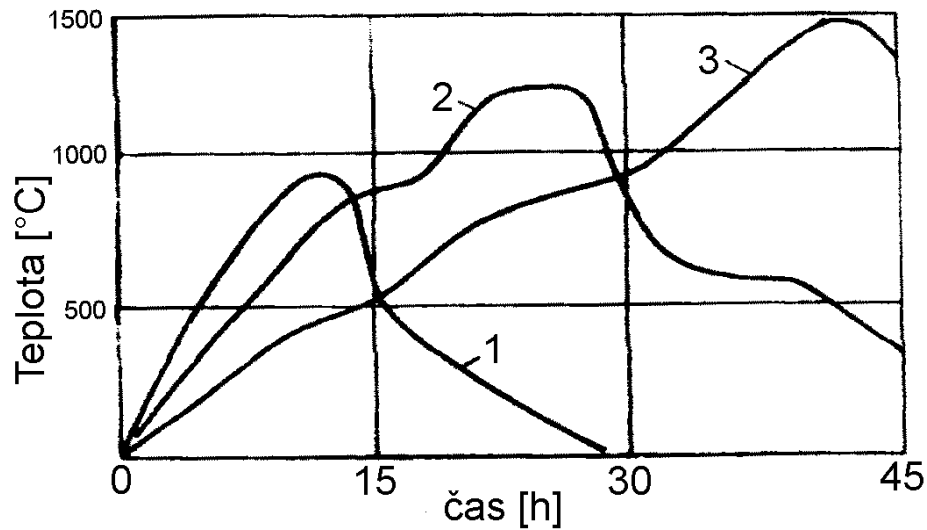


# 6. Výpal

**Výpal** = tepelné zpracování keramické výrobní směsi podle pálicí křivky.

- ekonomicky náročný proces (30-50 % ceny výrobku),
- výlisek definitivně ztrácí své plastické vlastnosti.



## 6.1 Procesy ve střepech během výpalu

- **Slinování = zpevňování práškové nebo pórovité látky vzájemným spojováním zrn účinkem teploty, aniž by se musela látka tavit.**

výchozí látka → **slinutí** → zeskelnění → tavení

- **Slinování → snižování pórovitosti (zhutňování) při zachování tvaru.**
- *Slinutý výrobek může obsahovat póry x zeskelněný již ne.*
- Teplota slinutí (zhutnění)

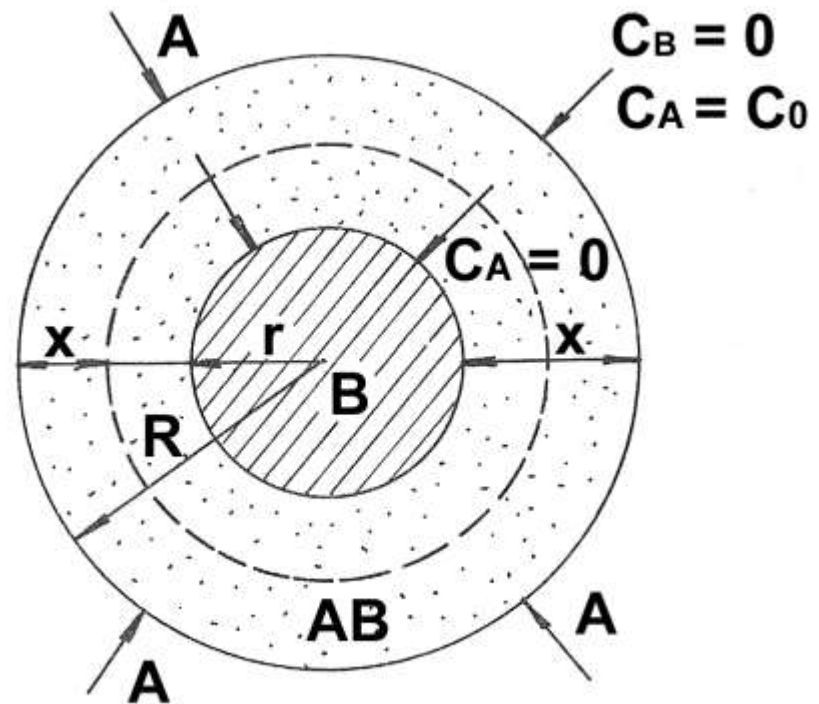
Slinování může probíhat v systému:

- pouze z pevných fází (***slinování bez taveninové***),
- v systému z pevné a kapalné fáze (***slinování za přítomnosti taveniny***).

Slinování ve vícesložkovém systému – reakce mezi zrny surovinové směsi =  
***reakce v tuhé fázi***

## 6.1.1 Reakce v tuhé fázi

- mezi pevnými látkami difúzí částic krystalovou mřížkou.
- **kritická teplota** ( $0,8 \cdot T_T$ )  $\rightarrow$  dostatečná pohyblivost atomů pro výměnu pozic.
- povrchové reakce na styčných plochách zrn, řízeny difúzí,
- **rychlost přírůstku tloušťky vrstvy produktu AB je nepřímo úměrná vytvořené tloušťce vrstvy v čase  $t$ .**

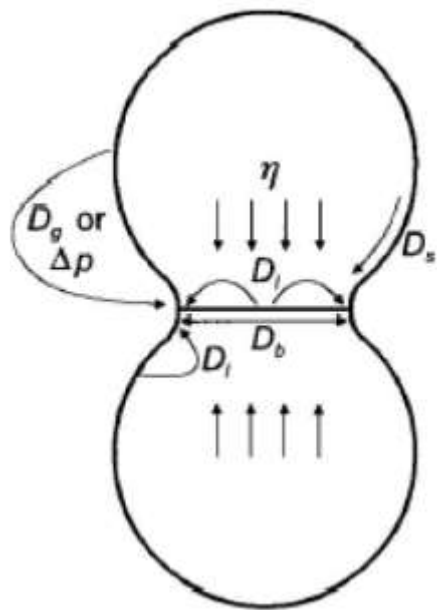


## 6.1.2 Slinování bez účasti taveniny

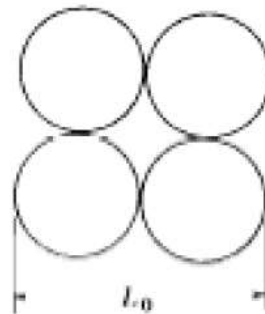
- v keramice méně časté.
- fyzikální charakter bez chemických reakcí (u monokomponentních systémů - speciální keramika).

### Stádia:

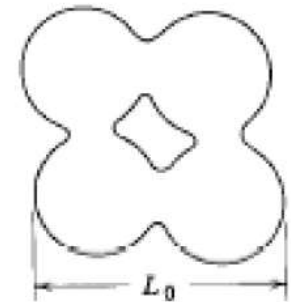
1. tvorba krčku mezi zrny a jejich srůst - vznik uzavřených pórů ,
2. zhutňování vlivem eliminace pórů - zmenšování pórů.



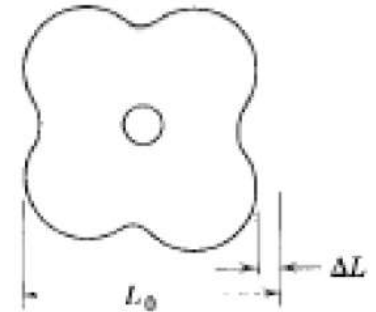
Kingeryho  
model



Změny v tvare  
pórov →



Změny v tvare  
a zmenšování →

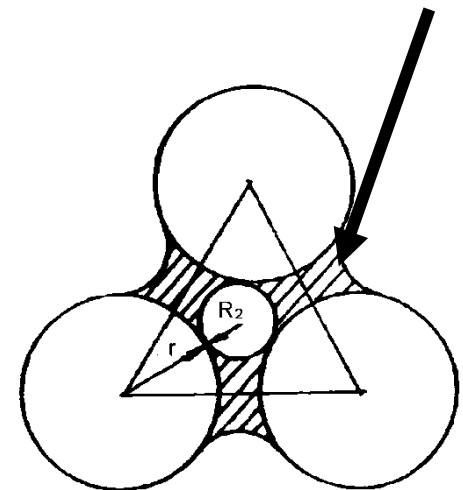
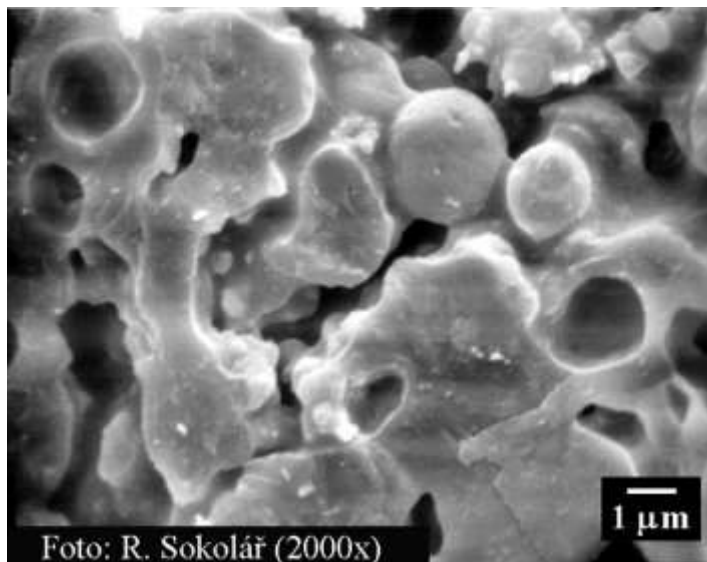
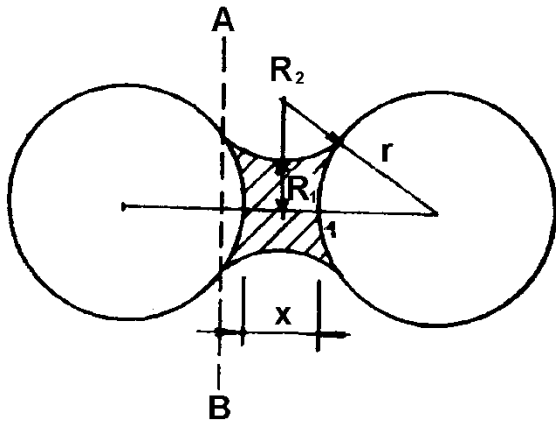


- Slinování způsobeno viskózním a plastickým tokem, vypařováním a kondenzací, vnitřní a povrchovou difúzí.

# 6.1.3 Slinování za účasti taveniny

- nejčastější způsob slinování silikátů.
- vícesložkový systém nad teplotou tání jedné komponenty nebo eutektika:
  - 1. Přeskupování systému** - tok zrn s taveninou (dostatečné množství taveniny asi 40 %) → hutnější skladba zrn a smršťování systému. Typické pro tzv. nereaktivní soustavy.
  - 2. Rozpouštění a opětovné vylučování** - prostor mezi zrny není zcela vyplněn taveninou, zrna se stýkají a jsou do sebe zaklíněna. Tuhá fáze se v místě styku odstraňuje rozpouštěním ⇒ přibližování zrn.
  - 3. Slinování v pevném stavu** - tavenina nesmáčí celý povrch zrn, zpomaluje se zhutňování a rychlost je stejná, jako při slinování bez taveniny.

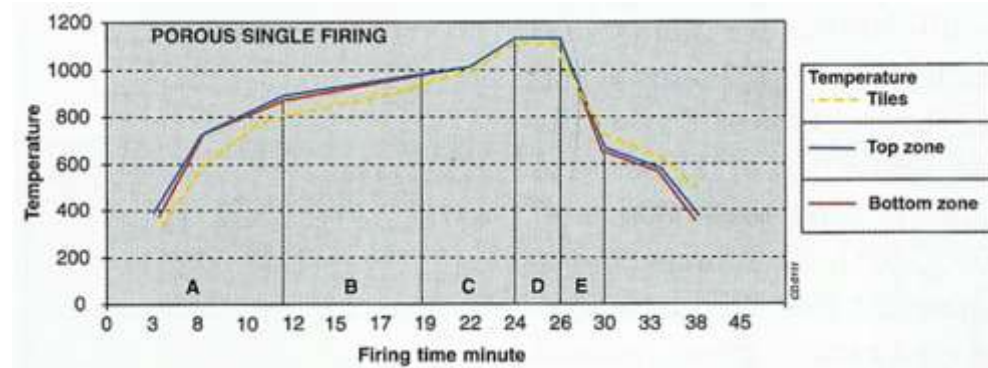
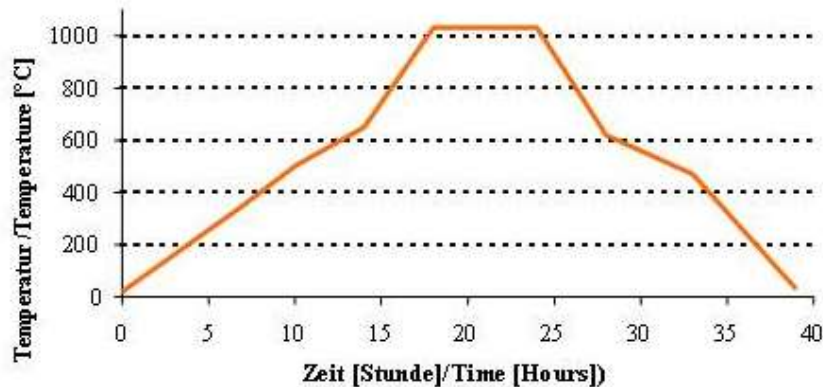
Model - dvě kulové částice mezi nimiž je jisté množství taveniny, které tvoří tzv. **nodoid**.



# 6.2 Technologie výpalu

Průběh výpalu popsán pálicí křivkou:

- výše maximální vypalovací teploty ( $t$ ),
- doba výpalu ( $t$ ) a
- rychlost změny teploty ( $\Delta t$ ),
- izotermické prodlevy (přeměny, rozklady, max. teplota).



**Cíl:** minimalizace spotřeby energie při krátké době výpalu + dosažení jakostních parametrů výrobků.

Stanovení pálicí křivky: z teoretických znalostí chování pracovní směsi – TGA, DTA, DKTA, slínavost).

→ limitní hodnoty rychlosti ohřevu, teplotních prodlev a rychlosti chlazení v závislosti na teplotě → **optimální křivka výpalu**.

# Pozn. Laboratorní pálicí křivky

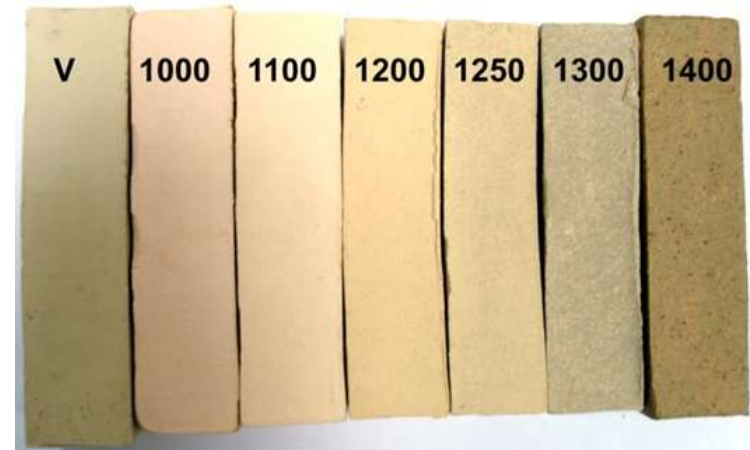
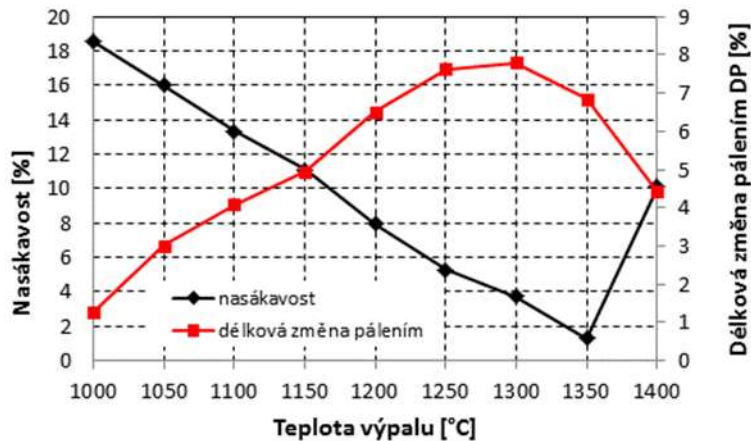
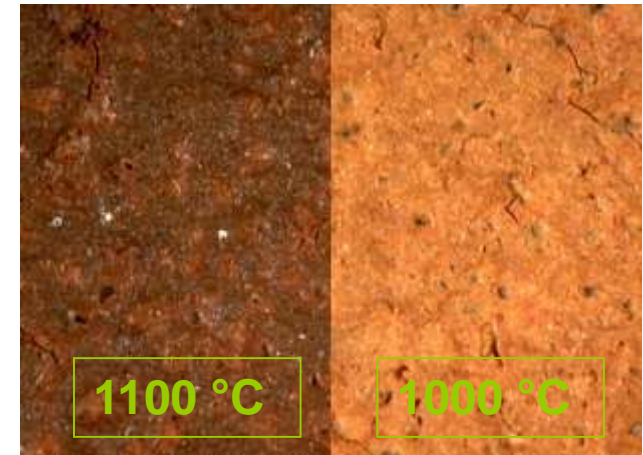
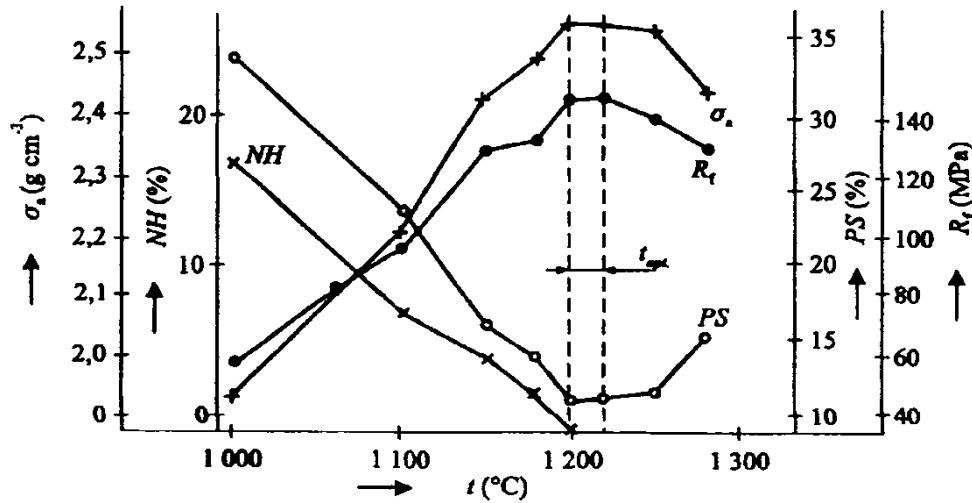
## ČSN 72 1082 – Vypalovací zkoušky keramických surovin:

- do 800 °C max. 400 °C.h<sup>-1</sup> (tj. nejméně 2 hodiny) a
- nad 800 °C rychlostí 100 až 200 °C.h<sup>-1</sup> až do předepsané teploty s izotermickou výdrží obvykle 2 hodiny.
- Samovolné chlazení - max. 300 °C za hodinu.

## ČSN 72 1565-4 – Zkoušení cihlářských zemin – Vytváření, sušení a výpal zkušebních tělísek:

- do 600 °C stoupá teplota max. rychlostí 100 – 200 °C za hodinu,
- při 600 °C izotermická výdrž 1 hodina,
- od 600 °C po dosažení vypalovací teploty stoupá teplota rychlostí max. 80 – 200 °C za hodinu,
- po dosažení vypalovací teploty následuje izotermická výdrž 2 hodiny,
- chlazení je samovolné s maximálním přípustným poklesem teploty 300 °C za hodinu.

# Optimální teplota výpalu = teplota, při níž po ochlazení na pokojovou teplotu získá výrobek požadované vlastnosti



Teplota	1000	1050	1100	1150	1200	1250	1300	1350	1400
OH [kg.m <sup>-3</sup> ]	1791	1869	1976	2058	2156	2187	2259	2219	1877
PZ [%]	33,2	29,9	26,3	22,8	17,2	11,5	8,5	2,9	19,0
ZH [kg.m <sup>-3</sup> ]	2682	2667	2683	2667	2603	2471	2468	2396	2316

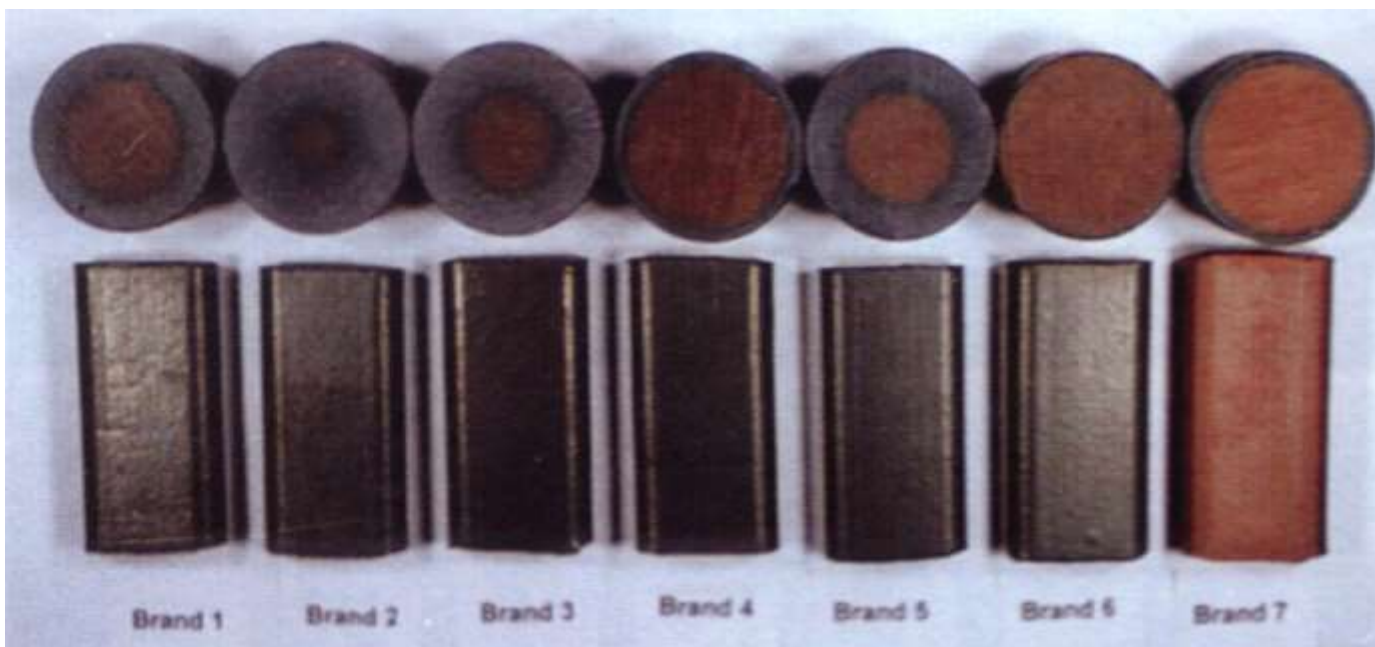


## 6.2.1 Prostředí při výpalu

Pecní prostředí ovlivňuje slinování a barvu vypáleného střepu.

Podle přebytku kyslíku:

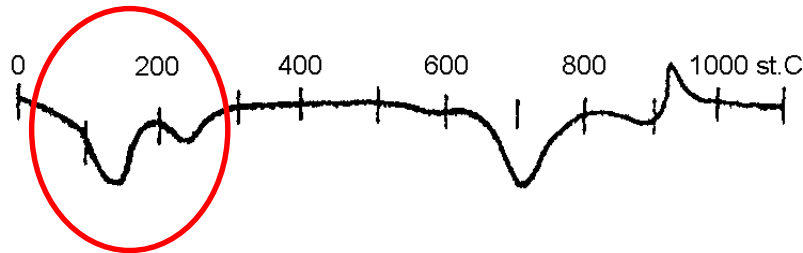
- **oxidační prostředí** - spalování paliva se děje za přebytku kyslíku 2 – 5 %,
- **neutrální prostředí** – přebytek kyslíku 1 – 2 %
- **redukční prostředí (RP)** - nedostatek kyslíku pro spalování paliva, obsah kyslíku je nižší než 1 %). RP způsobuje:
  - kovově šedou barvu střepu (redukce  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ),
  - snížení teploty výpalu za přítomnosti oxidů železa



## 6.2.2 Etapy výpalu keramického střepeu

### **ETAPA 1 – Dosoušení:**

- pokračováním sušení (cca do 300 °C),
- rychlost nárůstu teploty - podle obsahu vody ve výsušku (pozor na třívrstvé jílové minerály - montmorillonit),
- žádné reakce v tuhém stavu (mimo dehydratace sádrovce).



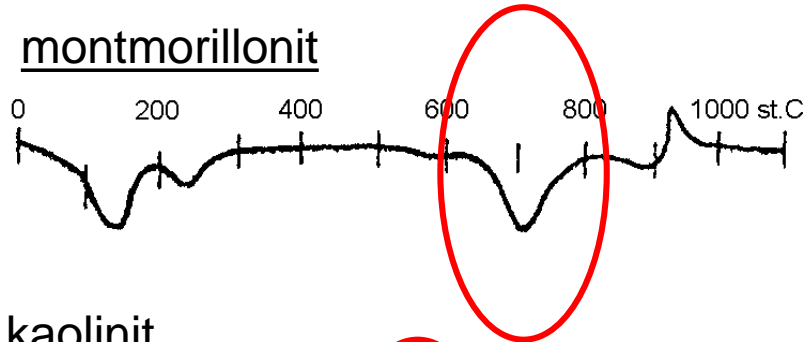
### **ETAPA 2 – Rozklady, přeměny, vyhořívání, počátek reakcí v tuhé fázi:**

- odstraňování chemicky vázané vody (rozklad) jílových minerálů,
- rozklad nejílových minerálů,
- modifikační přeměny,
- vyhořívání organických látek.

# a) Rozklad jílových minerálů



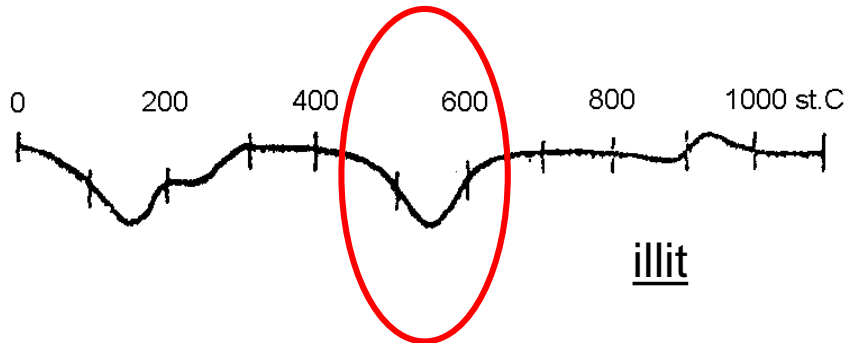
montmorillonit



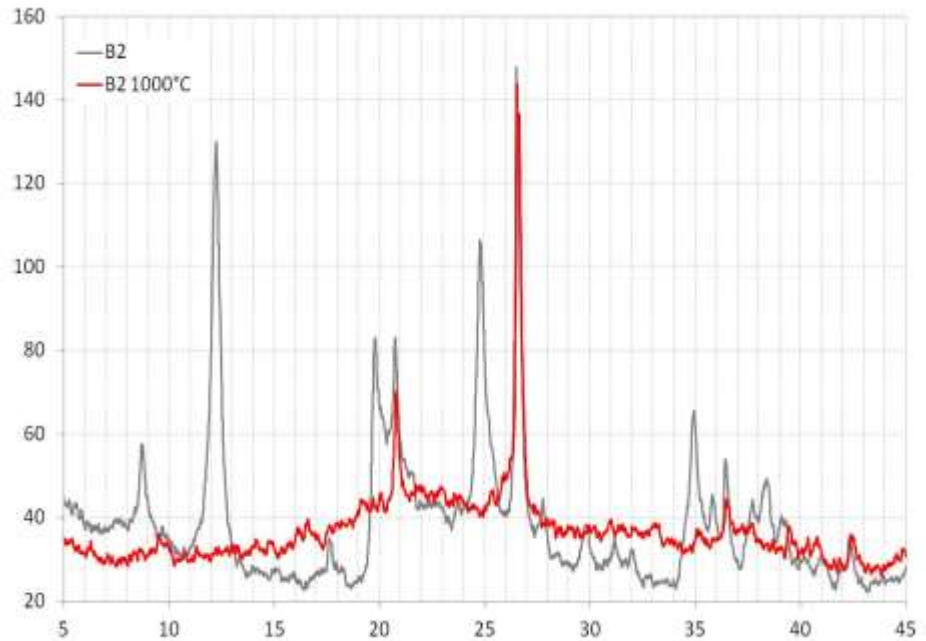
kaolinit

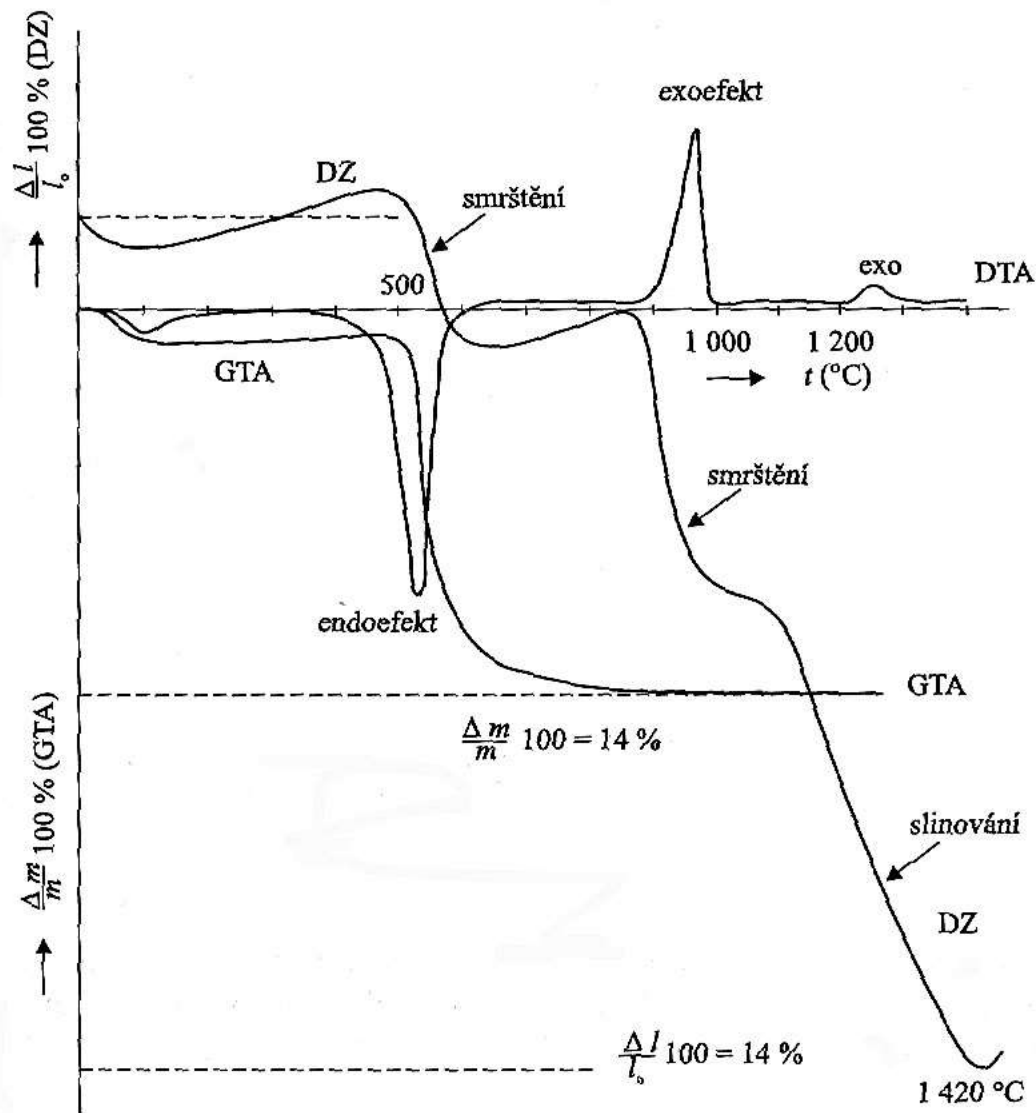


halloysit



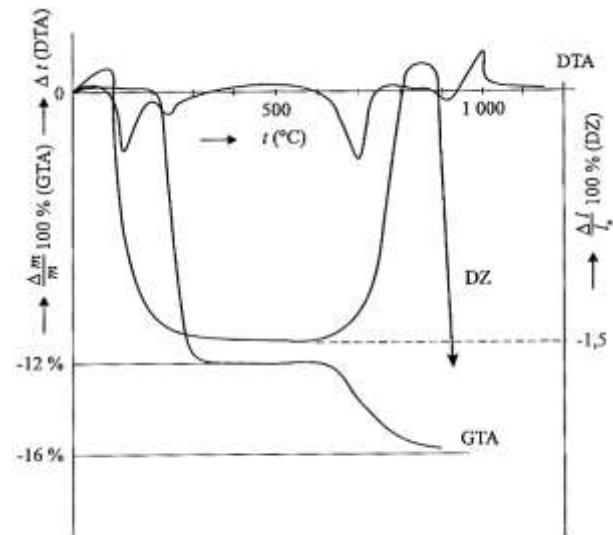
illit



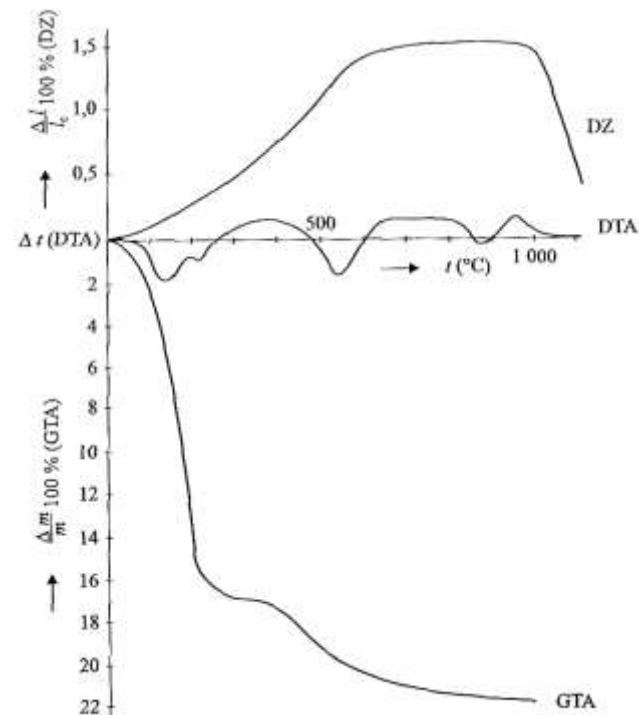


kaolinit

montmorillonit

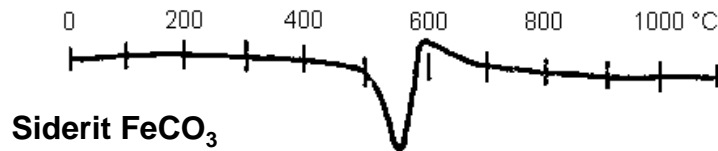


illit

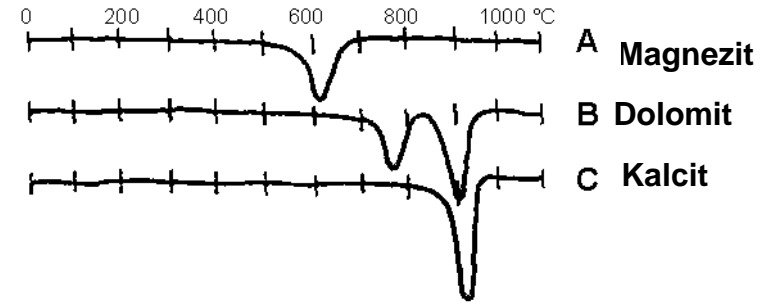


## b) Rozklad nejílových minerálů

### Uhličitany

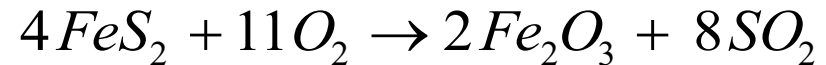


- rozklad kolem 550 °C →  $\text{FeO}$  →  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nad 600 °C



### Sulfidy

**Pyrit:** ( $\text{FeS}_2$ ), krychlový nebo **markasit** ( $\text{FeS}_2$ ), kosočtverečný, oxidace při teplotě kolem 450 °C:



### Hydroxidy

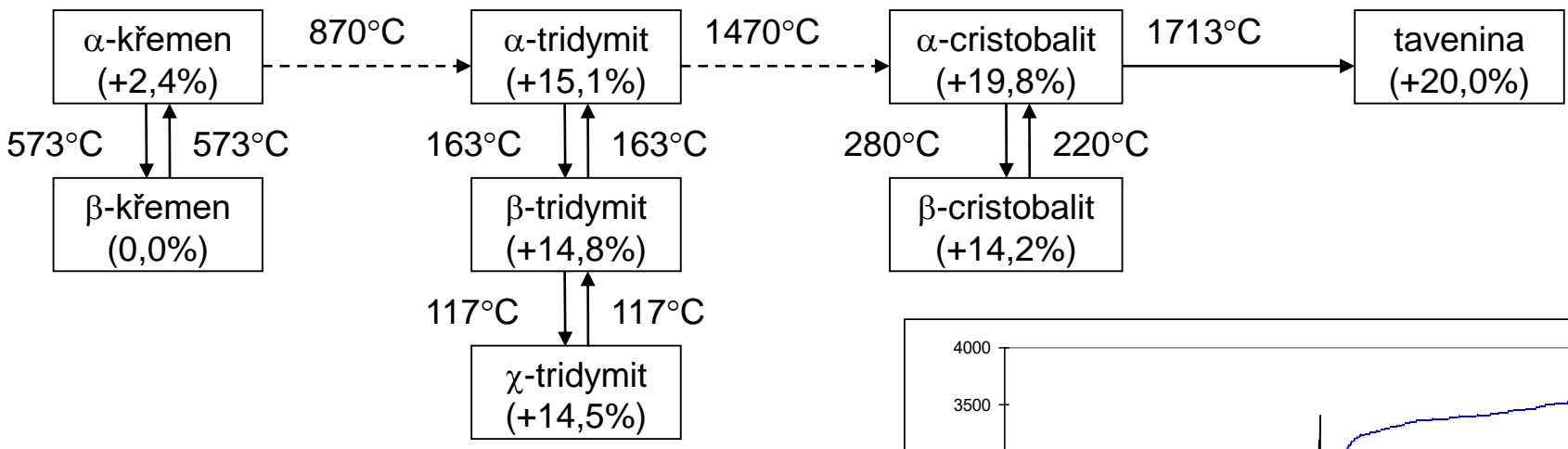
**Limonit  $\text{Fe}(\text{OH})_n$ :** označení špatně krystalických hydrátů železa, skládají se převážně z goethitu  $\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$  a lepidokrokitu  $\gamma\text{-FeO}\cdot\text{OH}$ . Dehydroroxylace 250 - 400 °C.

**Hydrargillit  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$**  ztrácí část vody při 160 °C, zbytek při 350 °C za vzniku  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

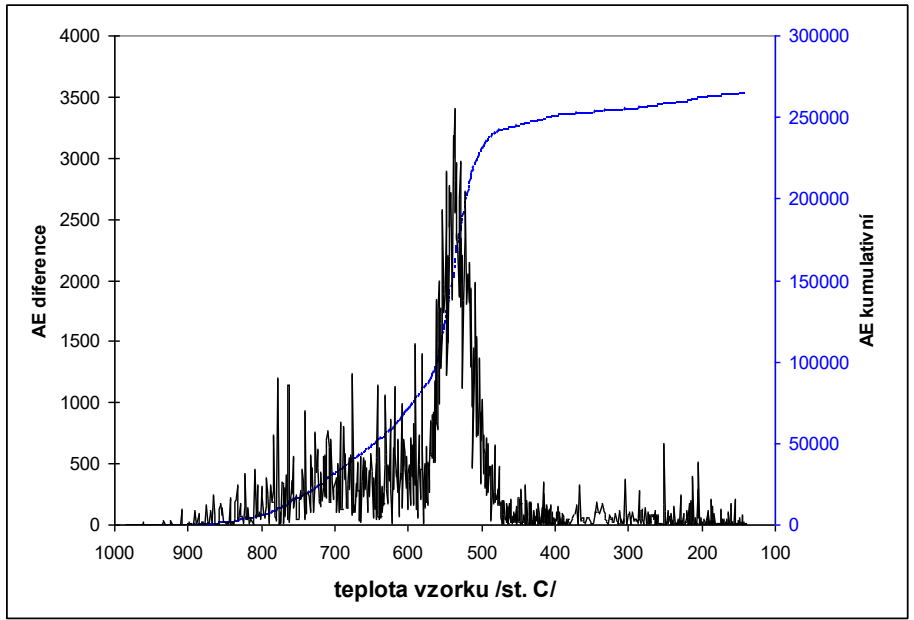
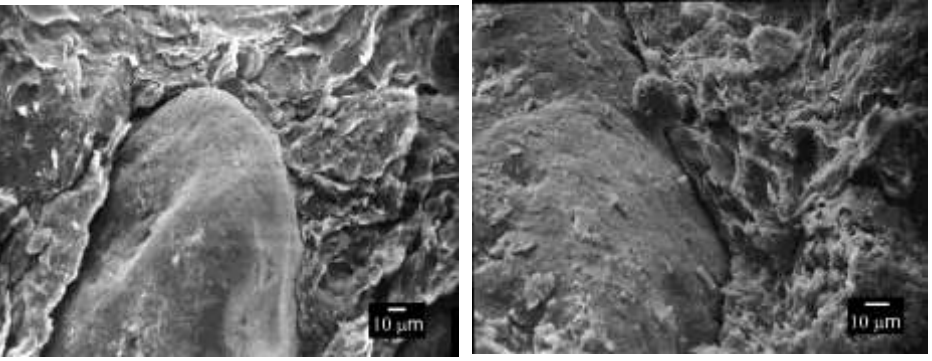
**Diaspor  $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$**  ztrácí vodu od 420 °C za vzniku  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

# c) Modifikační přeměny

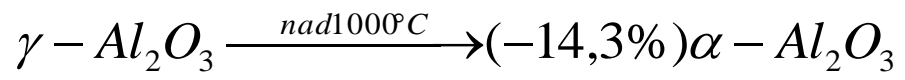
## Křemen



rychlá vratná přeměna →  
 pomalá nevratná přeměna - - - - -

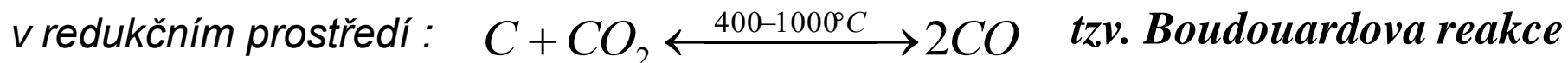
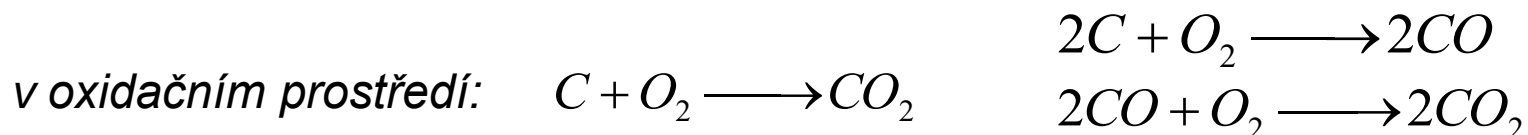


## Korund

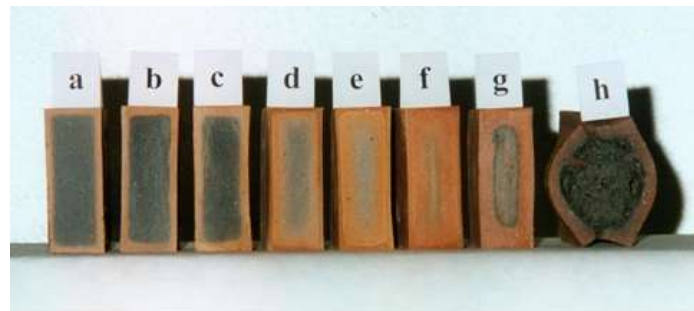
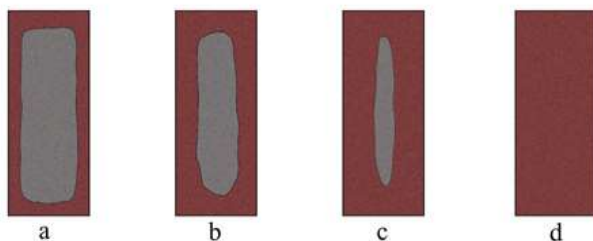


## d) Vyhořívání organických látek

- 300 – 500 °C podle typu OL a prostředí (zgrafitizovaný uhlík až 1200 °C)
- Spalování uhlíku - ne přímou oxidační reakcí, ale řadou dílčích reakcí.
- Kyslík – difuze do střepu a CO<sub>x</sub> - ven ze střepu.
- vliv tavících oxidů (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), uhličitánů, jílových minerálů, druh organických látek, tloušťka střepu (permeabilita střepu) a pecního prostředí.



obrácená BR - vznikající CO difunduje z povrchu střepu do jeho středu (z míst vyšší teploty do míst s nižší teplotou) → rozklad, C se usazuje, CO<sub>2</sub> difunduje z míst nižších teplot do vyšších a při tom reaguje s uhlíkem za vzniku CO a část unikne jako CO<sub>2</sub> ⇒ zpomalování průběhu vyhořívání, vznik **černého jádra**.



## ETAPA 3 - Zhutňování a slinování střepeu

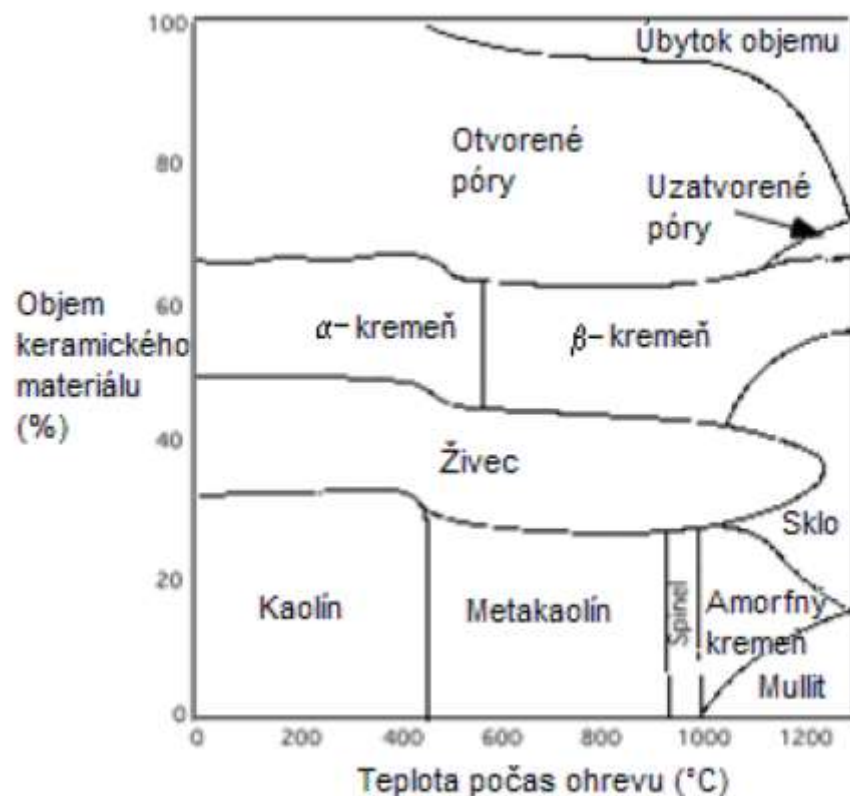
- zvyšování pevnosti střepeu, smršťování střepeu.

**a)** vznik nových fází (minerálů),

**b)** vznik taveniny (eutektické) + později z taveniny (živce),

**c)** redukce železa, nadýmání střepeu.

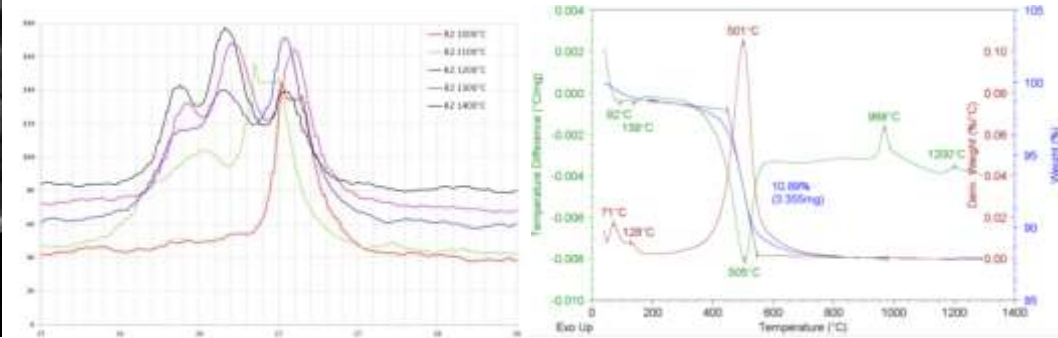
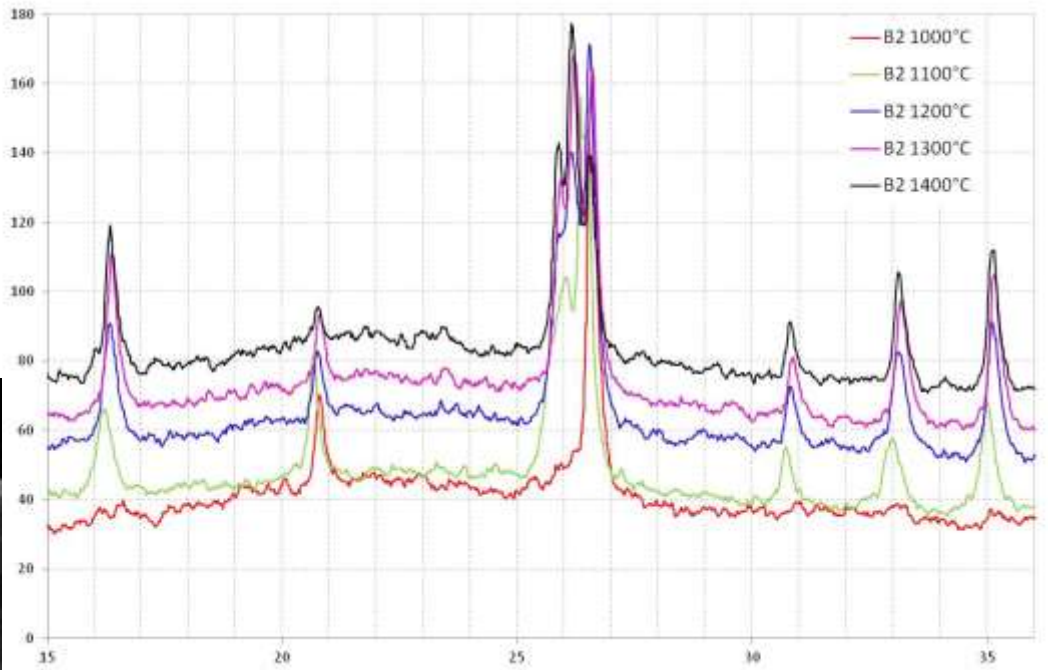
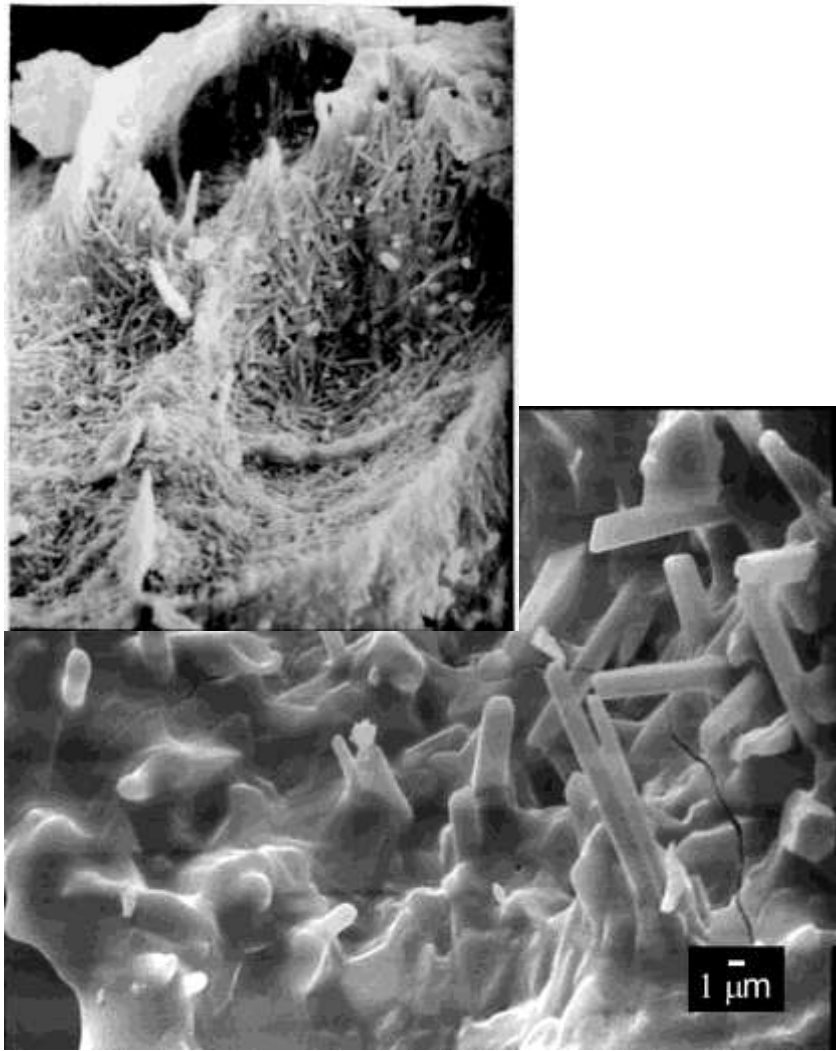
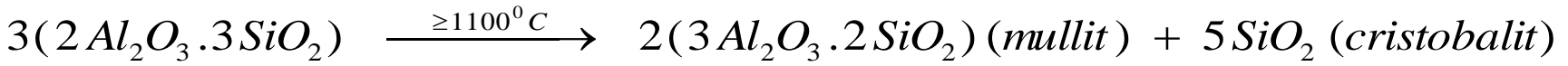
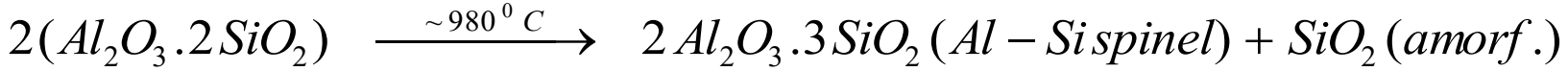
- viskozita nesmí klesnout pod mez deformace střepeu působením gravitace nebo vznikajících plynů (nadýmání)



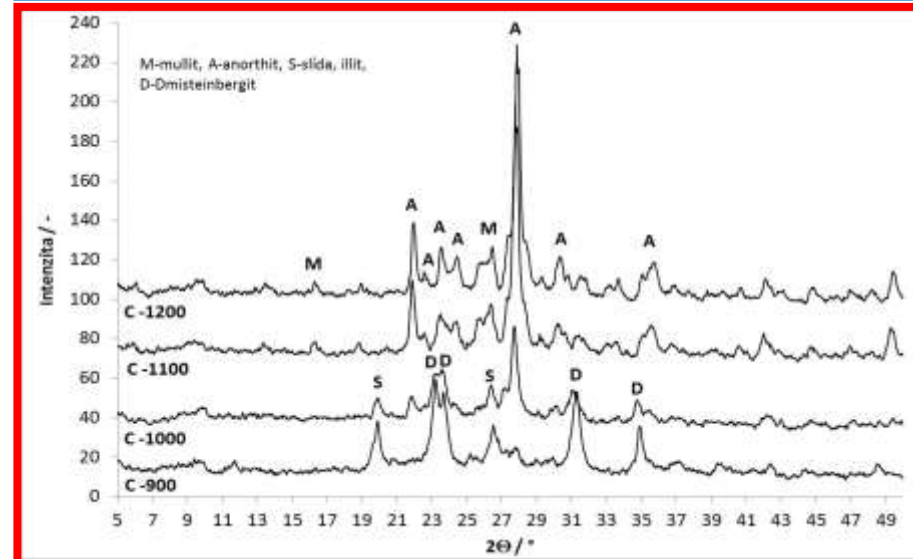
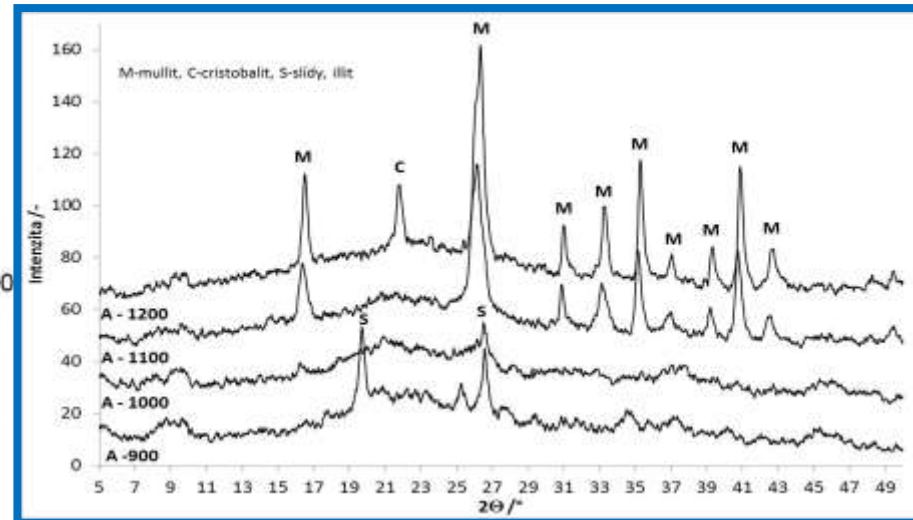
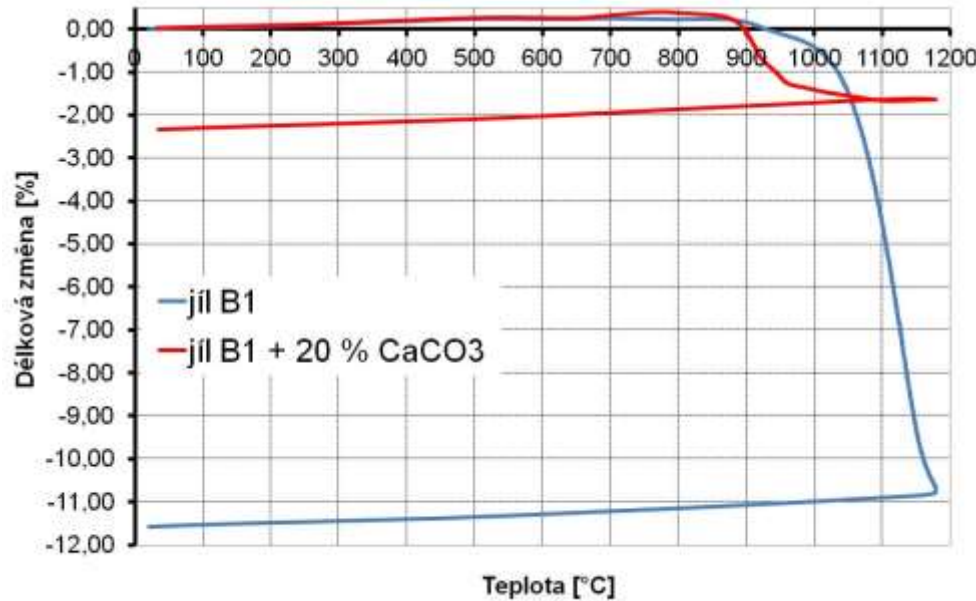
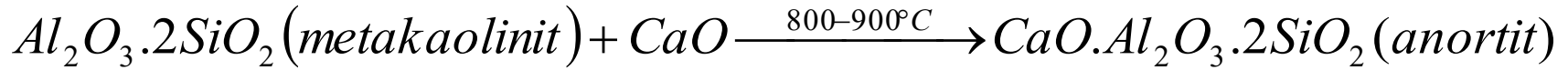
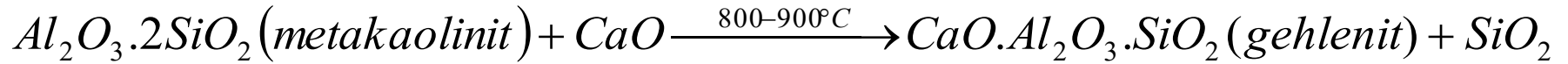


# a) Vznik nových fází

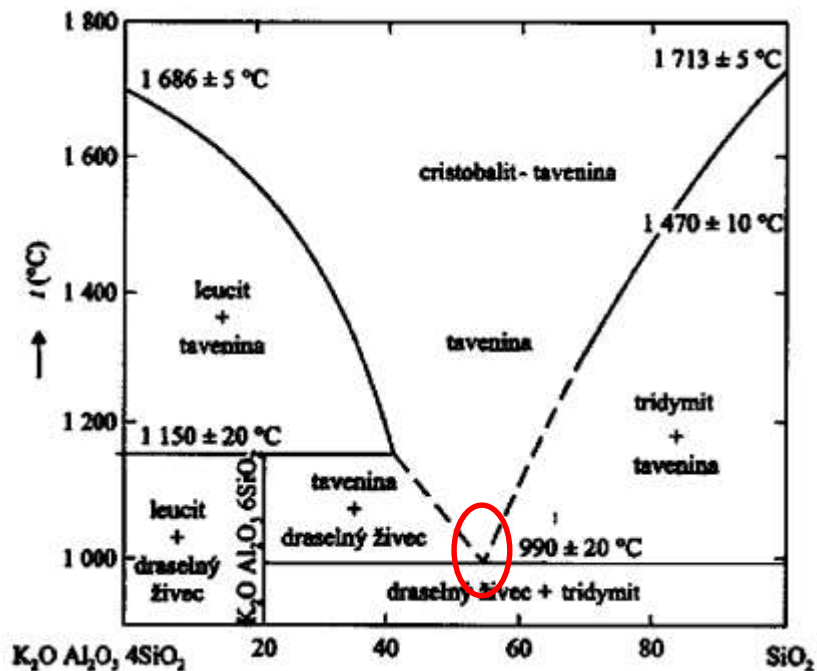
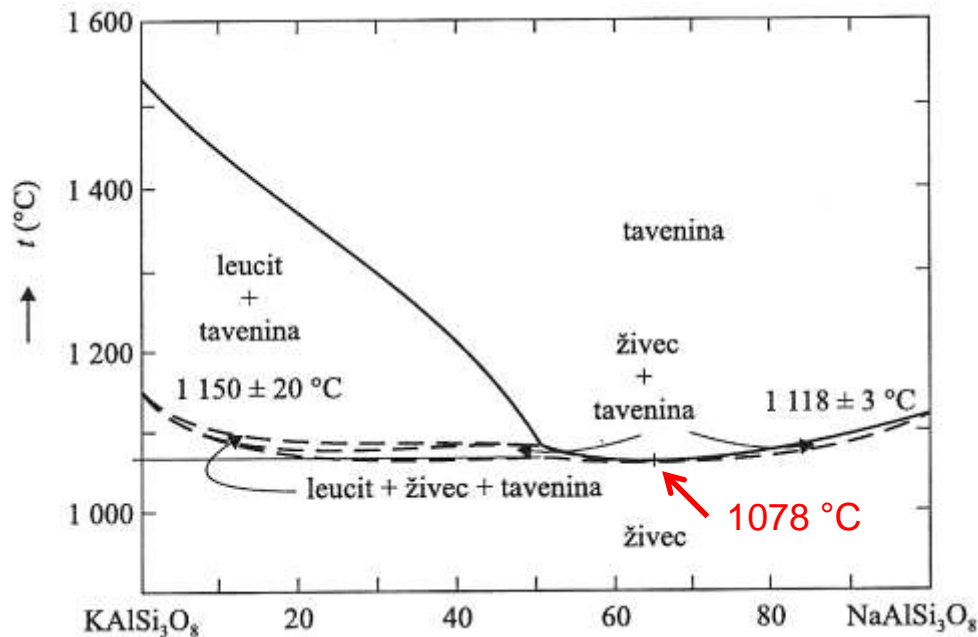
## Mullit



# Anortit, gehlenit



## b) Vznik taveniny



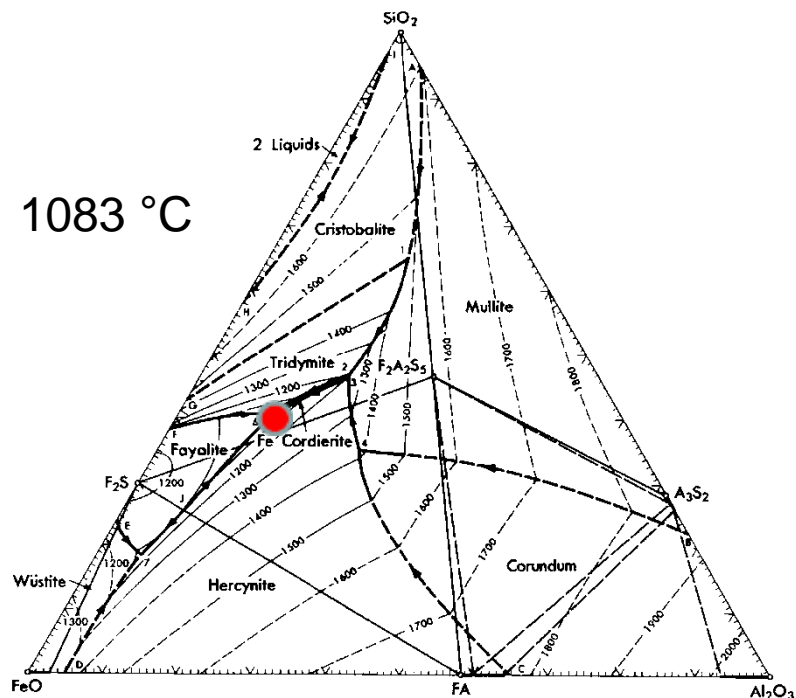
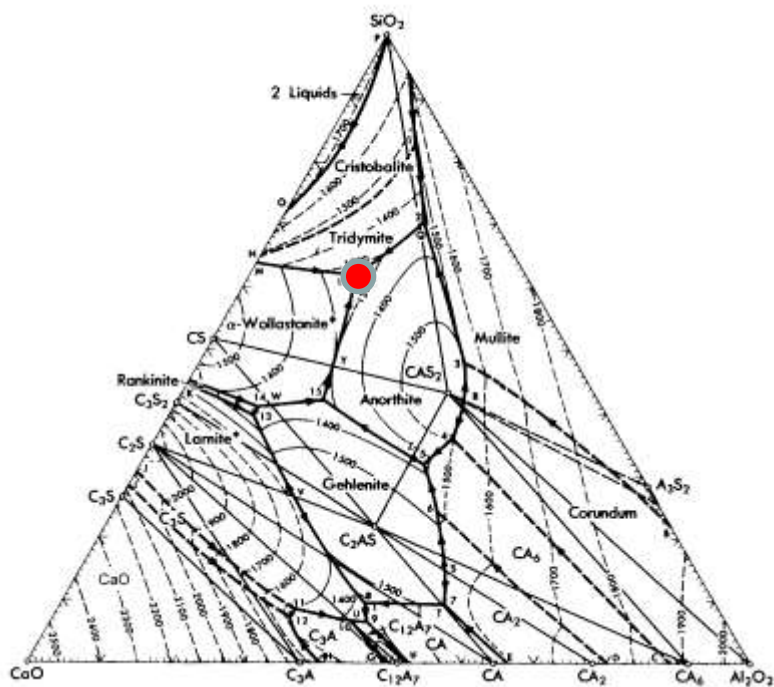
### Eutektika:

K-živec (58,3 %) + křemen (41,7 %): **990 °C**

Na-živec (68,4 %) + křemen (31,6 %): **1062 °C**

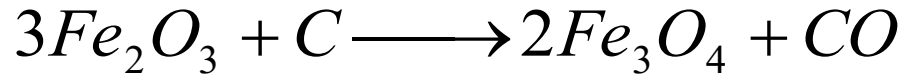
Na-živec (63,3 %) + K-živec (36,7 %): **1078 °C**

Body tání oxidů a minerálů [°C]		Eutektické body systémů [°C]	
Oxid boritý $B_2O_3$	450	$SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3$	470
Oxid sodný $Na_2O$	920	$Na_2O - CaO - SiO_2$	725
Živce-sodný, draselný	1110 – 1180	$Na_2O - SiO_2 - Al_2O_3$	767
Cordierit	1435	$SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - Na_2O - MgO$	1118
Křemen	1710	$CaO - Al_2O_3 - SiO_2$	1170
Mullit	1810	$SiO_2 - Al_2O_3 - CaO - K_2O - MgO$	1180
Korund	2050	$CaO - MgO - Al_2O_3$	1331
Oxid chromitý $Cr_2O_3$	2300	$CaO - Al_2O_3$	1390

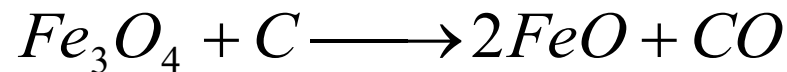
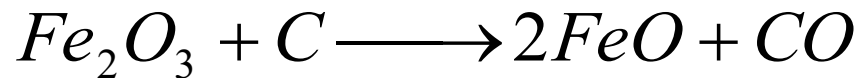


## c) Redukce železa, nadýmání

Vyhořívání organických látek + vysoký podíl  $Fe_2O_3$  (pyrit, hematit, limonit, siderit apod.) → vznik tzv. **redukčního jádra**:



I malé množství uhlíku (organických látek) působí ve střepu silně redukčně. Vysoký obsah uhlíku (vyšší redukční atmosféra) → redukce až na FeO:

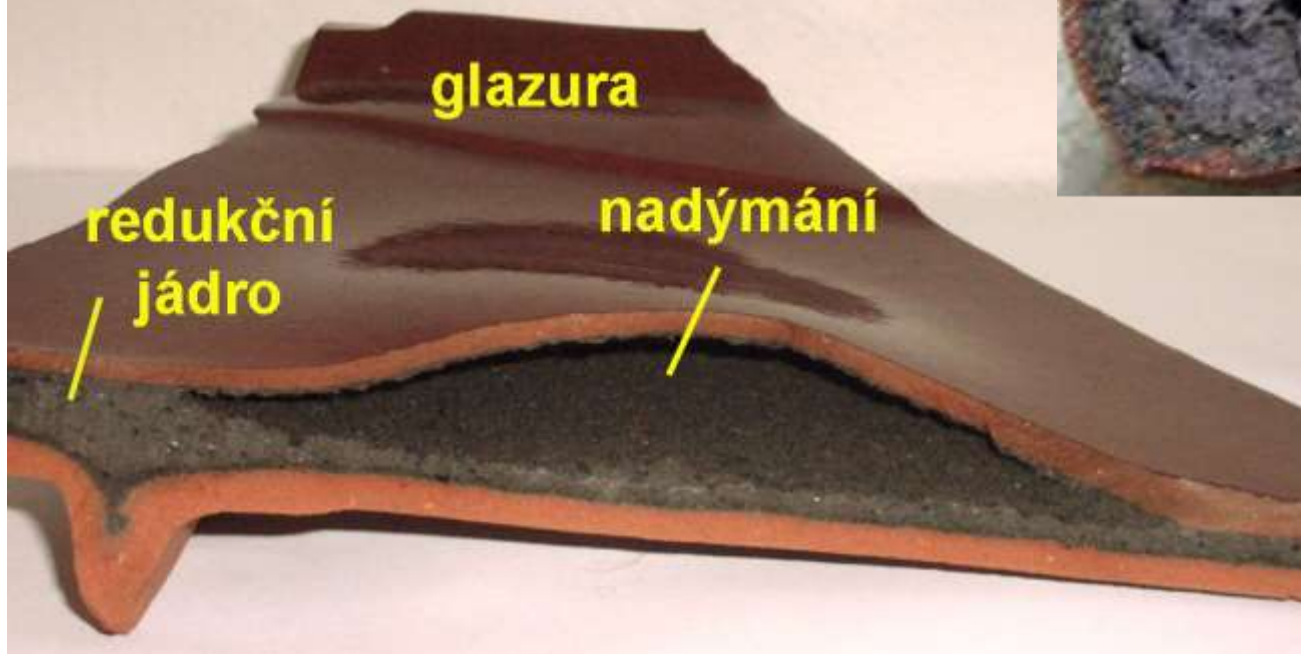


FeO – silné eutektické tavivo – nebezpečí nadýmání střepu

**Redukční prostředí u železitých surovin urychluje slinování  
!!!! x nadýmání střepu**

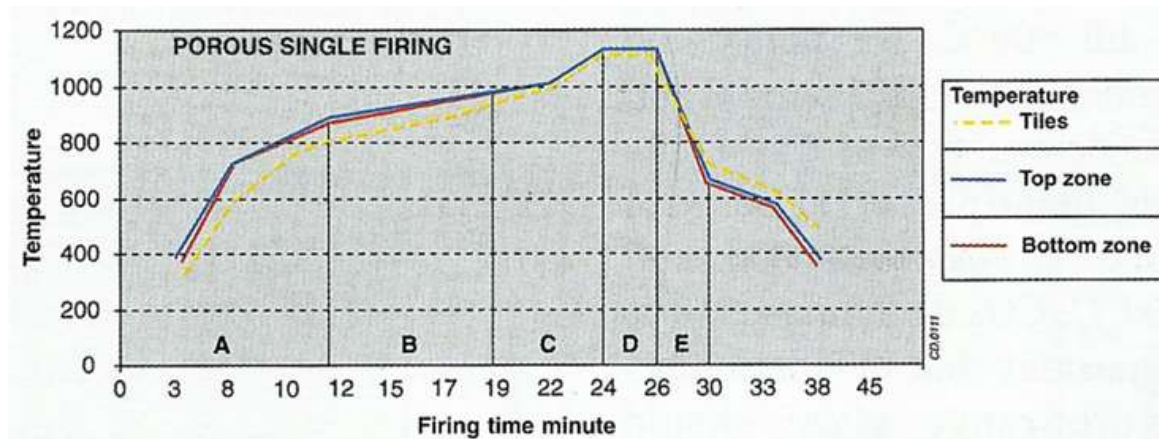
- cihlářská hlína (3,6 %  $Fe_2O_3$ ) při 1000 °C v oxidační atmosféře obsahuje taveninu o viskozitě  $\eta = 5 \cdot 10^{10}$  Pa.s, v redukční atmosféře  $\eta = 2,6 \cdot 10^{10}$  Pa.s,





## ETAPA 4 - Chlazení

- v prvních fázích asi do 800 °C (údobí pyroplastického střeptu) nebývá střept citlivý na rychlý pokles teploty (gradienty napětí se mohou vyrovnat důsledkem plastického stavu).
- pod cca. 800 pomalejší chlazení (významné zej. modifikační změny SiO<sub>2</sub>).
- Rychlé chlazení – vznik mikrotrhlin
- Pomalé chlazení – lépe vyvinuté a uspořádané krystaly



## 6.5 Keramické pece

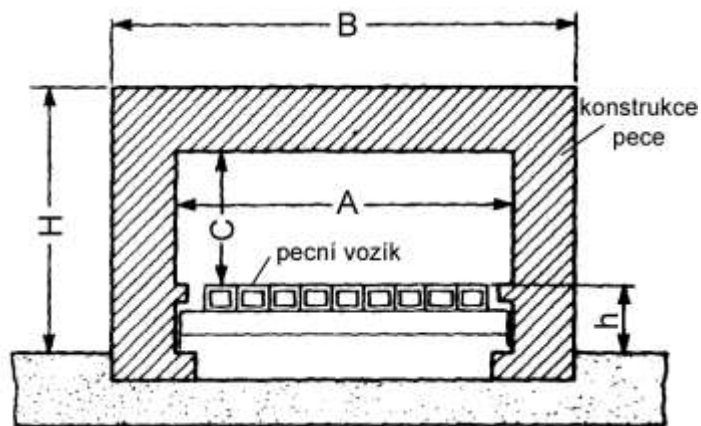
- kontinuální pece - hrubá keramika **tunelové pece** (nahradily **kruhové pece**), jemná keramika (např. výroba keramických obkladových prvků) **válečkové pece**.
- periodické pece – malosériová nebo kusová výroba. **Vozokomorové** nebo **pokloповé** pece.

Cíl: realizace vypalovací křivky při minimální spotřebě energie, maximální kapacitní využití pece s vyloučením nekvalitních výrobků.

Ochrana životního prostředí - škodlivé emise (HF, SO<sub>2</sub>, uhlovodíky aj.)



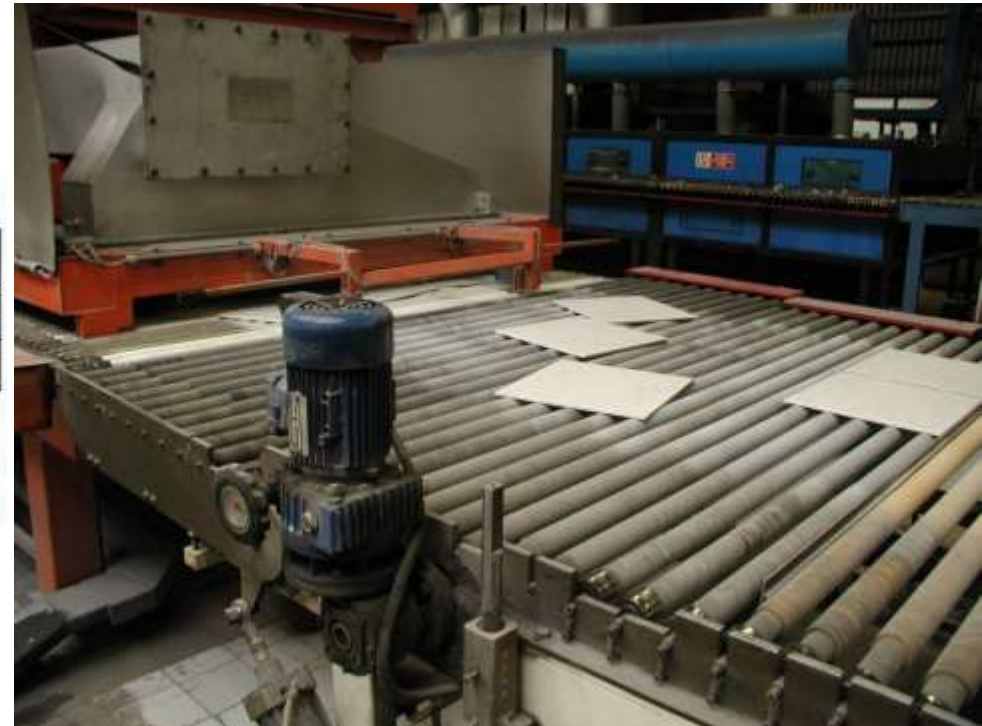
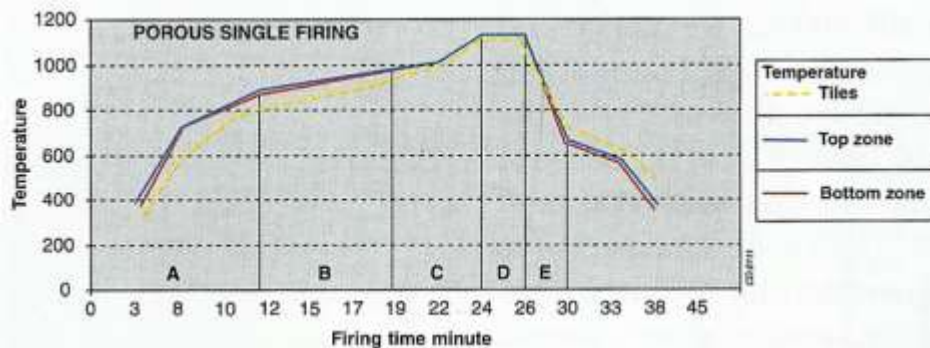
## 6.5.1 Tunelová pec



Výkon: 80 - 1000 t za 24 hodin, spotřeba tepla 1176 – 1470 kJ na kg vypálených výrobků, pro sušárnu cca 40 % tepla ( $540 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ).

## 6.5.2 Válečkové (rolnové) pece

- rychlovýpal - doba výpalu cca desítky minut
- nízká spotřeba energie (kolem  $2000 \text{ kJ.kg}^{-1}$ ),
- rotující válečky (průměr 20 - 45 mm, délka 2840 – 3430 mm).

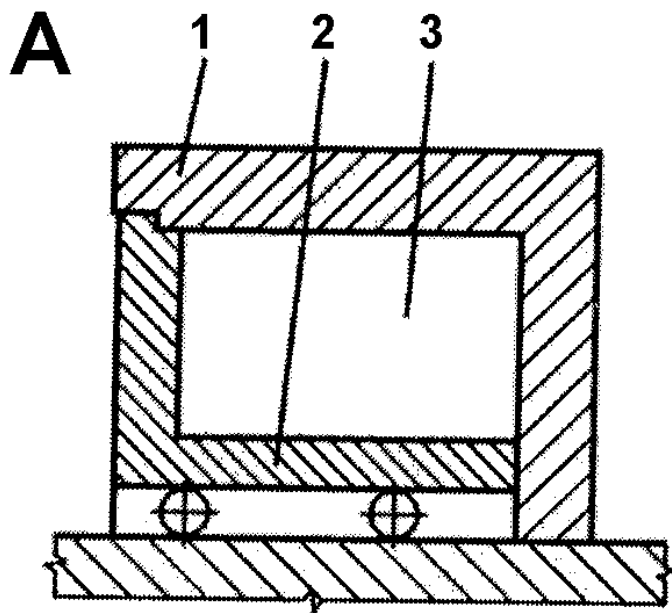


## 6.5.3 Periodické pece

- **Výhody:** flexibilita (přizpůsobení různým výrobkům), snadná změna pálícího režimu a jeho regulovatelnost.
- **Nevýhody:** vyšší spotřeba tepla (min. dvojnásobná proti kontinuálním pecím).



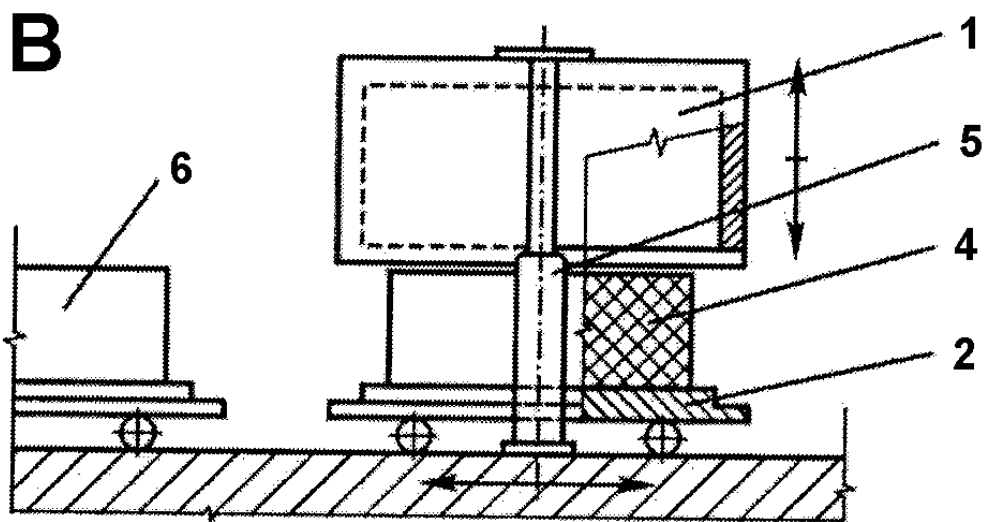




### **Vozokomorové pece**

- skládka výrobků mimo pecní prostor na pecní vozy.
- doba výpalu 24 – 48 hodin (teplota výpalu 1000 °C).
- uzavírány vraty, které musejí být dobře utěsněny.





**Pokloповé přemístitelné pece**  
**(např. zvonová)**

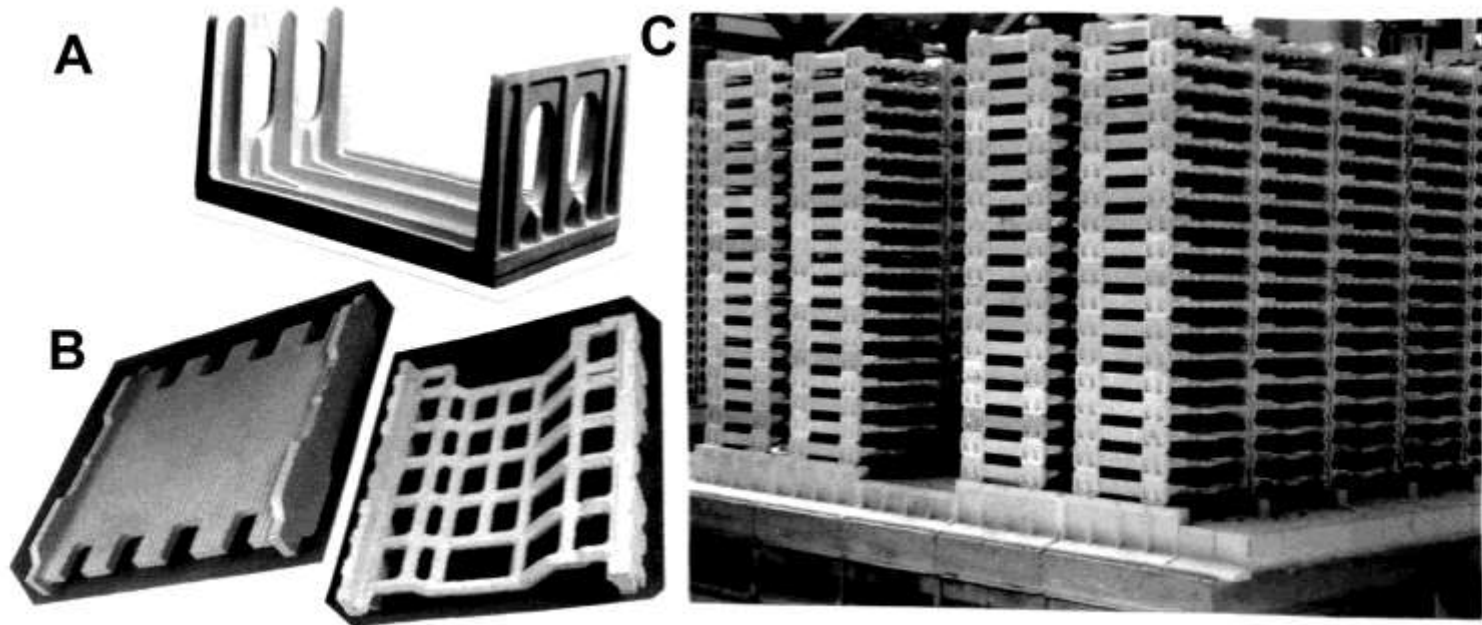
- narovnaná skládka na tepelně izolované podlaze se poklopí pecní konstrukcí.

# Zvýšení hospodárnosti periodických pecí

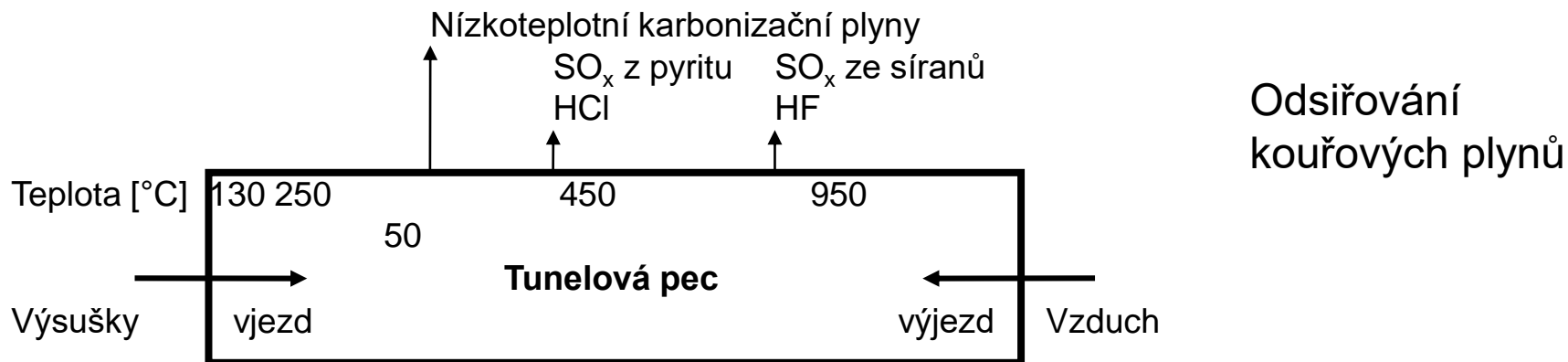
1. Snížení **hmotnosti konstrukce pece** s vysokým tepelným odporem obvodového pláště pece.
2. Zkrácení **doby mezi vyvážkou a navážkou** výrobků.
3. Vysokorychlostní hořáky (rychlost  $100 \text{ m.s}^{-1}$ ) s intenzivní cirkulací spalin v peci.
4. **Využití tepla spalin** - ohřev spalovacího vzduchu nebo na ohřev skládky pro druhou pec (pece pracují ve dvojicích s regulovaným režimem).

## 6.5.4 Pálicí pomůcky

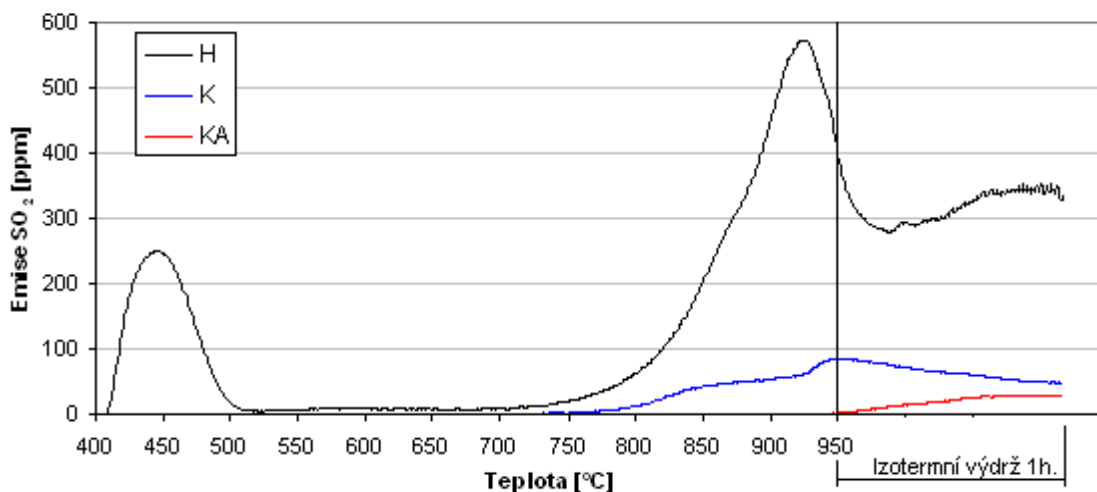
- podložky a podpory vypalovaných výrobků na dopravních zařízeních,
- Cordierit  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ , cordierit – mullit, SiC



# 6.6 Škodlivé emise při výpalu

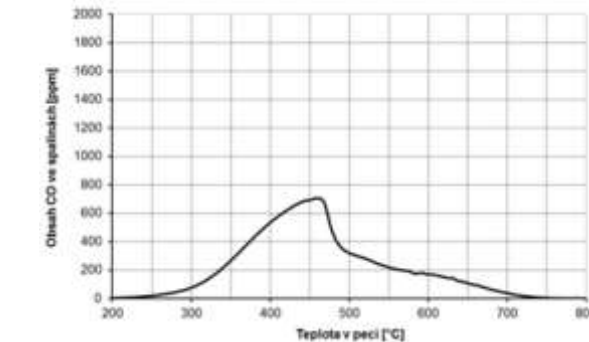
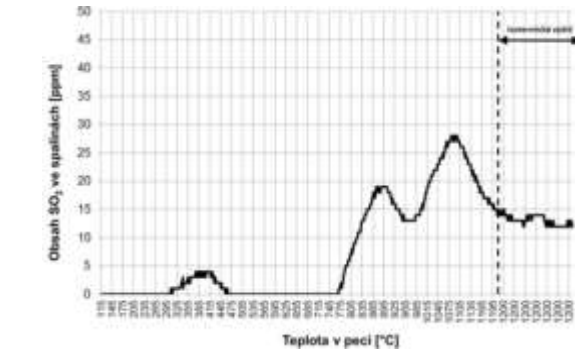
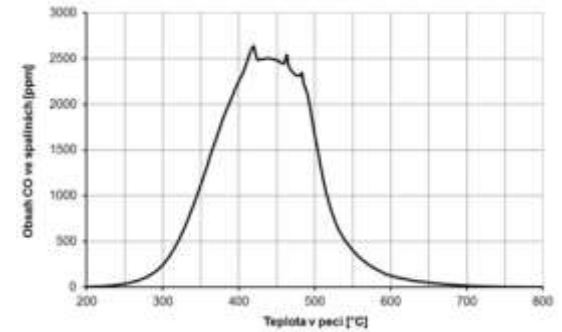
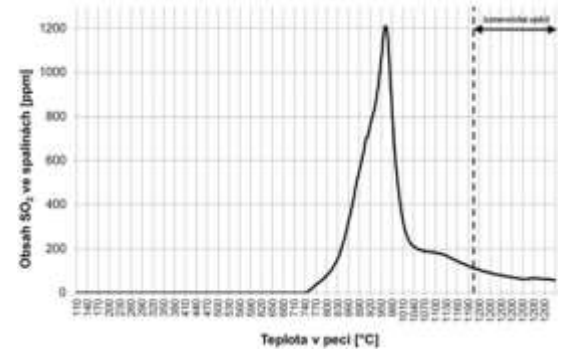
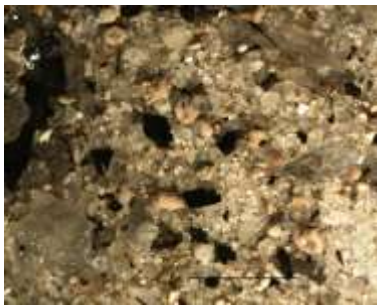


Teploty maximálních emisí: **SO<sub>x</sub>**: 430 a 1030 °C; **HF**: 1050 °C; **HCl**: 500 °C

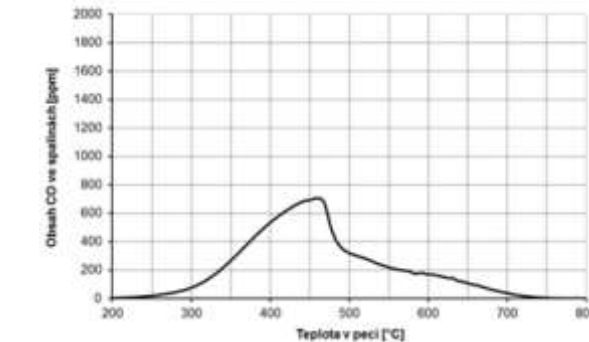
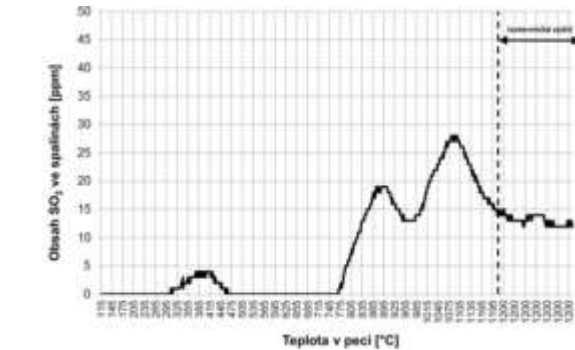
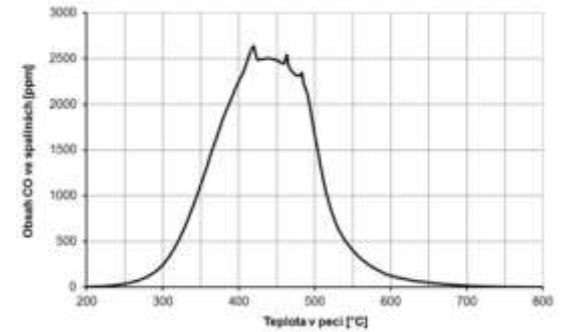
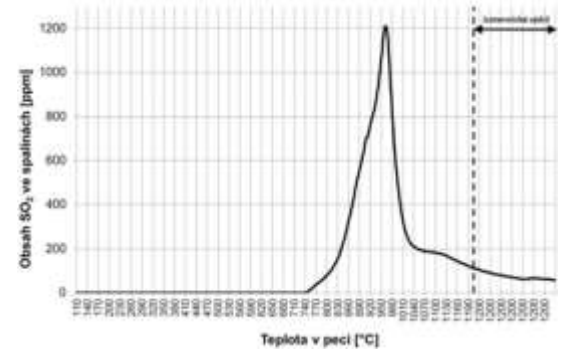
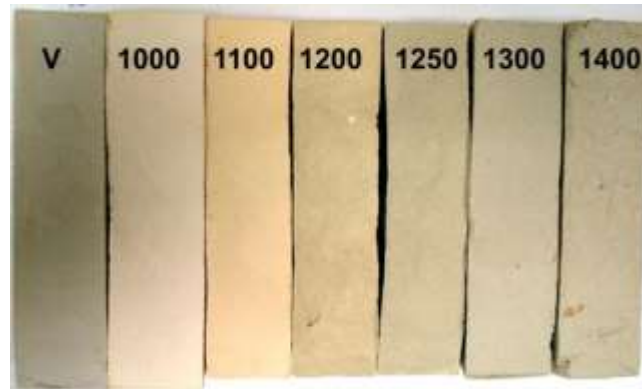
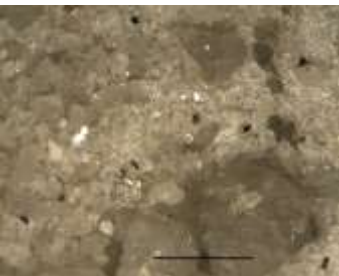




- Jíl B4 – emise CO a SO<sub>2</sub> ve spalinách



- Jíl B3 – emise CO a SO<sub>2</sub> ve spalinách



# Dodatečné spalování kouřových plynů (tzv. spalovačka)

