsobena především přítomností nevázaných oxidů – volného vápna (CaO) a periklasu (MgO) [4, 6]. Při kontaktu materiálu s vodou nebo vzdušnou vlhkostí dochází k jejich hydrataci na portlandit (Ca(OH)2) a brucit ($Mg(OH)_2$) [3, 4]. Tyto fázové přeměny jsou doprovázeny výrazným nárůstem molárního objemu pevné fáze, což vyvolává vnitřní napětí, vznik trhlin a v krajním případě vede až k celkovému rozpadu struktury [3, 6].

Na druhé straně ocelárenské strusky často obsahují minerální fáze s potenciální hydraulickou nebo latentně hydraulickou aktivitou (např. β-C_2S, C_3S, C_3A, mayenit $C_{12}A_7$) [4, 5]. Jejich přítomnost umožňuje např. pomocí alkalické aktivace dosáhnout vysokých mechanických pevností [5, 7]. Výzkumná praxe však ukazuje, že samotné dosažení vysoké pevnosti v tlaku bez předchozího ověření objemové stálosti představuje vysoké riziko [3, 6].

Cílem příspěvku je analýza vztahů mezi minerálním složením vybraných ocelárenských strusek, jejich objemovou stabilitou ve vodním prostředí a vývojem pevností po hydrataci a alkalické aktivaci, s akcentem na stanovení kritických parametrů pro jejich bezpečné materiálové využití [3, 6].

2. MATERIÁLY A METODIKA

Experimentální soubor zahrnoval vzorky ocelárenských strusek odlišného původu - pecní i pánvové strusky, čerstvé kusové, rozpadlé na struskovišti a vzorky po magnetické separaci. Přehled základních charakteristik vybraných zástupných vzorků je uveden v **Tab. 1**.

Tab. 1 Charakteristika vybraných zkoumaných strusek

Vzorek	Typ a popis materiálu
00217	struska pánvová čerstvá; odběr ze struskoviště (kusový podíl)
00317	struska pánvová čerstvá; rozpadlá na struskovišti
00417	struska pánvová čerstvá; rozpad z výskytu
00517	struska pánvová čerstvá; tmavá, rozpadlá
00617	struska pecní; odběr ze struskoviště (kusový podíl)

2.1 Metodika úpravy a analytické metody

Vzorky byly před mechanickou úpravou vysušeny do konstantní hmotnosti. Pro chemickou a fázovou analýzu, stanovení ztráty žíháním a testy hydraulických vlastností byla použita jemně mletá frakce pod 0,1 mm. Pro zkoušky objemové stability byla použita frakce 0–3 mm.

Chemické složení bylo stanoveno rentgenovou fluorescenční spektrometrií na přístroji Rigaku Supermini200. Fázové složení bylo vyhodnoceno pomocí XRD difraktometru Rigaku MiniFlex s kobaltovou lampou a vyhodnoceno v softwaru SmartLab Studio II s mineralogickou databází PDXL-2.

Zkouška objemové stability byla prováděna kontinuálním měřením výškové změny vzorku frakce 0–3 mm uloženého v reakční nádobě zapojené na vodní rezervoár při konstantní teplotní expozici v pískové lázni. Změna objemu byla registrována bezkontaktními snímači v intervalech 2 minut. Relativní změna objemu δV byla vypočtena podle vzorce:

$$\delta V = (\Delta V / V_0) \cdot 100 \quad (\%) \qquad (1)$$

kde ΔV je změna objemu (mm³) a V_0 je počáteční objem vzorku (mm³). Kritériem ukončení testu bylo ustálení expanzní křivky.

Mechanické vlastnosti byly ověřovány na zkušebních tělesech připravených prostou hydratací s demineralizovanou vodou a alkalickou aktivací vodním roztokem křemičitanu sodného s úpravou silikátového modulu. Pevnost v tlaku byla měřena na laboratorním lisu po 2, 7 a 28 dnech zrání ve vlhkém prostředí.

3. VÝSLEDKY A DISKUSE

3.1 Chemické a mineralogické složení

Chemické složení zkoumaných strusek (Tab. 2) prokazuje vysokou variabilitu hlavních složek. Obsah CaO u pánvových strusek (00217–00417) dosahoval přes 56 %, zatímco pecní struska 00617 vykazovala vysoký podíl FeO (22,31 %).

Tab 2 Chemické složení vybraných strusek (XRF, hm. %)

Vzorek	CaO	SiO2	Al2O3	MgO	FeO	MnO	Cr2O3	SO3	TiO2
00217	56,53	7,51	22,56	4,47	0,91	*	0,12	1,20	0,10
00317	56,08	15,40	20,99	5,06	0,91	0,24	*	1,27	0,13

00417	56,69	17,54	19,76	3,80	0,77	0,16	*	1,35	0,13
00517	36,69	14,11	10,09	5,10	15,70	11,72	5,52	0,56	0,17
00617	46,41	10,76	4,06	3,57	22,31	7,50	3,96	0,77	0,28

** složky pod hranicí detekce nebo nestanovovány*

Rentgenová difrakční analýza potvrdila přítomnost vápenatých silikátů a aluminátů, zejména β-C_2S, γ-C_2S, C_3S, C_3A a mayenitu, dále také volného CaO, MgO, brownmilleritu a fází obsahujících železo. Jednotlivé vzorky se lišily nejen chemickým složením, ale i identifikovanými krystalickými fázemi. Přítomnost hydraulicky aktivních fází může podporovat vznik pevné struktury, avšak sama o sobě nezaručuje vhodnost materiálu, pokud současně dochází k významné objemové expanzi [5, 6].

Vzorek 00217 obsahuje dominantní podíl reaktivních fází – volné vápno (CaO), periklas (MgO), doplněné o trikalciumaluminát (C_3A) a β-C_2S. Naproti tomu vzorek 00317 je mineralogicky tvořen převážně γ-C_2S (calcio-olivín), mayenitem ($C_{12}A_7$) a C_3A, přičemž volný oxid vápenatý ve významnějším množství detekován nebyl.

3.2 Hodnocení objemové stability

Srovnávací test objemové stability ve vodním prostředí odhalil zásadní rozdíly mezi jednotlivými vzorky strusek. U vzorku 00217 byla zaznamenána extrémní relativní objemová expanze 84,11 %. Průběh expanze byl velmi rychlý v prvních dnech expozice. XRD analýza vzorku po proběhlém testu potvrdila hydrataci volného CaO na portlandit a vznik nových fází, jako je hydrogranát a kalcit. Tento proces byl doprovázen poklesem reálné pyknometrické hustoty z 3,01 g/cm³ na 2,60 g/cm³, což dokládá výrazný nárůst pórovitosti a rozvolnění struktury. Vzorek 00317 dosáhl relativní objemové změny pouze 1,18 %, jelikož přítomný γ-C_2S je hydraulicky neaktivní a vůči vodě stabilní.

Výsledky uvedené v **Tab. 3** prokazují klíčovou skutečnost, že hmotnostní nárůst vzorků po hydrataci 8,95 % u vzorku 00217 a 16,11 % v případě vzorku 00317 nekoreluje přímo s objemovou expanzí. Zatímco u vzorku 00317 je hmotnostní nárůst dán navázáním vody do struktury hydratačních produktů, u vzorku 00217 vedl vznik portlanditu o nižší hustotě k destruktivnímu zvětšení objemu celé struktury materiálu.

Tab. 3 Porovnání hmotnostních a objemových změn vzorků po zkoušce objemové stability

Vzorek	Hmotnost před působením vody (g)	Hmotnost po působení vody (g)	Hmotnostní změna (%)	Objemová změna (%)
00217	149,59	162,88	8,95	84,11
00317	100,80	117,04	16,11	1,18

Výsledek ukazuje, že samotná příslušnost k určitému typu strusky nebo její vizuální stav nejsou dostačujícími kritérii pro rozhodnutí o materiálovém využití. Objemová stabilita musí být ověřena samostatnou zkouškou a interpretována v návaznosti na chemickou a fázovou analýzu. Zjištěná expanze je výsledkem konkrétního laboratorního postupu a nelze ji bez dalšího převádět na chování ve všech provozních aplikacích.

3.3 Mechanické vlastnosti

Vliv objemové nestability se zásadním způsobem promítl do vývoje pevností v tlaku (**Tab. 4**).

Tab. 4 Vývoj pevnosti v tlaku (MPa) po prosté hydrataci a alkalické aktivaci

Vzorek	Hydratace vodou (28 dní)	Alkalická aktivace (2 dny)	Alkalická aktivace (28 dní)
00217	bez manipulační pevnosti	12,3	8,8
00317	7,2	38,5	52,5
00417	8,0	48,2	43,8

00517	10,7	19,1	64,3
00617	3,3	7,8	42,7

Při prosté hydrataci vodou dosahovaly stabilní vzorky po 28 dnech pevností 3,3 až 10,7 MPa. Alkalická aktivace křemičitanem sodným výrazně urychlila hydratační reakce a u rozpadavých i pecních strusek (00317–00617) zajistila vysoké pevnosti v rozmezí 42,7 až 64,3 MPa po 28 dnech.

Velmi varovný je případ vzorku 00217. Při hydrataci vodou se zkušební tělesa po 28 dnech zcela rozpadla v důsledku expanze volného vápna a periklasu. Při alkalické aktivaci sice vzorek dosáhl po 2 dnech pevnosti 12,3 MPa, avšak po 28 dnech došlo k poklesu pevnosti na 8,8 MPa. Vnitřní napětí vyvolané pomalejší hydratací periklasu a vápna postupně narušilo alkalicky aktivovanou geopolymerní matrici.

Tento poznatek ukazuje, že samotná vysoká mechanická pevnost v raných stádiích zrání nebo po alkalické aktivaci představuje zavádějící ukazatel. Není-li materiál objemově stálý, dochází v delším časovém horizontu k postupné degradaci jeho struktury.

4. DŮSLEDKY PRO MATERIÁLOVÉ VYUŽITÍ

Výsledky ukazují, že ocelárenské strusky nelze posuzovat jako materiálově jednotnou surovinu. Pro jejich bezpečné zařazení do oběhového hospodářství je proto nezbytné aplikovat tříúrovňové schvalovací schéma. Prvním krokem je mineralogická analýza určená k rychlé identifikaci fází podléhajících expanzním reakcím, především volného CaO a MgO [4, 6]. Následovat musí akcelerovaný test objemové stability, který ověří expanzní chování materiálu ve vodním prostředí ještě před samotným návrhem konkrétních receptur. Poslední úroveň představuje mechanicko-fyzikální testování po aktivaci, jehož cílem je potvrzení dlouhodobé stálosti mechanických parametrů bez rizika pozdní degradace struktury. Z hlediska cirkulárního hospodářství představuje využití vhodně charakterizovaných strusek významnou příležitost ke snížení spotřeby primárních surovin a k omezení množství ukládaných odpadů [1–3].

Zatímco pro stavební pojiva, nekonstrukční prvky nebo náhradu kameniva představuje alkalická aktivace stabilních strusek slibnou cestu při posuzování jejich využití v reálných konstrukčních vrstvách zůstává objemová stabilita zcela klíčovým limitem. Vysoké mechanické pevnosti dosažené v raných stádiích zrání totiž nelze považovat za záruku trvanlivosti [5, 7]. Přítomnost nestabilního volného CaO a MgO představuje riziko nízkoteplotní hydratace při skladování i po zabudování do konstrukce, což vyžaduje důsledné ověření fázového složení ještě před jejich aplikací v praxi.

5 ZÁVĚR

Experimentální hodnocení vybraných vzorků ocelárenských strusek potvrdilo, že objemová stabilita je nadřazeným kritériem pro jakékoliv jejich materiálové využití. Vzorky s obsahem volného CaO a MgO (vzorek 00217) vykazují destruktivní objemovou expanzi (až 84,11 %) a ztrátu integrity. Naopak strusky tvořené stabilními fázemi jako γ-C_2S (vzorek 00317) jsou objemově stálé (δV = 1,18 %).

Alkalická aktivace křemičitanem sodným umožňuje dosáhnout u stabilních strusek vysokých pevností v tlaku (42,7–64,3 MPa). U nestabilních strusek však dochází i po alkalické aktivaci k postupnému poklesu pevností v čase.

Hodnocení aplikačního potenciálu ocelárenských strusek musí vždy primárně vycházet z posouzení jejich objemové stálosti v návaznosti na detailní mineralogickou analýzu. Výzkum prokázal, že bez důkladného ověření fázového složení a dlouhodobého objemového chování nelze tyto materiály bezpečně využívat jako plnohodnotnou náhradu primárních surovin ve praxi.

LITERATURA

[1] DHOBLE, Y. N.; AHMED, S. Review on the innovative uses of steel slag for waste minimization. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2018, vol. 20, s. 1373–1382.

[2] MOTZ, H.; GEISLER, J. Products of steel slags: An opportunity to save natural resources. Waste Management, 2001, vol. 21, s. 285–293.

[3] VLČEK, J.; FIEDOR, J. Průmyslové odpady: Strusky z výroby železa a oceli. Třinec: ECOFER, 2015. ISBN 978-80-260-7775-6.

[4] ADOLFSSON, D.; ROBINSON, R.; ENGSTRÖM, F.; BJÖRKMAN, B. Influence of mineralogy on the hydraulic properties of ladle slag. Cement and Concrete Research, 2011, vol. 41, s. 865–871.

[5] MYERS, R. J.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L. Phase diagrams for alkali-activated slag binders. Cement and Concrete Research, 2017, vol. 95, s. 30–38.

[6] YILDIRIM, I. Z.; PREZZI, M. Chemical, mineralogical, and morphological properties of steel slag. Advances in Civil Engineering, 2011, Art. ID 463638.

[7] GUOPENG, L. et al. The mineral phase evolution characteristics and hydration activity enhancement mechanism of steel slag under NaOH alkaline excitation. Journal of Alloys and Compounds, 2024, vol. 978, 173524.

VÝZKUM KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ PRO VYSOKOTEPLOTNÍ AKUMULACI TEPELNÉ ENERGIE

MACHŮ Mario[1], VELIČKA Marek[1], BURDA Jiří[1], TOPINKOVÁ Michaela[1], TRUPL Jan[1], MOORTHI Dharma Rooban[1], ARASAPPAN Yesudass[1]

[1]VŠB – Technická univerzita Ostrava, Ostrava, Česká Republika, EU, mario.machu@vsb.cz

Abstrakt

Článek se zaměřuje na výzkum keramických materiálů na bázi oxidu hlinitého, určených pro vysokoteplotní akumulaci tepelné energie, což představuje klíčový prvek pro stabilizaci energetických systémů v kontextu rostoucího podílu obnovitelných zdrojů energie. V rámci experimentální části byly pomocí metody laserového záblesku (Laser Flash Analysis) a dilatometrie stanoveny základní termofyzikální vlastnosti vybraného korundového materiálu v teplotním rozsahu 20–1000 °C. Získaná data byla následně využita jako vstupní parametry pro numerické modelování procesů nabíjení a vybíjení systému pro akumulaci tepelné energie v prostředí ANSYS, přičemž byla vycházeno z geometrie keramických bloků používaných v regenerativních výměnících tepla. Výsledky ukazují, že s rostoucí teplotou klesá tepelná vodivost a tepelná difuzivita, zatímco měrná tepelná kapacita výrazně roste, což ovlivňuje dynamiku přenosu tepla uvnitř materiálu. Numerické simulace dále prokázaly poměrně homogenní rozložení teplotního pole a umožnily stanovit charakteristické časy nabíjení a vybíjení i odpovídající tepelný výkon systému. Studie potvrzuje vhodnost korundových materiálů pro aplikace v systémech vysokoteplotní akumulace tepelné energie a zároveň dokládá význam kombinace experimentální charakterizace s numerickým modelováním pro optimalizaci těchto systémů.

Klíčová slova: termofyzikální vlastnosti, akumulační zásobníky tepla, numerické modelování

1. ÚVOD

Probíhající transformace globálního energetického systému směrem k vyššímu podílu obnovitelných zdrojů energie zvyšuje význam skladování energie s vysokou hustotou energie, což je nezbytné pro zajištění stability dodávek a celkové účinnosti energetických systémů [1]. Mezi slibné přístupy patří technologie akumulace tepelné energie, které představují klíčový nástroj pro vyrovnávání časového nesouladu mezi výrobou a spotřebou energie a zároveň přispívají ke zvýšení účinnosti energetických procesů v rámci globální energetické transformace [2].

Klíčovým faktorem pro efektivní využití vysokoteplotní akumulace tepelné energie je výběr vhodného materiálu. Tento výběr je určen komplexní sadou vlastností, zahrnující zejména termofyzikální charakteristiky, chemickou stabilitu za provozních podmínek, ekonomickou dostupnost a schopnost odolávat dlouhodobému cyklickému tepelnému namáhání. Mezi nejdůležitější parametry patří měrná tepelná kapacita, tepelná vodivost a teplotní vodivost, stejně jako koeficient tepelné roztažnosti a hustota materiálu [3]. Současné poznatky naznačují, že materiály na bázi oxidů – zejména ty založené na korundu, mullitu a bauxitu [4] – vykazují v tomto ohledu velmi příznivé vlastnosti, jako je vysoká tepelná stabilita, dostatečně vysoká tepelná vodivost a dobrá mechanická odolnost vůči opakovaným teplotním cyklům, což z nich činí vhodné kandidáty pro použití v systémech akumulace tepelné energie [5].

Je proto nezbytné nejprve provést důkladnou charakterizaci materiálů určených pro akumulaci tepelné energie (TES), a to na základě souboru standardizovaných metod umožňujících stanovení klíčových termofyzikálních vlastností. Teplotní vodivost lze efektivně určit pomocí metody laserového záblesku (Laser Flash Analysis – LFA), přičemž tepelnou vodivost lze následně vypočítat na základě známých hodnot měrné tepelné kapacity a hustoty materiálu. Měrná tepelná kapacita se obvykle stanovuje pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie

(DSC), která umožňuje přesné sledování tepelné odezvy materiálu v závislosti na teplotě. Tepelná roztažnost se hodnotí pomocí dilatometrické analýzy, která poskytuje podrobné informace o lineárních rozměrových změnách vzorku během řízeného ohřevu a ochlazování. Integrací výsledků těchto experimentálních přístupů lze získat komplexní soubor parametrů pro spolehlivou predikci chování materiálu v reálných provozních podmínkách [6]. S rostoucím výpočetním výkonem prochází numerické modelování dynamickým rozvojem a stalo se nedílnou součástí vědeckého výzkumu, vývoje i průmyslových aplikací. Mezi široce využívané nástroje v této oblasti patří výpočetní platforma ANSYS, která umožňuje řešení komplexních multifyzikálních úloh [7]. Numerické simulace procesů nabíjení a vybíjení v systémech pro akumulaci tepelné energie, založené na experimentálně získaných vstupních datech, představují účinný prostředek pro optimalizaci návrhu akumulačních jednotek a hodnocení jejich dlouhodobé provozní spolehlivosti. Tyto modely obvykle zahrnují vlivy teplotních gradientů, tepelných ztrát a mechanického namáhání, což je klíčové pro identifikaci kritických stavů vedoucích k degradaci materiálu a pro návrh opatření směřujících k prodloužení životnosti systému [8].

Současné výzkumné aktivity se zaměřují na hledání a vývoj materiálů, které vykazují vysokou měrnou tepelnou kapacitu, vhodnou tepelnou vodivost a dlouhodobou tepelnou stabilitu při teplotách přesahujících 1000 °C, přičemž zohledňují rovněž požadavky na ekonomickou efektivitu a environmentální udržitelnost těchto materiálových řešení [2].

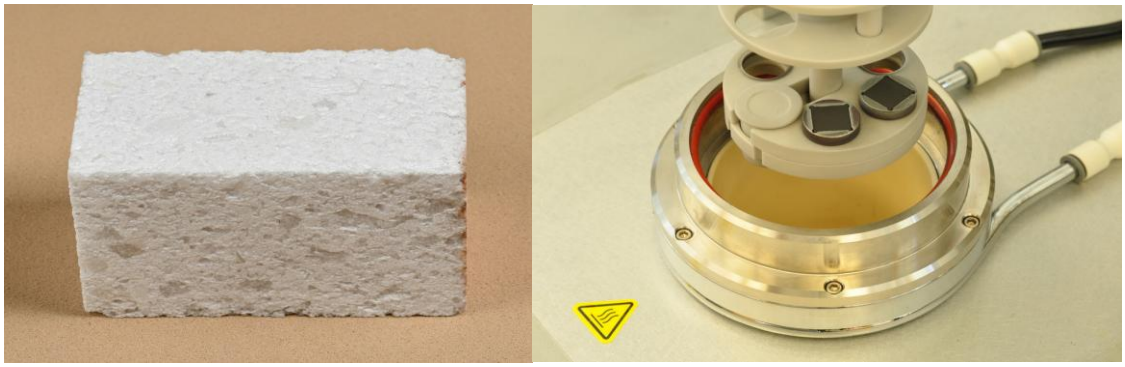
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1. Použitý materiál

Výběr vhodného materiálu pro akumulaci tepelné energie představuje klíčový faktor ovlivňující účinnost, spolehlivost a celkovou ekonomiku systému. Při tomto výběru je nezbytné zohlednit zejména termofyzikální vlastnosti, jako je měrná tepelná kapacita, tepelná vodivost a tepelná stabilita, a dále mechanickou odolnost vůči cyklickému namáhání i chemickou stálost v daném provozním prostředí. Stejně důležitá je dostupnost surovin, náklady na zpracování a dopady na životní prostředí. Optimální materiál by měl zajistit vysokou hustotu akumulace energie při současném zachování dlouhé životnosti a bezpečného provozu systému. Na základě těchto kritérií byl pro experiment zvolen materiál na bázi korundu s převažujícím obsahem oxidu hlinitého (Al_2O_3 98 %), který vykazuje velmi vysokou tepelnou stabilitu (nad 1500 °C), vysokou mechanickou pevnost a tvrdost, dobrou odolnost proti opotřebení a chemickou netečnost ve většině agresivních prostředí [7]. Chemické složení zkoumaného materiálu je uvedeno v **Tab. 1**, připravené vzorky jsou znázorněny na **Obr. 1**.

Tab. 1 Chemické složení vzorku

Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO + MgO	K_2O + Na_2O
98,02	0,03	0,06	0,43	0,7



Obr. 1 Zkoušený materiál, vzorek pro LFA

Tepelná vodivost materiálů na bázi korundu je ve srovnání s jinými keramickými systémy poměrně vysoká, přičemž jejich měrná tepelná kapacita je dostatečně vysoká pro využití v oblasti akumulace tepelné energie. Nízký obsah nečistot, jako jsou Fe_2O_3 a TiO_2, minimalizuje jejich negativní vliv na tepelnou stabilitu a odolnost vůči oxidaci. Z tohoto hlediska je daný materiál velmi vhodný pro vysokoteplotní aplikace – včetně akumulace tepelné energie (TES), žáruvzdorných vyzdívek či konstrukčních keramických prvků – u nichž se vyžaduje kombinace odolnosti vůči vysokým teplotám, mechanické stability a poměrně příznivých termofyzikálních vlastností [8].

2.2 Metodologie

Základní termofyzikální vlastnosti byly stanoveny v laboratorních podmínkách. Znalost těchto vlastností je nezbytná pro posouzení vhodnosti materiálu pro aplikace v oblasti akumulace tepelné energie. Konkrétně byly měřeny tepelná vodivost, měrná tepelná kapacita a objemová hmotnost, neboť tyto parametry společně určují teplotní vodivost.

Metoda laserového záblesku (Laser Flash Method)

Tepelná vodivost byla stanovena výpočtem pomocí následující rovnice:

$$k = a \cdot c_p \cdot \rho \quad (W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}) \qquad (1)$$

kde k je tepelná vodivost ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$), α je teplotní vodivost ($m^2 \cdot s^{-1}$), c_p je měrná tepelná kapacita ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$) a ρ je hustota ($kg \cdot m^{-3}$).

Pro řešení rovnice (1) byly teplotní vodivost (α) a měrná tepelná kapacita (c_p) stanoveny experimentálně pomocí zařízení typu „laser flash“ (Laser Flash Apparatus) DLF 1600. Teplotní vodivost je úměrná rychlosti šíření tepelné vlny zkoumaným materiálem. Vzorek je v přístroji nejprve zahřát elektrickou pecí na požadovanou teplotu měření. Následně je jedna strana vzorku ozářena přesně definovaným laserovým impulzem, přičemž na protilehlé straně je pomocí bezkontaktního infračerveného detektoru sledován nárůst teploty v závislosti na čase. Z takto zaznamenané křivky teploty v závislosti na čase přístroj vypočítá teplotní vodivost materiálu. S využitím referenčního materiálu, jehož měrná tepelná kapacita je známa z tabulek, přístroj současně stanoví měrnou tepelnou kapacitu zkoumaného vzorku. Zařízení DLF 1600 umožňuje měření těchto parametrů v rozsahu od pokojové teploty až do 1600 °C.

Dilatometrie

Dilatometrie je metoda založená na sledování rozměrových změn vzorku v závislosti na teplotě a/nebo čase. Během měření působí na vzorek zanedbatelná síla, zatímco je vzorek vystaven řízenému teplotnímu programu. Vzorek lze zahřívat, ochlazovat, udržovat na konstantní (izotermické) teplotě nebo vystavit jiným teplotním profilům. Střední koeficient lineární teplotní roztažnosti se určuje měřením změny délky vzorku v závislosti na teplotě pomocí dilatometru:

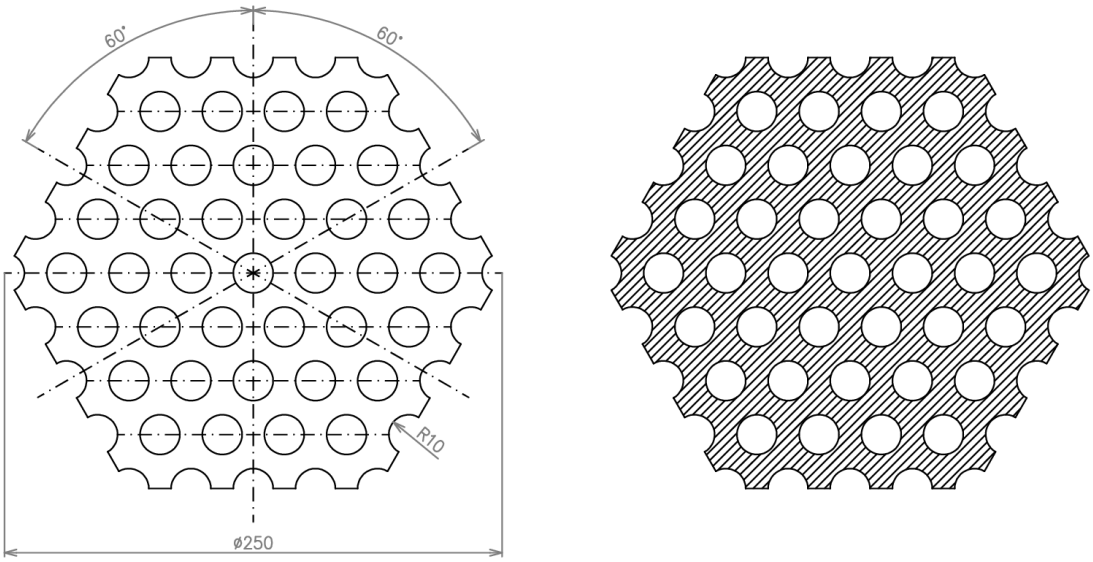
$$\bar{\alpha} = (1 / \Delta t) * (\Delta L / L_0) \quad (K^{-1}) \qquad (2)$$

Kde ΔL je změna délky vzorku (m) a L_0 je délka vzorku při referenční teplotě (m). Závislost objemové hustoty na teplotě se určuje měřením geometrické objemové hustoty při pokojové teplotě a měřením teplotní roztažnosti materiálu pomocí dilatometru. Přístroj DIL803 umožňuje měření teplotní roztažnosti od pokojové teploty až do 1500 °C.

Numerické modelování procesu ohřevu a ochlazování

Pro numerické modelování byl zvolen návrh keramického bloku používaného v ohřívačích větru nebo regenerativních výměnících tepla (viz **Obr. 2**). Geometrie byla vytvořena v programu AutoCAD a následně

importována do softwaru ANSYS 2021 R2, kde byl původní 2D model pomocí nástroje DesignModeler převeden na 3D těleso.



Obr. 2 Geometrie tvarovky

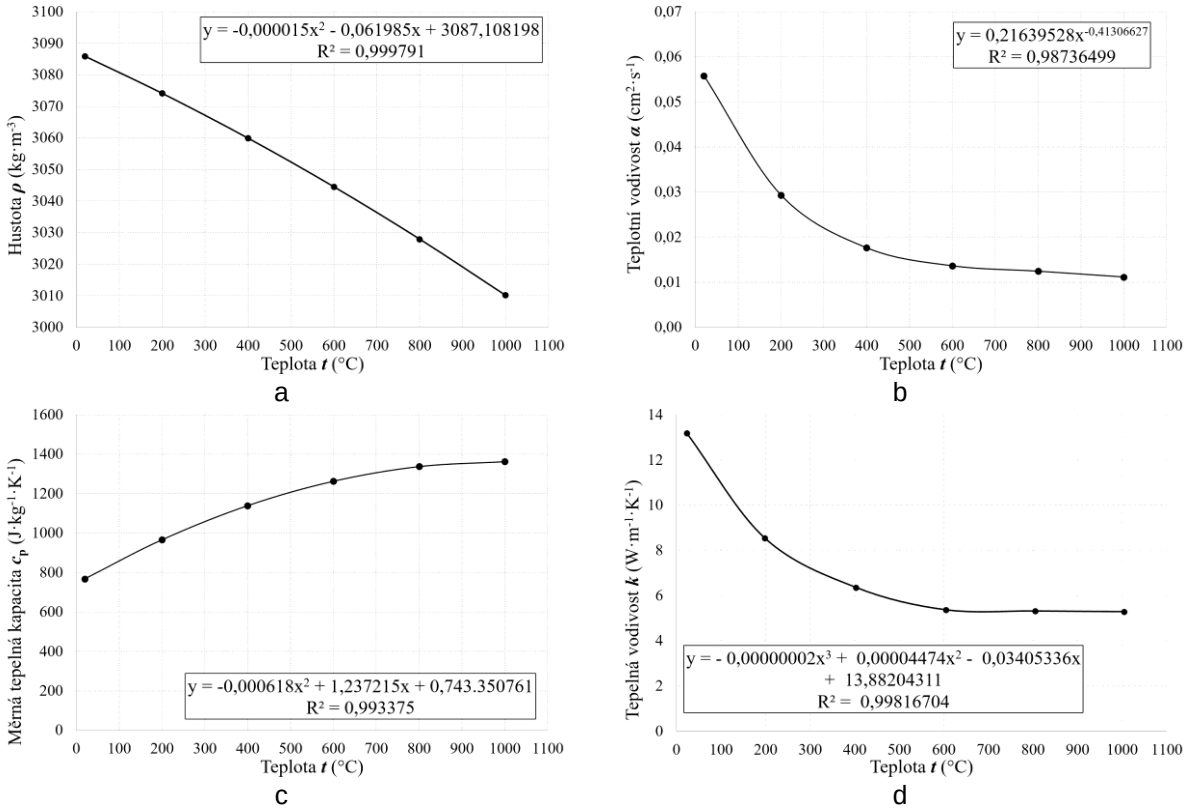
Výpočetní síť byla vytvořena pomocí modulu Meshing, zatímco simulace a následné analýzy byly provedeny v programu Fluent. V uvažovaném akumulačním systému by keramický blok zaujímal plochu 0,0406 m², přičemž 62,9 % průřezu tvoří kruhové kanálky pro teplonosné médium a zbývající část slouží jako akumulační materiál. Sloupec bloků o výšce 1 m má celkovou hmotnost 77,9 kg. Numerická simulace uvažuje idealizovaný provozní cyklus v rozmezí 100 až 1000 °C, kde nabíjení probíhá pomocí vzduchu o teplotě 1100 °C a vybíjení pomocí vzduchu o teplotě 20 °C. Byly analyzovány tři varianty rychlosti vstupního vzduchu: 3, 5 a 7 $m \cdot s^{-1}$.

2.3 Výsledky a diskuze

Tab. 2 uvádí hodnoty naměřené v našich laboratořích pomocí metody laserového záblesku (Laser Flash Analysis) a dilatometru; tyto hodnoty byly v numerickém modelu použity jako materiálové vlastnosti.

Tab. 2 Naměřené výsledky

Materiálové vlastnosti				
t	***ρ***	***a***	c_p	***k***
(°C)	**($kg \cdot m^{-3}$)**	**($cm^2 \cdot s^{-1}$)**	**($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)**	**($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)**
20	3085,8	0,0558	767,8	13,22
200	3074,1	0,0293	966,0	8,70
400	3059,9	0,0176	1139,3	6,14
600	3044,5	0,0136	1263,2	5,24
800	3027,9	0,0124	1337,6	5,03
1000	3010,1	0,0111	1362,5	4,57



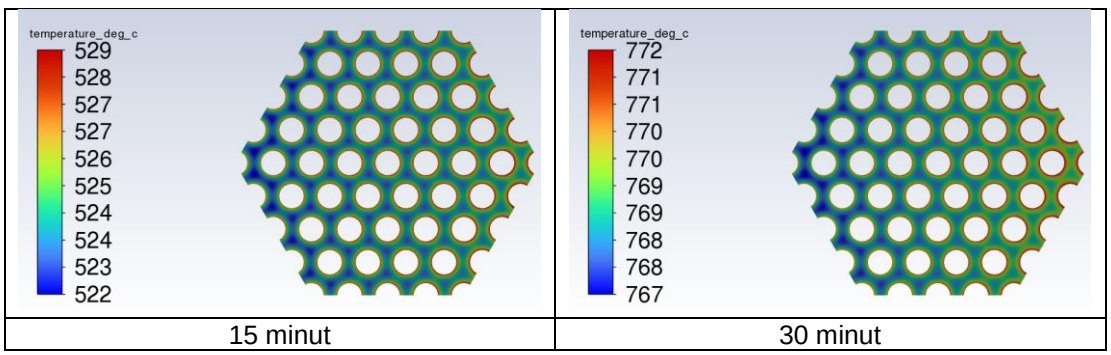
Obr. 3 Materiálové vlastnosti získané měřením

Naměřené materiálové vlastnosti v závislosti na teplotě jsou na **Obr. 3a – 3d.**

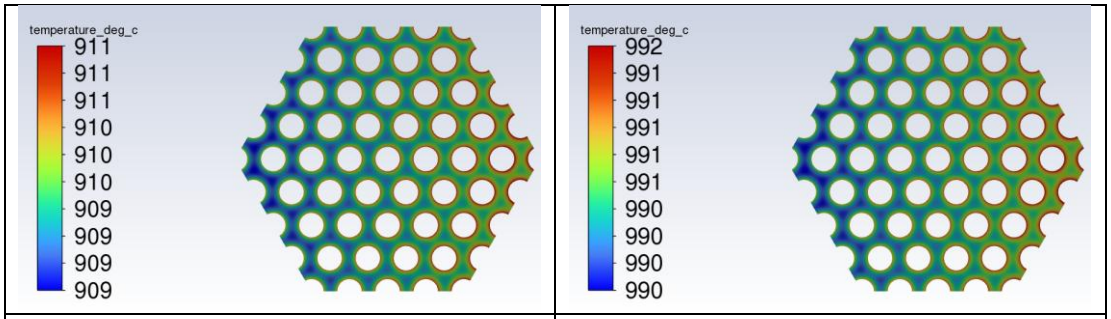
Časový vývoj teplotních polí, znázorněný na **Obr. 4**, ukazuje, že uvnitř bloku nevznikají žádné významné teplotní gradienty; to platí pro všechny tři varianty.

Průměrné teploty uvnitř tvarové žáruvzdorné cihly pro všechny tři varianty jsou uvedeny na **Obr. 5a**, rychlosti nabíjení a vybíjení pak na **Obr. 5b**. Časy nabíjení a vybíjení jsou znázorněny na **Obr. 6a** a průměrné výkony při nabíjení a vybíjení na **Obr. 6b**.

Skutečné doby nabíjení a vybíjení, stejně jako odpovídající výkony, se budou od idealizovaných výsledků pravděpodobně lišit v důsledku několika faktorů, mezi něž patří například neideální obrácení směru proudění teplonosné látky. Přechody mezi jednotlivými provozními stavy budou méně náhlé a mezi fázemi nabíjení a vybíjení vznikne časová prodleva, jejíž délka bude záviset na konkrétní potřebě tepla odebíraného ze zásobníkového systému.

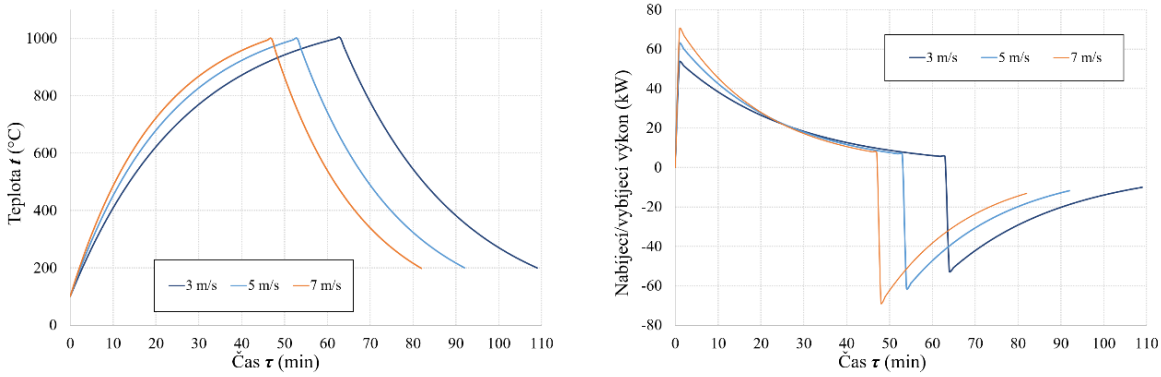


15 minut	30 minut



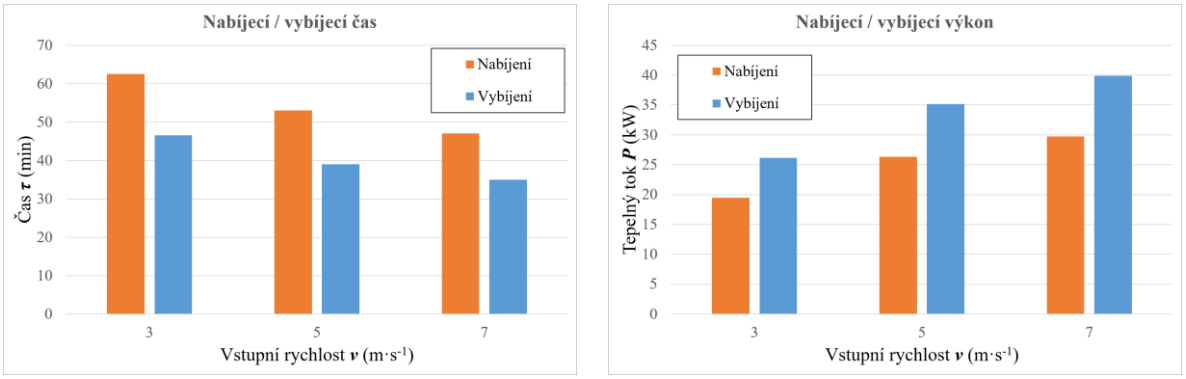
45 minut	60 minut

Obr. 4 Teplotní pole v příčném řezu tvarovkou při vstupní rychlosti 3 m·s^{-1}



a b

Obr. 5 Výsledky získané numerickým modelováním



a b

Obr. 6 Výsledky získané numerickým modelováním

3. ZÁVĚR

Na základě provedené experimentální a numerické studie vykazují korundové keramické materiály velmi příznivé vlastnosti pro využití v systémech vysokoteplotního akumulování tepelné energie. Termofyzikální měření v širokém teplotním rozsahu ukázala, že s rostoucí teplotou se zvyšuje měrná tepelná kapacita, zatímco tepelná vodivost a tepelná difuzivita klesají, což výrazně ovlivňuje přenos tepla uvnitř materiálu. Tato experimentální data byla úspěšně zahrnuta do numerického modelu, který prokázal poměrně rovnoměrné rozložení teploty uvnitř akumulačního bloku a umožnil stanovit charakteristické časy nabíjení a vybíjení i odpovídající výkonové parametry systému. Analýza rovněž poukázala na to, že reálný provoz může být ovlivněn neideálními podmínkami proudění a přechodovými jevy – faktory, které je nutné zohlednit při návrhu

zařízení. Celkově lze říci, že kombinace experimentální charakterizace a numerického modelování představuje účinný nástroj pro optimalizaci systémů vysokoteplotní akumulace tepla a potvrzuje slibný aplikační potenciál korundových materiálů.

PODĚKOVÁNÍ

Autoři děkují za finanční podporu z projektu č. CZ.02.01.01/00/22_008/0004631 „Materiály a technologie pro udržitelný rozvoj“ v rámci Operačního programu Jan Amos Komenský, financovaného Evropskou unií a ze státního rozpočtu České republiky; dále z projektu „CirkArena“ (č. CZ.10.03.01/00/22_003/0000045), podpořeného z Fondu pro spravedlivou transformaci v rámci Operačního programu Spravedlivá transformace pod záštitou Ministerstva životního prostředí ČR; a rovněž z projektu č. SP2026/065 – „Pokročilé materiály pro udržitelnou energetiku a životní prostředí“.

Data o vlastnostech materiálů jsou k dispozici zde: 10.5281/zenodo.23991117.

LITERATURA

[1] PAUL, A.; F. HOLY; M. TEXTOR a S. LECHNER. High temperature sensible thermal energy storage as a crucial element of Carnot Batteries: Overall classification and technical review based on parameters and key figures. Journal of Energy Storage. 2022, vol. 56, Part C, art. no. 106015. ISSN 2352-152X.

[2] ELALFY, Dina A.; Eid GOUDA; Mohamed Fawzi KOTB; Vladimír BUREŠ a Bishoy E. SEDHOM. Comprehensive review of energy storage systems technologies, objectives, challenges, and future trends. Energy Strategy Reviews. 2024, vol. 54, art. no. 101482.

[3] SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, Alberto; Inés JIMÉNEZ-MONTERO a Antonio SORIA-VERDUGO. Experimental discharge analysis of a high-temperature thermal energy storage system made of alumina blocks. Applied Thermal Engineering. 2025, vol. 267, art. no. 125653.

[4] CHUNG, K. M. et al. Measurement and analysis of thermal conductivity of ceramic particle beds for solar thermal energy storage. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2021, vol. 230, art. no. 111271.

[5] FERRER, Gerard; Camila BARRENECHE; Aran SOLÉ; Ingrid MARTORELL a Luisa F. CABEZA. New proposed methodology for specific heat capacity determination of materials for thermal energy storage (TES) by DSC. Journal of Energy Storage. 2017, vol. 11, pp. 1–6.

[6] SHRIVASTAVA, Aroh; Vyom DESAI a Paritosh CHAUDHURI. Thermal expansion studies of Li_2TiO_3 by dilatometry and in-situ high-temperature X-ray diffraction. Ceramics International. 2024, vol. 50(1), pp. 1756–1763.

[7] HOMA, Maksymilian; Krzysztof SORNEK; Wojciech GORYL; Karolina PAPIS-FRĄCZEK; Paweł L. ŻAK a Rafał DAŃKO. Numerical analysis of the prototype of the high-temperature thermal energy storage based on sand bed. Energy. 2025, vol. 333, art. no. 137472.

[8] IKELEJI, R. O. a T. BELLO-OCHENDE. Numerical simulation of a thermal energy storage system using sunrise and sunset transient temperature models. Renewable Energy. 2024, vol. 227, art. no. 120532.