



ZBORNÍK PREDNÁŠOK Z KONFERENCIE

METALLURGY JUNIOR 2012

*FACULTY OF METALLURGY
PHD STUDENTS DAY*

*KONFERENCIA SA KONÁ POD ZÁŠTITOU DEKANA
HUTNÍCKEJ FAKULTY TECHNICKÉJ UNIVERZITY V KOŠICIACH*

MÁJ 2012, KOŠICE

Hutnícka fakulta Technickej univerzity v Košiciach

Zborník prednášok z konferencie

METALLURGIA JUNIOR 2012

FACULTY OF METALLURGY
PHD STUDENTS DAY

22.-23. máj 2012, Košice

Zostavovateľ: doc. RNDr. Ľubomír Pikna, PhD.
Technická spolupráca: Helena Cvoreňová
Dodané príspevky neprešli redakčnou ani jazykovou úpravou vydavateľa.

© COPYRIGHT 2012

Zborník prednášok z konferencie

METALURGIA JUNIOR 2012

FACULTY OF METALLURGY PHD STUDENTS DAY

ISBN: 978-80-553-0919-4

Seminár organizuje
Hutnícka fakulta Technickej univerzity v Košiciach
Letná č.9, A blok, IV. posch, Košice
tel.: 055/602 2315
e-mail: veda.hf@tuke.sk

OBSAH

Predslov	5
Bekeč P. , Longauerová M., Vojtko M., Grimplini G., Fraktografické vyhodnotenie lomov z povrchovej oblasti bramy z Ti-Nb mikrolegovanej ocele	6
Dúl G. , Hajdová P., Možnosti zvýšenia pevnosti IF ocelí	11
Dzedzina R. , Hagarová M., Halama M., Stanovenie korózných charakteristík zliatinového galvanického Ni-Co povlaku	15
Fedorová M. , Longauerová M., Tréfa G., Hodnotenie povrchovej kôry bramy z IF ocele	19
Gavendová P. , Petryshynets P., Molnárová M., Sopko M., Kováč F., Puchý V., Meranie nanotvrdosti vo vybraných zrnách elektrotechnickej ocele pri vyšších teplotách	24
Gavendová P. , Petryshynets I., Molnárová M., Sopko M., Puchý V., Meranie intendačnej tvrdosti na TRIP oceli	28
Hlebová S. , Pešek L., Kinetika procesu trhania a deformačné zmeny pre mod I, III	32
Lacková P. , Hagarová M., Analýza korózných spodin ocele KONOX 315 S	37
Maková I. , Nižník Š., Benke M., Riadenie textúry obalových plechov	41
Marcinčáková R. , Kaduková J., Využitie mikroorganizmov pri získavaní lítia	45
Matvija M. , Fujda M., Kvačkaj T., Vplyv post-ECAPového žihania na štruktúru a mechanické vlastnosti zliatiny AlSi7Mg0,3	49
Mražíková A. , Kaduková J., Vplyv teploty na biolúhovanie kovov z dosiek plošných spojov	53
Múdra E. , Longauer S., Vojtko M., Poruchy tvaru cínových viskerov	57
Német M. , Mihaliková M., Charakteristiky automobilových plechov pri dynamickom zaťažení	61
Pencák V. , Kaduková J., Vplyv pH na biosorpciu zlata a striebra z modelových roztokov	65
Podolanová M. , Používanie technológií Rapid Prototyping a práškových kovov pre dizajn produktov	69
Šebek M. , Horňák P., Zimovčák P., Vplyv parametrov kontinuálneho žihania na mikroštruktúru a mechanické vlastnosti za studena valcovanej dvojfázovej ocele	73
Hlucháňová B. , Trpčevská J., Pyrometalurgické spracovanie hrubozrnnnej frakcie zinkového popola	78
Petrániková M. , Miškuřová A., Vplyv spaľovania na zmenu fázového zloženia aktívnej hmoty z použitých lítiových akumulátorov	82

Pirošková J. , Hydrometalurgické spracovanie salmiakového steru vznikajúceho v procese žiarového zinkovania	86
Bandošová Z. , Butkovská M., Využitie dendromasy v aglomeračnom procese	90
Borovský T. , Závislosť fosfátovej EAF trosky od optickej bazicity a teploty	93
Butkovská M. , Bandošová Z., Biomasa ako náhradné palivo pri výrobe aglomerátu	97
Eperješi L. , Fecko D., Vplyv technologických parametrov tlakového liatia na mechanické vlastnosti odliatkov	101
Fecko D. , Eperješi L., Príprava odliatkov a vstupných parametrov potrebných pre simuláciu	105
Bella P. , Kvačkaj T., Bidulská J., Bekeč P., Dragošek L., Sas J., Valcovanie dynamo ocelí v cryo podmienkach	109
Dragošek L. , Kováčová A., Kočiško R., Tiža J., Sas J., Výroba a vlastnosti penového hliníka	113
Sas J. , Kvačkaj T., Bidulská J., Bella P., Tiža J., Vplyv plastických deformácií v ($\alpha + \gamma$) oblasti na mechanické vlastnosti HSLA ocele	117
Tiža J. , Vlado M., Bacso J., Dragošek L., Bella P., Kritérium limitnej plastičnosti pre HSLA oceľ	121
Horváth M. , Virčíková E., Data mining model pre segmentáciu elektrolytických pecí pre výrobu primárneho hliníka	125
Hovanec M. , Pačaiová H., Simulácia výrobného procesu s cieľom zvýšenia spoľahlivosti produktu	129
Jurčišinová Z. , Virčíková E., Tvorba PFC emisií z anódového efektu pri výrobe elektrolytického hliníka	135
Namešanská J. , Pačaiová H., KPI v manažérskych procesoch v podmienkach slovenského priemyslu	139
Rusinko L. , Procesy tvorby riadenej dokumentácie v súčinnosti so zákazníkom v SMK	144
Bujdová J. , Fröhlich L., Stabilita sústavy $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{X}$	148
Čítáková Špáková M. , Raschman P., Sučík G., Lúhovanie páleného magnezitu v kyseline octovej	152
Hreus M. , Raschman P., Sučík G., Selektivita lúhovania serpentinitu v kyseline chlorovodíkovej a octovej	156
Medveď D. , Vadász P., Grambálová E., Korózia žiaruvzdorných materiálov v procese energetického spracovania alternatívnych palív	160
Szabóová A. , Sučík G., Vplyv kalcinácie na otvorenú pórovitosť serpentinitu	164
Štefušová K. , Raschman P., Vplyv reakčných podmienok na účinnosť odstraňovania niklu, medi a zinku z vodných roztokov	168

Gliganičová M., Doráková A. , Fedoročková A., Plešingerová B, Sučík G., Príprava MgO s veľkým merným povrchom	172
Doráková A. , Fedoročková A., Získavanie železa a hliníka zo serpentinitu selektívnym zrážaním	176
Hakulinová K. , Legemza J., Štúdium fyzikálno-chemických vlastností modelovanej rafinačnej sústavy na báze CaO-MgO-Al ₂ O ₃	180
Hámborská M. , Ružičková S., Atómová emisná spektrometria – mnohoštandardová kalibrácia	184
Kováčová Z. , Príprava stabilnej homogénnej suspenzie uhlíkových nanorúrok	188
Kucanová E. , Využitie certifikovaných referenčných materiálov vo frakcionačnej analýze pôd	192
Kuciková B. , Analyticko-chemické štúdium vlastností jazerných sedimentov	196
Semančíková J. , Remeteiová D., Využitie frakcionačných postupov v environmentálnej analýze biofilmov	200
Smrčová M. , Pikna L., Využitie paládia na aktivovanom uhlí v heterogénnej katalýze	204
Furka F. , Pástor M., Technológie čistenia drevného plynu	208
Hijj P. , Lunkin V., Kottferová N., Tepelná bilancia procesu pretavovanie v rotačnej peci	213
Jablonský G. , Kizek J., Kottferová N., Vplyvy parametrov na návrh reaktora	217
Kočanová S. , Popovičová M., Technológie pre odstránenie dusíkatých zložiek zo splyňovania biomasy	222
Kottferová N. , Hijj P., Lunkin V., Analýza energetickej bezpečnosti počas zimného obdobia v NAFTA a.s.	226
Kudláčová M. , Faktory ovplyvňujúce zloženie plynu po splyňovaní biomasy	230
Lunkin V. , Hijj P., Štatistická analýza energetických bilancií taviaco-ustaľovacích pecí	234
Popovičová M. , Kočanová S., Premena tepelnej energie oceánu na elektrickú energiu	238
Széplaky D. , Vaszi Z., Analýza teplotného poľa pri prenose tepla vedením	243
Vaszi Z. , Széplaky D., Výpočet priepustnosti kompresorovej stanice	247



PREDSLOV

Vážení doktorandi, kolegyně a kolegovia,

súčasný ročník odborného seminára „Deň doktorandov - Metalurgia Junior“ sa koná v roku, v ktorom naša fakulta oslávi 60. výročie svojho založenia. Fakulta má svoje korene hlboko v histórii, opiera sa o kultúrnu a technickú podstatu hutníckych tradícií a hlási sa k duchovným a civilizačným hodnotám a tradíciám, ktorých pôvodkyňou bola Banská Akadémia v Banskej Štiavnici založená roku 1762 rakúskou panovníčkou Máriou Teréziou. Banská akadémia, ktorá bola prvou univerzitou na svete so špecializovanou výučbou a vzdelávaním v oblasti baníctva a hutníctva, slávi tohto roku svoje 250. výročie založenia.

Vedecko-odborné podujatie „Deň doktorandov - Metalurgia Junior“ dnes vstupuje do svojho deviateho pokračovania. Podujatie zaujalo významné postavenie medzi vedeckými konferenciami organizovanými Hutníckou fakultou a jednoznačne potvrdilo svoje opodstatnenie.

Konferencie sa tradične zúčastňujú doktorandi všetkých ročníkov študujúcich v dennej forme štúdiá na našej fakulte. Mladí vedci majú možnosť sa vzájomne oboznámiť so svojimi oblasťami výskumu, dosiahnutými výsledkami, pričom je potrebné zdôrazniť, že následná neformálna diskusia môže v mnohých prípadoch výrazným spôsobom modifikovať smer ich ďalšiemu výskumu a spresniť tézy a vedecké ciele dizertačných prác.

Naším mladým kolegom, prajem úspešnú prezentáciu svojich vedeckých výsledkov, veľa nových podnetov, plodnú a inšpirujúcu diskusiu.

Zdar Boh!

Doc. Dr. Ing. Peter Horňák
dekan Hutníckej fakulty
Technickej univerzity v Košiciach

Košice, 9.5.2012

FRAKTOGRAFICKÉ VYHODNOTENIE LOMOV Z POVRCHOVEJ OBLASTI BRAMY Z Ti-Nb MIKROLEGOVANEJ OCELE

FRACTOGRAPHIC ANALYSIS FRACTURES OF SURFACE ZONE IN SLAB OF Ti-Nb MICROALLOYED STEEL

Pavel Bekeč¹, Margita Longauerová¹, Marek Vojtko¹, Gabriel Grimplini²

*¹Katedra náuky o materiáloch, Technická Univerzita v Košiciach,
Hutnícka fakulta, 04200 Košice, Slovenská Republika*

²U.S. Steel Košice, s.r.o., Košice

ABSTRACT

In this contribution was analyzed the slab surface zone of microalloyed Ti-Nb steel. Transgranular cleavage facets with river morphology were observed on analyzed fractures using the SEM. Some fractures obtained by Charpy test confirmed the presence of inclusions in form of clusters or the separate particles mainly based on Al, what can contribute also besides another factors on the embrittlement of samples. Probably these can be Al_2O_3 inclusions. The particles based on Ti and Nb also were observed rarely, what suggest the presence of carbonitrides (Ti,Nb) (C,N).

ÚVOD

V súčasnej dobe evidujeme nárast požiadaviek výroby ocelí s vyššími mechanickými vlastnosťami. Mikrolegované ocele medzi takéto ocele patria, preto sa práca zamerala na štúdium povrchovej zóny bramy z Ti-Nb mikrolegovanej ocele. Skúšky vrubovej húževnatosti a fraktografické hodnotenie lomov v povrchovej oblasti, umožňujú analyzovať príčiny vzniku povrchových defektov brám. Cieľom práce je objasniť príčiny nízkych hodnôt KCV na vybraných vzorkách a štúdium morfológie lomov z povrchovej zóny bramy.

MATERIÁL A METODIKA EXPERIMENTOV

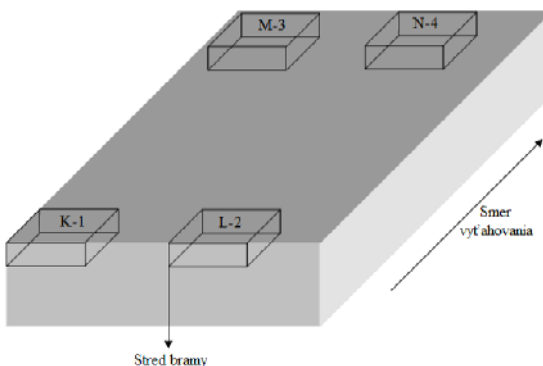
Ako experimentálny materiál bola použitá brama z Ti-Nb mikrolegovanej ocele. Chemické zloženie uvádza tab.1. Schéma odberu výrezov z bramy a smer vyťahovania bramy je na obr.1.

Vzorky boli odobrané z povrchového výrezu bramy na strane polomeru „r“. Označenie výrezov pre 2 rýchlosti vyťahovania je nasledovné:

- Výrezy s označením K-1 (okrajový) a L-2 (stredový): počiatočná rýchlosť vyťahovania – $0,5 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$.
- Výrezy s označením M-3 (okrajový) a N-4 (stredový): konečná rýchlosť vyťahovania – $0,8 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$.

Charakteristické údaje plynule odlievanej bramy sú:

- rozmery bramy 220 x 1540 x 7360 mm
- teplota likvidu 1527°C



Obr.1 Miesto odberu výrezov analyzovanej bramy a smer vyťahovania bramy

Tab.1 Tavebné chemické zloženie bramy [hm.%]

C	Mn	Si	P	S	Al	Mo	Ti	V	Nb
0,076	0,468	0,013	0,01	0,0061	0,024	0,002	0,017	0,001	0,018
B	Ca	Cu	Ni	As	Sn	Sb	Cr	Zn	N
0,0002	0,0002	0,021	0,012	0,005	0,002	0,002	0,012	0,001	0,0042

Pre skúšku rázom v ohybe sa použili vzorky zo všetkých výrezov bramy, a to o rozmeroch 10 x 10 x 55 mm s V vrubom o hĺbke 2 mm. Skúška sa realizovala Charpyho kyvadlovým kladivom pri teplote 20 °C. Vzorky pre skúšku rázom v ohybe sa odobrali z výrezov v smere rovnobežnom so smerom vyťahovania bramy.

Na objasnenie príčin nízkych hodnôt KCV po šírke bramy sa vybrali vzorky, ktoré sú vyznačené na obr.2. Jedná sa o vzorky K8 (KCV = 21,4 J.cm⁻²) a L15 (KCV = 24,9 J.cm⁻²) pri rýchlosti vyťahovania 0,5 m.min⁻¹ a vzorky N8 (KCV = 10,1 J.cm⁻²) a N12 (KCV = 20,9 J.cm⁻²) pri rýchlosti vyťahovania 0,8 m.min⁻¹.

Na hodnotenie vybraných lomov pri skúške rázom v ohybe sa použil rastrovací elektrónový mikroskop JSM 7000F.

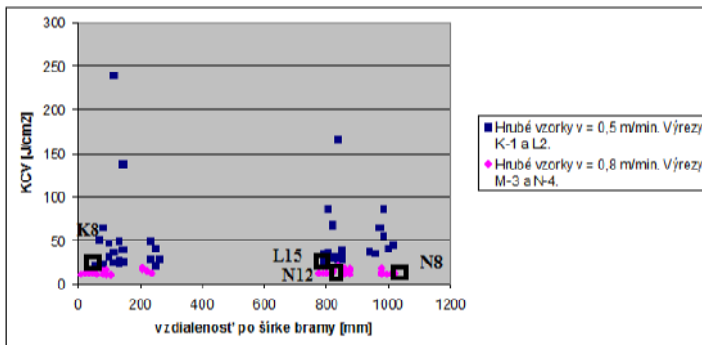
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Tento príspevok nadväzuje na prácu [1], kde sa hodnotila závislosť vrubovej húževnatosti na vzdialenosti po šírke bramy (obr.2). Zistili sa výrazné rozdiely hodnôt KCV, čo poukazuje na heterogenitu nameraných hodnôt. Práca [1] bola zameraná na štruktúrne objasnenie rozptylových hodnôt KCV pri rýchlostiach vyťahovania 0,5 m.min⁻¹ a 0,8 m.min⁻¹. V tejto práci sme sa zamerali na elektrónofraktografické hodnotenie lomov vybraných vzoriek s nízkou hodnotou KCV pri dvoch rýchlostiach vyťahovania. Lomové povrchy, získané zo skúšky rázom v ohybe, sa vyhodnocovali štatistickou mriežkovou metódou na TV monitore elektrónového rastrovacieho mikroskopu JEOL JSM-35CF (tab.2). Pomocou tejto metódy sme určili percentuálny podiel pre jednotlivé mechanizmy porušovania na lomovej ploche.

FIO – fazety interkryštalického oddelenia

TŠF – transkryštalické štiepne fazety

JTTP – jamky transkryštalického tvárneho porušenia



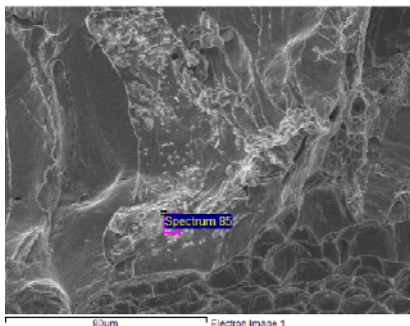
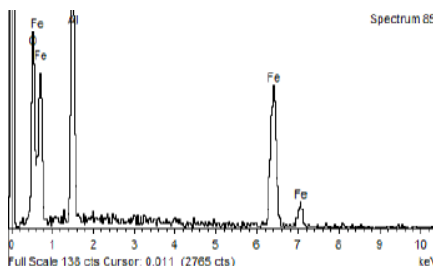
Obr.2 Závislosť vrubovej húževnatosti na vzdialenosti po šírke bramy

Tab.2 Štatistické vyhodnotenie morfológie lomov na vybraných vzorkách

Rýchlosť vyťahovania [m.min ⁻¹]	Označenie výrezov	Číslo vzorky	KCV [J.cm ⁻²]	Podiel jednotlivých faziet na lomoch [%]		
				FIO	TŠF	JTTP
0,5	K-1	K8	21,4	0,1	96	3,9
0,5	L-2	L15	24,9	-	92	8
0,8		N8	10,1	-	96	4
0,8		N12	20,9	0,1	94	5,9

Vzorka K8 (KCV = 21,4 J.cm⁻²)

Na tejto krehkej vzorke z okrajového výrezu K-1 sa vyskytovali väčšinou TŠF o podiele 96%, JTTP o podiele 3,9% a FIO o podiele 0,1%. Ojedinele sa pri povrchu bramy vyskytovali častice na báze hliníka, v blízkosti oblasti dolomenia sa nachádzal zhuk inklúzií (obr.3). EDX analýza potvrdila prítomnosť hliníka a kyslíka, čo pravdepodobne poukazuje na Al₂O₃ (obr.4). Taktiež boli nájdené drobné častice na báze síry a mangánu.

Obr.3 Vzorka K8, zhuky inklúzií Al₂O₃

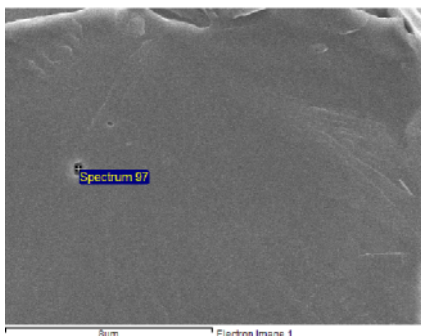
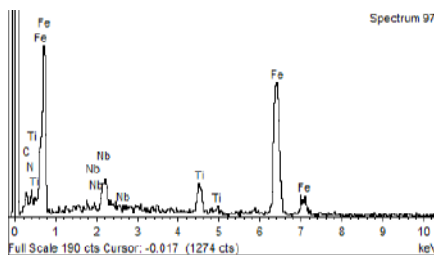
Obr.4 EDX analýza častíc z obr.3

Vzorka L15 (KCV = 24,9 J.cm⁻²)

Podiel TŠF na tejto vzorke zo stredového výrezu L-2 bol 92% a JTTP 8%. Na niektorých fazetách bola pozorovaná prítomnosť jazýčkov. V povrchovej aj stredovej oblasti vzorky L15 sa potvrdila prítomnosť viacerých inklúzií. Pomocou EDX analýzy sa zistila prítomnosť hliníka, kyslíka, mangánu a síry. Jedná sa pravdepodobne o oxid hliníka Al_2O_3 a sírnik mangánu MnS .

Vzorka N8 (KCV = 10,1 J.cm⁻²)

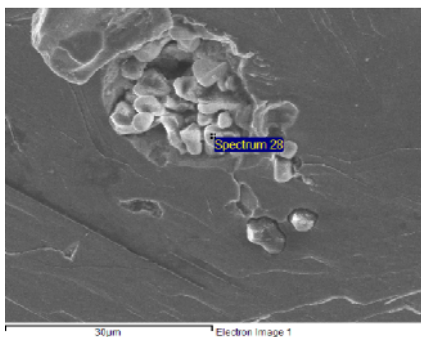
Na tejto vzorke zo stredového výrezu N-4 bol podiel TŠF 96% a podiel JTTP 4 %. V povrchovej oblasti vzorky sa preukázal na viacerých miestach výskyt zhlukov inklúzií, pričom EDX analýza preukázala prítomnosť kyslíka a hliníka (obr.5,6).

Obr.5 Vzorka N8, zhluky inklúzií Al_2O_3 

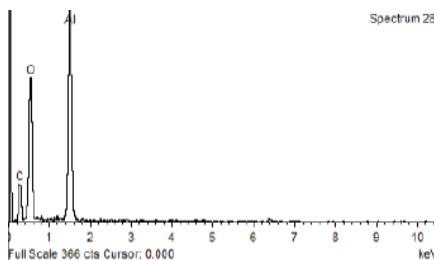
Obr.6 EDX analýza častice z obr.7

Vzorka N12 (KCV = 20,9 J.cm⁻²)

Podiel TŠF na vzorke zo stredového výrezu N-4 bol 94%, JTTP 5,9% a FIO 0,1%. Miestami boli pozorované inklúzie na báze hliníka, kyslíka, mangánu a síry, čo bolo potvrdené aj EDX analýzou. Taktiež boli nájdené častice na báze titánu, nióbu, dusíka a uhlíka (obr.7,8), čo pravdepodobne poukazuje na prítomnosť komplexných karbonitridov (Ti,Nb) (C,N).



Obr.7 Vzorka N12, častica na báze Ti a Nb



Obr.8 EDX analýza častice z obr.9

Na vybraných vzorkách boli prevažne pozorované transkryštalické štiepne fazety s riečkovou morfológiou. Riečky vznikajú v dôsledku pretínania skrutkových dislokácií frontom transkryštalickej štiepnej trhliny. Na niektorých fazetách bola pozorovaná aj prítomnosť jazýčkov, ktoré súvisia s mechanizmom deformačného dvojčatenia pred frontom transkryštalickej štiepnej trhliny.

Na vzorkách boli pozorované inklúzie v podobe zhlukov alebo samostatných častíc, prevažne na báze hliníka, ktorý môže pochádzať pravdepodobne z nedostatočnej dezoxidácie alebo aj z liacich práškov. Práve prítomnosť zhlukov inklúzií môže výrazne znížiť hodnotu vrubovej húževnatosti. V menšej miere sa pozorovali aj častice na báze síry, ide pravdepodobne o MnS. V prípade vzoriek N12 a N8 sa pozorovali častice, pravdepodobne komplexné karbonitridy (Ti,Nb) (C,N). Na skrehnutie vybraných vzoriek mali podľa práce [1], vplyv riadkovito vylúčené inklúzie vo feritickom sieťoví, hrubšie feritické zrna, heterogenita vo veľkosti feritických zŕn a prítomnosť terciálneho cementitu. Prítomnosť analyzovaných zhlukov častíc na báze hliníka zrejme tiež prispela na skrehnutie analyzovaných vzoriek.

ZÁVER

Zo získaných výsledkov pre Ti-Nb mikrolegovanú oceľ vyplývajú tieto závery:

1. Z hodnotenia vybraných vzoriek vyplynulo, že lomy boli krehké, tvorené prevažne TŠF s riečkovou morfológiou.
2. Z elektrónofraktografického štatistického hodnotenia morfológie vybraných lomov sa potvrdila prítomnosť inklúzií v podobe zhlukov alebo samostatných častíc prevažne na báze hliníka.
3. Ojedinele sa pozorovali aj častice na báze titánu a nióbu, takže nemožno vylúčiť ani vplyv heterogénnej distribúcie uvedených častíc.
4. Na skrehnutie vzoriek sa podieľajú riadkovito vylúčené inklúzie vo feritickom sieťoví, hrubšie feritické zrna na krehkých vzorkách, heterogenita vo veľkosti feritických zŕn, prítomnosť terciálneho cementitu na hraniciach feritických zŕn a pozorované zhľuky inklúzií na báze hliníka, ktorý môže pochádzať z nedostatočnej dezoxidácie alebo z liacich práškov.

POĎAKOVANIE

Práca vznikla vďaka podpore projektu č.1/0387/11 Vedeckou grantovou agentúrou MŠ SR a SAV.

LITERATÚRA

- [1] Bekeč, P. – Longauerová, M.: Vyhodnotenie rázovej ohybovej skúšky z povrchovej oblasti bramy z Ti-Nb mikrolegovanej ocele, In: Přínos metalografie pro řešení výrobních problémů, 14.-16. červen 2011, Lázně Libverda, ISBN 978-80-01-04822-1, str.47-50.

MOŽNOSTI ZVÝŠENIA PEVNOSTI IF OCELÍ

POSSIBILITIES OF THE STRENGTH INCREASING OF IF STEEL

Gabriel Dúl, Petra Hajdová

*Hutnícka fakulta Technickej Univerzity v Košiciach,
Katedra náuky o materiáloch*

ABSTRACT

The main aim of this paper is to study the possibility of strength increasing of IF steel by substitution solid solution hardening by phosphorus. IF (Interstitial Free) steels are part of the EDDQ - Extra Deep Drawing Quality steel quality. IF steels are characterised by low tensile strength ~ 280 MPa, a very low yield strength of ~ 165 MPa and above the average elongation > 41%. In some cases it is necessary to strengthen these steels because of utility properties of finished products. This article discusses all possibilities of strengthening of IF steels. They are given the advantages but also disadvantages and pitfalls of all ways. It is shows that just phosphorus alloying is usefull for this purpose while maintaining plastic properties, required microstructure and texture, to bring the expected effect as a necessary increase in yield and tensile strength. This way is complicated by segregation and precipitating properties of phosphorus.

ÚVOD

IF (Interstitial Free) ocele patria do skupiny EDDQ (Extra Deep Drawing Quality) – extra hlbokotlačných ocelí. Vyznačujú sa nízkou medzou pevnosti ~ 280 MPa, veľmi nízkou medzou klzu ~ 165 MPa a nadpriemernou ťažnosťou > 41 % [1]. Tieto hodnoty predurčujú plechy z IF ocelí na použitie lisovanie tvarovo náročných dielov karosérií automobilov, pri ktorých sa nevyžadujú vysoké nároky na pevnosť – napr. reflektor a rám dverí. Ďalším skvelým príkladom využitia IF ocelí je smaltovaná kúpacia vaňa, ktorá sa vyrába na jeden ťah.

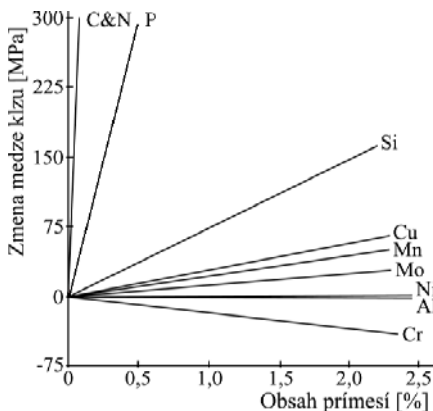
IF ocele sú tzv. „mäkké“ ocele a rovnako „mäkké“ zostávajú aj výrobky z nich. Ich odolnosť voči možným vonkajším deformáciám je nízka, a preto sa hľadajú najúčinnnejšie a cenovo nenáročné možnosti ako tieto ocele spevniť. Článok sa zaoberá možnosťami zvýšenia pevnostných charakteristík IF ocelí pri zachovaní pôvodných hlbokotlačných vlastností.

SPEVNŔOVANIE IF OCELÍ

Klasické IF ocele, sú ocele, ktoré neobsahujú voľné interstície (uhlík, dusík). Nízky obsah interstícií (<0,005 %) sa zabezpečuje špeciálnym spôsobom výroby ocelí tak v konvertoroch ako aj sekundárnou metalurgiou vrátane vákuovacieho zariadenia. Zvyškové množstvo interstícií je vyviazané Ti a Nb alebo ich kombináciou za vzniku stabilných precipitátov.

Poznatky z fyzikálnej metalurgie ponúkajú niekoľko možností spevňovania IF ocelí ako sú zjemňovanie zrna, roztokové, precipitačné a dislokačné spevnenie. Pre zachovanie hlbokotlačných vlastností spevňovanie zjemňovaním zrna neprichádza

do úvahy, pretože by sa zhoršili plastické vlastnosti. Preto veľkosť zrna sa musí udržiavať na úrovni okolo 20 mikrónov. Precipitačné spevnenie je nevyhovujúce z dôvodu cieleného zníženia intersticiálnych prvkov na tvorbu požadovaného precipitátu. Z toho vyplýva, že nemožno uvažovať ani s intersticiálnym spevnením. Dislokačné spevnenie je odstránené vo väčšej miere pri rekryštalizačnom žíhaní. Iba použitím prvkov spevňujúcich tuhý roztok je možné dosiahnuť zvýšenie pevnostných charakteristík. Teda mechanizmus roztokového spevnenie je tým najvhodnejším riešením.



Obr. 1 Vplyv obsahu prímiesi na zmenu medze klzu [2]

Na obr. 1 je znázornený spevňujúci účinok rôznych prvkov v závislosti od ich množstva. Uhlík a dusík síce výrazne zvyšujú medzu klzu už pri malom príraste ich obsahu, avšak typickým znakom IF ocelí je ich ultra nízky obsah. V ďalšom rozobere rieme možnosti zvýšenia pevnosti pomocou ďalších prvkov podľa obr. 1.

Substitučné spevnenie fosforom

K najúčinnnejším substitučným prvkom spevňujúci tuhý roztok patrí P, ktorý je uprednostňovaný aj z hľadiska nízkej ceny. Zvýšením obsahu P o 1 rád z 0,006 na 0,06 % sa medza pevnosti zvýši o 106 MPa, medza klzu o 115 MPa, ale na druhej strane ťažnosť mierne klesne iba na 35 %, ako udáva Tab.1.

Tab. 1 Vplyv P pri zvýšení obsahu z 0,006 na 0,06 v IF oceli [3]

0,006 % P	0,06 % P
$R_{p0,2} = 165 \text{ MPa}$	$R_{p0,2} = 280 \text{ MPa}$
$R_m = 280 \text{ MPa}$	$R_m = 386 \text{ MPa}$
$A_{80} = 45 \%$	$A_{80} = 35 \%$
$r_{90} = 2,0$	$r_{90} = 1,95$
$n = 0,23$	$n = 0,19$

Ďalšou prednosťou P je, že textúra zostáva nezmenená. Pri 1 rádom zvýšení obsahu fosforu intenzita optimálnej textúrnosti vyjadrená koeficientom normálovej anizotropie r zostáva približne na rovnakej hodnote. To znamená, že pokles hľbo-

kotážnych vlastností je nevýrazný a materiál sa stáva zreteľne pevnejším. IF ocele legované P sa nazývajú refosforizované (IF-P) ocele, ktoré sa priradujú k vysokopevným IF oceliam.

Fosfor je vysoko segregujúcim prvkom. Segreguje na hraniciach zŕn a spôsobuje skrehnutie ocelí znížením kohéznej sily, čím rastie riziko k interkryštalickému štiepeniu[4]. Fosfor sa vyvážuje do precipitátov - fosfidov. Forma segregátu rovnako ako aj forma precipitátu, neumožňuje fosforu plniť úlohu prvku spevňujúceho tuhý roztok. V odborných literatúrach je venovaný veľký priestor zlepšovaniu vlastností IF ocelí prostredníctvom prídavkov fosforu [4]. Cieľom súčasných výskumov je predísť alebo potlačiť segregáciu a nežiaducu precipitáciu fosforu.

Substitučné spevnenie kremíkom

Kremík patrí k potenciálnym prvkom spevňujúcim tuhý roztok, ale svojím nepriaznivým vplyvom na zvariteľnosť, tvárnosť za studena a tvorbou oxidov znižujúcich kohéznú silu pri povrchových úpravách zinkom zostáva jeho hmotnostné zastúpenie v IF oceliach v čo najnižšom rozmedzí [5]. Z toho vyplýva, že zvýšenie pevnosti IF ocelí neprihádza zatiaľ v úvahu.

Substitučné spevnenie meďou

Legovanie hlbokotážnych plechov meďou je starou pesničkou metalurgov. Vždy však z tejto cesty odstupí z dôvodu ochrany vratného šrotu v oceliarniach. Roztokové spevnenie meďou je v porovnaní s fosforom a kremíkom najslabšie. Prostredníctvom medi sa môže miera klzu zvýšiť o 3,8 MPa / 0,1 hm. % medi, avšak mangan môže pri rovnakom obsahu spôsobiť zvýšenie o 7 MPa a fosfor až o 12,5 MPa [6]. Pri procese starnutia IF ocelí založenej na báze Cu sa tvarovo hotový výrobok podrobí žihaniu, kedy dochádza k precipitačnému vytvrdeniu na hore uvedenej úrovni.

CIELE ĎALŠIEHO VÝSKUMU

Ciele ďalšieho výskumu v rámci dizertačnej práce možno charakterizovať nasledovne:

1. Štúdium vplyvu navíjacej teploty na subštruktúru, precipitáciu fosfidov $\text{Fe}(\text{Ti}+\text{Nb})\text{P}$ a segregácie fosforu pri rôznych hladinách obsahu fosforu v oceli.
2. Štúdium dielčích dejov ako sú rekryštalizácia, precipitácia a segregácia v podmienkach kontinuálneho žihania deformovanej ocele po valcovaní za studena.
3. Študovať tvorbu textúry pri všetkých dôležitých uzloch spracovania
4. Overiť hlbokotážné vlastnosti vhodnými napodobňujúcimi technologickými skúškami plechov.
5. Stanoviť kritickú rozpustnosť fosforu v matrici a z nej odvodiť optimálny obsah, ktorý zaručí požadované vlastnosti a vylúči segregáciu.

Práca je zameraná na štúdium spevnenia IF ocelí pomocou substitučného spevnenia tuhého roztoku fosforom. Pre experimentálne účely budú dodané skúšobné tavby s refosforizovanou IF oceľou z US Steel Košice. Všetky kľúčové technologické uzly výroby ako sú valcovanie za tepla, navíjanie teplého pásu, valcovanie za studena a rekryštalizačné žihanie budú modelované v laboratórnych podmienkach. Pre valcovanie použijeme laboratórne valcovacie stolice a pre modelovanie navíjajúcich teplôt a žihanie soľné kúpele. Experimentálne práce budú zamerané na hodnotenie mikroštruktúry a textúry v závislosti od obsahu fosforu a následne sa vyhodnotia skúšky mechanických a hlbokoťažných vlastností. Bude hodnotená kinetika rekryštalizácie, subštruktúra a precipitácia pomocou transmisnej elektrónovej mikroskopie s EDX analýzou. Fraktografická analýza sa využije na zisťovanie skrehujúceho účinku fosforu.

LITERATÚRA

- [1] DRASTÍK, F. et al: Strojnícka príručka – Vývoj, výpočty, konstrukce, technologie, výroba
- [2] MATLOCK D., BRUCE D., SPEER J.: Strengthening mechanisms and their applications in extremely low C steel, IF Steel 2003, International forum for the properties and application on IF, Japan
- [3] ZIMOVCÁK, P. – HRABČÁKOVÁ, L. – ČERNÍK, M.: Mikroštruktúrne vlastnosti vysokopevných IF ocelí. In: METAL, 2008
- [4] ZIMOVCÁK, P. – MILKOVIČ, O. – ZUBKO, P. – VOJTKO, M.: Vplyv fosforu na lokálne mechanické vlastnosti a vývoj štruktúry IF ocelí. In: Chemické listy 105, 2001, s. 223-226
- [5] BAYRAKTAR, E. – CHEVALIER, J-P. – KAPLAN, D. – DEVILLERS, L.: Effect of Alloying Elements on the Damage of Interstitial Free Steels. In: Society for Experimental Mechanics Inc – Proceeding of the SEM Annual Conference, Albuquerque New Mexico USA, June 2009
- [6] RANA, R. – BLECK, W. – SINGH, S. B. – MOHANTY, O. N.: Development of high strength interstitial free steel by copper precipitation hardening. In: Materials Letters, Volume 61, Issues 14-15, June 2007, Pages 2919-2922

STANOVENIE KORÓZNYCH CHARAKTERISTÍK ZLIATINOVÉHO GALVANICKÉHO Ni-Co POVLAKU

DETERMINATION OF CORROSION PROPERTIES OF ELECTROPLATING ALLOY Ni-Co COATING

*Rastislav Dziedzina, Mária Hagarová, Maroš Halama
Katedra náuky o materiáloch, HF TU v Košiciach,
Park Komenského 11, 042 00 Košice*

ABSTRACT

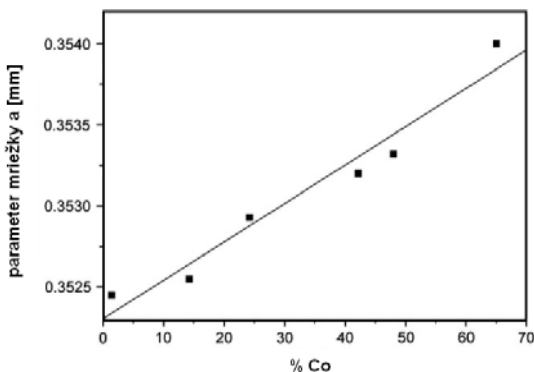
A suitable combination of electroplating metals, basic bath composition and working conditions makes it possible to create coatings that meet specific requirements given in advance. The requirements include not only the appearance and corrosion resistance but also hardness, strength, wear resistance, and other properties. This paper describes corrosion properties of electroplating alloy Ni-Co coating. Corrosion properties of this coating were determined by measuring of potentiodynamic curves with determination of polarization resistance according to Tafel's and Stern's methods in various corrosive environments.

ÚVOD

Variabilita vlastností jednozložkových galvanických povlakov je značne obmedzená a v náročnejších podmienkach namáhania tieto povlaky často nesplňajú požiadavky na ne kladené. Aplikáciou zliatinového povlaku sa dajú modifikovať vlastnosti povlakovaného materiálu, ako je korózna odolnosť a mechanické vlastnosti. Vysoká korózna odolnosť zliatinových galvanických povlakov na báze Ni je daná, okrem podmienok technologického procesu, aj percentuálnym podielom druhého kovu, ktorý sa v danej zliatine nachádza [1,2,3]. Na kvalitu vylúčeného povlaku má vplyv aj pridávanie aditív do galvanického kúpeľa. Predikcia ochrannej účinnosti povlaku vyžaduje dostatočnú znalosť účinku korózneho prostredia na povrch povlaku. Vhodne zvolené skúšky testovaných materiálov v reálnych, príp. modelových podmienkach, dávajú v mnohých prípadoch dostatočnú informáciu o kvalite a správaní sa povlakových systémov. Kvalitatívne a kvantitatívne sledovanie zmien vlastností povlakov, pri pôsobení degradačných vplyvov, umožňuje objektívne posúdenie ich ochrannej účinnosti [4].

Zliatinové Ni-Co povlaky sú získavané postupom elektrolytického vylučovania v dostatočne širokom spektre chemického zloženia zliatiny. Tento typ povlaku sa používa v mnohých aplikáciách vďaka dobrým vlastnostiam Ni a Co, ako je napr. magnetická a tepelná vodivosť, oteruvzdornosť a dobrá korózna odolnosť [5]. Na korózne vlastnosti Ni-Co povlakov má výrazný vplyv percentuálny podiel Co v zliatine; zvýšenie obsahu Co v zliatine, ktorá tvorí povlak, spôsobuje posun korózneho potenciálu k zápornejším hodnotám korózne odolnosti [6]. Tento fakt súvisí aj s kryštálovou mriežkou daného zliatinového povlaku, pretože platí, že Co existuje v dvoch alotropických modifikáciách α a β , pričom fáza α (H12) je termodynamicky stabilná do 417°C, zatiaľ čo β fáza (K12) je stabilná aj pri teplotách vyšších ako 417°C [7]. Toto zistenie bolo potvrdené aj v práci [5], kde skúmali vzťah

kryštálovej stavby a koróznej odolnosti Ni-Co povlaku a dospeli k záveru, že s množstvom Co v zliatine sa lineárne zvyšuje aj parameter mriežky a , obr. 1; takže čím má štruktúra povlaku väčšie zrno, tým klesá aj korózná odolnosť takéhoto povlaku.



Obr. 1 Závislosť parametra mriežky a od % Co v zliatine povlaku [5]

EXERIMENTÁLNY MATERIÁL A METODIKA EXPERIMENTOV

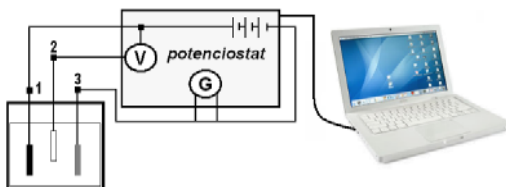
Na experimenty boli použité dva typy vzoriek s Ni-Co povlakom; z toho do jedného z nich bolo pridané aditívum – sacharín (v ďalšom „s“) pre zníženie vnútorných napätí. Ako podkladový materiál pre Ni-Co povlak bola použitá technicky čistá meď o rozmeroch 100x100x10 mm, pričom plocha vzorky bola 2,4 dm². Pokovovanie vzoriek bolo realizované fy Galvanic Service s.r.o. Zloženie elektrolytu a technologické parametre použité pri procese pokovovania Ni-Co povlakom uvádza tab. 1.

Tab. 1 Zloženie elektrolytu a technologické parametre procesu

Zloženie elektrolytu		Pracovné podmienky	
	koncentrácia g.l ⁻¹		hodnota
NiSO ₄ · 6H ₂ O	640	pH	4
CoSO ₄ · 7H ₂ O	20 - 45	teplota	55 – 60°C
NiCl ₂	10 – 20	prúdová hustota	2 Adm ⁻²
H ₃ BO ₃	20 – 30		

Pre stanovenie korózných vlastností zliatinového galvanického Ni-Co povlaku bolo použité meranie potenciodynamických polarizačných závislostí podľa Tafela a Sterna. Výber jednotlivých elektrolytov pre meranie potenciodynamických polarizačných závislostí bol volený tak, aby simuloval rôzny stupeň agresivity atmosféry, od mierne kyslých (SARS) cez priemyselne znečistené (1%Na₂SO₄) až po prímorské prostredie (3%NaCl) [8].

Korózne vlastnosti zliatinového Ni-Co povlaku boli definované na základe závislostí: korózna prúdová hustota – potenciál pomocou potenciodynamickej polarizácie, kde sa testovaná vzorka postupne polarizovala z vonkajšieho zdroja jednosmerným prúdom v zvolenom intervale potenciálov. Výsledky merania sa vyhodnotili pomocou príslušného softvéru. Zariadenie na meranie lineárnej polarizácie – *Voltalab 21*, obr. 2, využíva trojelektrodové zapojenie: 1. testovaná vzorka, 2. referenčná nasýtená kalomelová elektróda (SCE) a 3. pomocná platinová elektróda [8].



Obr. 2 Schéma zapojenia Voltalabu 21 [2]

VÝSLEDKY A ICH DISKUSIA

Meraním potenciodynamických polarizačných závislostí podľa Tafela a Sterna bol stanovený korózný potenciál - E_K , korózna prúdová hustota - i_K a polarizačný odpor - R_P zliatinového galvanického povlaku Ni-Co a Ni-Co+s. Výsledok z merania uvádza tab. 2.

Tab. 2 Výsledok merania elektrochemických charakteristík Ni-Co a Ni-Co+s povlaku

elektrolyt	vzorka	E_K [mV]	i_K [μAcm^{-2}]	R_P [$k\Omega\text{cm}^2$]
3% NaCl	Ni-Co	-681,2	23,389	-
	Ni-Co+s	-648,1	7,413	-
1% Na ₂ SO ₄	Ni-Co	-311,4	2,897	37,08
	Ni-Co+s	-301,6	7,907	7,09
SARS	Ni-Co	-257,4	1,879	21,30
	Ni-Co+s	-346,9	0,719	38,36

Z nameraných hodnôt možno konštatovať, že povlak s prídavkom sacharínu (Ni-Co+s) mal menej záporný korózný potenciál E_K takmer vo všetkých elektrolytoch. Taktiež aj korózna prúdová hustota i_K dosahovala nižšie hodnoty v povlaku Ni-Co+s, čo sa najviac prejavilo v prostredí chloridov, kde bola trojnásobne nižšia ako u Ni-Co povlaku.

ZÁVER

Zliatinové galvanické Ni-Co povlaky musia spĺňať podmienky zachovania dostatočnej kvality počas ich aplikácie v praxi, medzi ktoré patrí aj korózna odolnosť. Na korózne vlastnosti zliatinových Ni-Co povlakov má vplyv percentuálny podiel Co, ktorý sa v danej zliatine nachádza a taktiež technologické parametre pokovovania: zloženie elektrolytu, pridávanie aditív, prúdová hustota a napätie. Zliatinové

galvanické povlaky s prídavkom sacharínu vykazovali lepšie korózne vlastnosti ako povlaky bez sacharínu, a to najmä v prostredí chloridov.

LITERATÚRA

- [1] LANDOLT, D.- MARLOT, A. Microstructure and composition of pulse-plated metals and alloys. *Surface and Coatings Technology*, 2003, vol. 169, p.8–13.
- [2] DZEDZINA, R. et al. Korózne vlastnosti zliatinových Ni galvanických povlakov a metodika ich stanovenia. In *Metalurgia Junior 201*, Košice, 25. – 26. 5. 2011, s. 165 – 169.
- [3] BREZINOVÁ, J. dOČASNÁ OCHRANA POVLAKMI Zn aplikovanými technológiou tryskania. In *Koroze a ochrana materiálu*, 2005, 49, č. 3, s. 50-54
- [4] KRAUS, V. *Povrchy a jejich úpravy*. 1.vyd. Plzeň: Západočeská univerzita, 2000. ISBN 80-7082-668-1.
- [5] LUPI, C., et al. Composition, morphology, structural aspects and electrochemical properties of Ni–Co alloy coatings. *Surface & Coatings Technology*, 2011, vol. 205, p. 5394–5399.
- [6] SRIVASTAVA, M. et al. Corrosion resistance and microstructure of electro-deposited nickel–cobalt alloy coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 2006, vol. 201, no. 6, p. 3051–3060.
- [7] WU BRUCE Y.C. *Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Alloys in the Binary Ni-Co System*: Master's thesis. Cambridge, Massachusetts, U.S.: Massachusetts Institute of Technology, 2004.
- [8] HALAMA, M. *Bimetalická korózia konštrukčných materiálov v atmosfére*: Dizertačná práca. Košice: HF TU v Košiciach, 2006.

HODNOTENIE POVRCHOVEJ KÔRY BRAMY Z IF OCELE

EVALUATION THE SLAB SURFACE OF IF STEEL

Mária Fedorová¹, Margita Longauerová¹, Gabriel Tréfa²

¹Katedra Náuky o materiáloch, HF, Technická univerzita, Košice

²U.S.Steel Košice, s.r.o., Košice

ABSTRACT

The aim of this paper are the microstructure surface zone analysis of interstitial-free steel slabs casted at three various casting rates. On the IF steel slabs surface we observed only oscillation wrinkles, and no visible cracks. The surface of the cut-out samples showed only slight and shallow oscillation wrinkles. With increasing of oscillation frequency decreasing the depth and spacing between oscillation marks, which were confirmed at 1.02 m/min casting rate.

ÚVOD

Z hľadiska efektívnosti procesu plynulého odlievania brám je výhodné, ak sú rýchlosti odlievania ocele čo najvyššie, pritom ale určujúcim kritériom je bezpečná a bezporuchová prevádzka, aby nedošlo k pretrhnutiu liacej kôry a zároveň je nutné dosiahnuť vysokú povrchovú a vnútornú kvalitu odlievaného polotovaru.

Z hľadiska kvality brám je dôležité venovať pozornosť oscilačným vráskam, ktoré môžu byť buď nukleačnými miestami trhlín alebo môže dôjsť ku segregácii na ich dnách a tým spôsobovať vznik rôznych defektov.

Cieľom tohto článku je posúdenie kvality povrchovej zóny brám z IF ocele odlievanej pri troch rýchlostiach liatia so zameraním sa na výskyt oscilačných vrások.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ A METODIKA

K experimentom sa použili vzorky z odobratých výrezov bramy IF ocele legovanej Ti a Nb. V priebehu odlievania došlo k zmenám rýchlosti vyťahovania bramy. Začiatok bramy č. 1 sa vyťahoval rýchlosťou 0,53 m/min s postupným nárastom rýchlosti na hodnotu 0,8 m/min. Chemické zloženie je uvedené v tab. 1. Zároveň boli použité aj výrezy z bramy č. 2 rovnakej akosti odliatej pri bežnej rýchlosti vyťahovania 1,02 m/min, ktorej chemické zloženie je uvedené v tab. 2.

Tab. 1 Chemické zloženie bramy č. 1 [hmot. %]

C	Mn	Si	P	S	Al	Mo	Ti	V	Nb
0,0039	0,49	0,007	0,071	0,006	0,038	0,002	0,034	0,001	0,044

Tab. 2 Chemické zloženie bramy č. 2 [hmot. %]

C	Mn	Si	P	S	Al	Mo	Ti	V	Nb
0,003	0,33	0,007	0,054	0,007	0,036	0,002	0,033	0,001	0,038

Príprava vzoriek na mikroštruktúrnú a makroštruktúrnú analýzu pozostávala z mechanického brúsenia, leštenia a leptania v 4% -nom Nitale. Mikroštruktúra sa pozorovala svetelným mikroskopom Olympus Vanox – T. Makroštruktúra a hrúbka povrchovej zóny bramy sa sledovala makroskopom Leica Wild M3Z.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na analyzovaných brámach sa vyskytovali iba oscilačné vrásky (OV) o rôznej intenzite a hĺbke, v závislosti na lokalite po šírke bramy a prítomnosť iných povrchových defektov sa nepotvrdila.

Na obr. 1 je ľavý krajný výrez bramy č. 1, kde vidieť, že od ľavého boku bramy do vzdialenosti 50 mm sa nachádza oblasť bez výskytu oscilačných vrások. Ďalej nasleduje oblasť, kde dĺžka OV vrások bola v priemere od 151 do 233 mm. Sme-rom ku stredu bramy výskyt OV klesal a po celej šírke bramy boli vrásky nespojité. Od pravého kraja bramy do cca 40 mm bola opäť oblasť bez OV.

Povrch z ľavého krajného výrezu bramy č.2 dokumentuje obr. 2. Oscilačné vrásky na tomto výreze sú vzájomne takmer rovnobežné a spojité v celom výreze, okrem oblasti od ľavého kraja bramy, kde do vzdialenosti cca 40 mm sa nevyskytovali OV. V celom stredovom výreze boli zastúpené OV, ktorých dĺžka dosahovala až 250 mm.

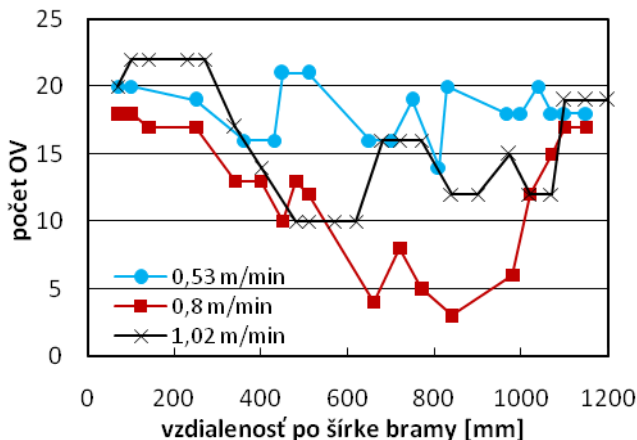


Obr. 1 Ľavý krajný výrez, brama č. 1, rýchľ. vyťahovania 0,53 m/min



Obr. 2 Ľavý krajný výrez, brama č. 2, rýchľ. vyťahovania 1,02 m/min

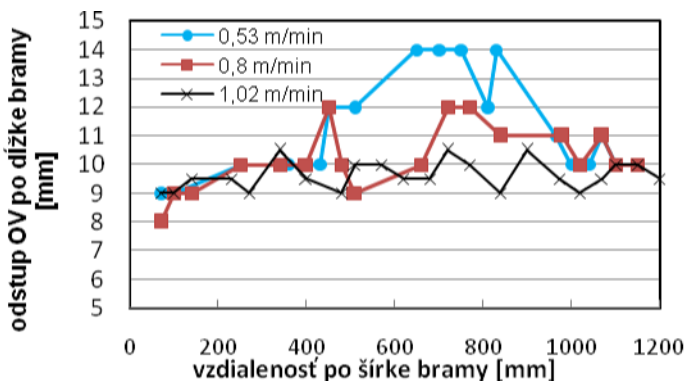
Obr. 3 znázorňuje závislosť počtu OV po šírke brám odliatych pri rôznych rýchlostiach na dĺžke cca 210 mm. Povrch bramy odliatej pri strednej liacej rýchlosti vykazoval menší počet OV oproti povrchu bramy odliatej pri najnižšej rýchlosti. Pri najvyššej liacej rýchlosti nastáva ustálenie procesu tvorby OV oproti strednej liacej rýchlosti, kde je rozptyl hodnôt najväčší. Zároveň v tab. 3 sú uvedené frekvencie kmitania kryštalizátora pre jednotlivé rýchlosti liatia a takisto je vyhodnotený aj odstup OV, ktorý bol nerovnomerný po šírke bramy. Potvrdilo sa, že s poklesom rýchlosti liatia súčasne klesá frekvencia oscilácie a dochádza ku zväčšovaniu odstupu a hĺbky OV, ako je to uvedené v práci [1]. Na základe obr. 4, kde sú uvedené závislosti odstupov OV po šírke bramy pre tri rýchlosti liatia vyplýva, že pri najvyššej rýchlosti liatia bol odstup OV takmer rovnaký po celej šírke bramy. Najväčší rozdiel v odstupe OV po šírke bramy bol pri najnižšej liacej rýchlosti, čo súvisí aj s nižším počtom OV. Podľa literatúry [2] sú OV poväčšine 0,2 – 0,8 mm hlboké v závislosti na chemickom zložení ocele a podmienkach odlievania. Odstup medzi OV sa pohybuje v rozpätí od 3 do 15 mm.



Obr. 3 Závislosť počtu OV po šírke bramy

Tab. 3 Uvedené parametre pre dané rýchlosti liatia

Rýchlosť vyťahovania [m/min]	Frekvencia kmitania kryštalizátora [počet oscilácie/min]	Priem. nameraný odstup OV [mm]	Vypočítaný odstup OV [mm]	Max. hĺbka OV [mm]
0,53	54,72	10,6	9,7	0,9
0,8	86,67	10,2	9,2	0,8
1,02	110,5	9,6	9,2	0,5



Obr. 4 Závislosť odstupu OV na dĺžke bramy a vzhľadom na šírku bramy

Zároveň je daný aj vzťah na výpočet vzdialenosti medzi oscilačnými vráskami, t.j. odstupe:

$$d = v/f,$$

kde d – odstup oscilačných vrások,

v – rýchlosť vyťahovania [m/min],

f – frekvencia kmitania kryštalizátora za minútu [3].

Vypočítané hodnoty odstupe OV pre jednotlivé rýchlosti vyťahovania sú uvedené v tab. 3. Takisto sa vyhodnocovala aj hĺbka OV, ktorých maximálna hĺbka pre danú rýchlosť je uvedená v tab. 3. Vplyv liacej rýchlosti na hĺbku OV nie je úplne jednoznačný. Pretože niektorí autori tvrdia, že hĺbka OV klesá s rastúcou rýchlosťou liatia. Podľa autorov v práci [2] namerané hodnoty poukazovali, že s rastom rýchlosti liatia sa zväčšovala hĺbka OV, čo pravdepodobne súvisí s podmienkami v oblasti menisku tesne pri stene kryštalizátora.

Prítomnosť oscilačných vrások pri najnižšej liacej rýchlosti vzorky z ľavého krajného výrezu v reze dokumentuje obr. 5.

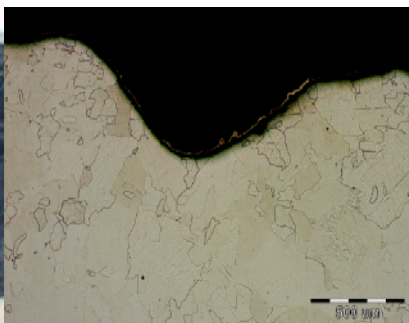
Mikroštruktúra povrchovej oblasti z krajných výrezov je tvorená jemnozrnnou feritickou štruktúrou, ktorá prechádza do transkryštalickej zóny stĺpkovitých dendritov. Jednotlivé oscilačné vrásky sa vyhodnotili z hľadiska ich hĺbky a šírky. Sledovala sa aj veľkosť zrna v dnách a na okraji OV a vyhodnocovala sa podľa normy STN EN ISO 643:2003. Na obr. 6 je dokumentovaná oscilačná vráska na vzorke s najnižšou liacou rýchlosťou s hĺbkou 0,9 mm a šírkou 1,25 mm. Pod vráskou dosiahla veľkosť zrna hodnotu $G = 1,5$ a na okraji OV sa zaznamenala veľkosť zrna $G = 2,5$. Poukazuje to na heterogenitu vo veľkosti feritických zŕn, čo súvisí aj s odlišným odvodom tepla v blízkosti OV.

Typická OV na vzorke z pravého krajného výrezu (rýchl. vyťahovania 0,8 m/min) s hĺbkou 0,7 mm a šírkou 0,6 mm je na obr. 7. V dnách jednotlivých OV sa nevyskytovali trhliny. Veľkosť zrna bola rovnaká aj v dne aj na okraji vrásky, t.j. $G=2$.

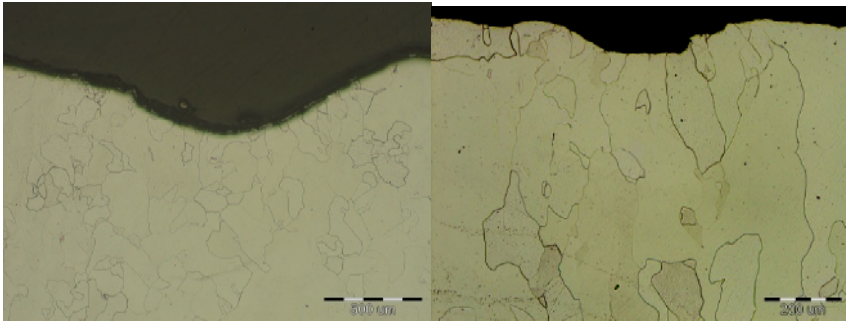
Na vzorkách odliatych s najvyššou rýchlosťou dosahovali OV hĺbku 0,1 mm a šírku 0,3 mm, ako to vidieť na obr. 8. Zrná feritu sú orientované v smere odvodu tepla.



Obr. 5 Makroštrúra vz. A7, 0,53 m/min



Obr. 6 Mikroštruktúra, vz. A5, 0,53 m/min



Obr.7 Mikroštruktúra, vz. E11, 0,8 m/min Obr.8 Mikroštruktúra, vz. Y1, 1,02 m/min

ZÁVER

V predloženom príspevku sa venovala pozornosť povrchovej analýze brám z IF ocele odliatej pri troch rýchlostiach z hľadiska makroštruktúrnej a mikroštruktúrnej stavby bramy a akosti jej povrchu.

Z makroskopického hľadiska sa na povrchu bramy vyskytovali iba oscilačné vrásky a výskyt iných typov defektov nebol preukázaný. Podrobne sa študovala oblasť s vyskytujúcimi sa oscilačnými vráskami, ktoré môžu byť zdrojom trhlín. V ich dnách sa nepotvrdil výskyt segregácie ani jemných trhlín. Pri najvyššej liacej rýchlosti boli OV takmer rovnobežné a spojité oproti nižším liacím rýchlostiam. So zvyšujúcou sa frekvenciou oscilácie hĺbka a odstup oscilačných vrások sa zmenšovala, čo je v súlade aj s vypočítanými hodnotami. Na vzorke s najnižšou liacou rýchlosťou sa zaznamenala rozdielna veľkosť zrna v dne vrásky ($G = 1,5$) oproti okraju OV, kde veľkosť feritických zŕn dosiahla $G = 2,5$. Súvisí to s tým, že na dne vrásky sa stáva zrna hrubšie ako dôsledok pomalšieho ochladzovania v danom mieste.

Hlboké OV zvyšujú aj stupeň povrchovej segregácie a tým sa podieľajú na vzniku možných povrchových defektov na valcovaných výrobkoch. A preto liacia kôra s kvalitným povrchom tvorí základ pre ďalšie spracovanie polotovarov s minimálnym výskytom defektov.

Práca vznikla vďaka podpore projektu VEGA č.1/0387/11 Vedeckou grantovou agentúrou MŠ SR a SAV.

LITERATÚRA

- [1] Böhml, Z. a kol.: Plynulé odlévání oceli, SNTL, Praha, 1992
- [2] Sengupta J. et al.: A new mechanism of Hook formation during continuous casting of ultra low carbon steel slabs. Met. and Mat. Trans., vol 37 A, May 2006, pp. 1597 – 1611.
- [3] Schwerdtfeger K., SHA H.: Depth of oscillation marks forming in continuous casting of steel. Met. and Mat. Trans., vol 31B, August 2000, pp. 813 – 826.

MERANIE NANOTVRDOSTI VO VYBRANÝCH ZRNÁCH ELEKTROTECHNICKEJ OCELE PRI VYŠŠÍCH TEPLOTÁCH

NANOHARDNESS MEASUREMENT IN SELECTED GRAINS OF ELECTROTECHNICAL STEEL AT ELEVATED TEMPERATURE

*Petra Gavendová, Ivan Petryshynets, Mária Molnárová, Martin Sopko,
František Kováč, Viktor Puchý,
Slovenská akadémia vied, Ústav materiálového výskumu, Watsonova 47, 040 01
Košice*

ABSTRACT (ARIAL, tučné 9 b.)

The main aim of this paper is to study the differences of nanohardness between particular grains of non-oriented electrical steel at room and elevated temperature (100, 250 °C). Using of nanoindentation technique has been observed slightly decrease of nanohardness values with increasing temperature in each of investigated grains. It was showed some differences in values of indentation hardness between particular grain orientations. Simultaneously from analyzes of load – depth (F-h) curves was observed with increasing temperature (250 °C) the pop-in effect.

INTRODUCTION

For non-oriented (NO) electrotechnical steel it is possible to apply a decarburizing annealing in the intercritical region that leads to the columnar-grained microstructure with specific type of the texture [1]. Although, by application of such an annealing it is possible to enhance desirable so-called “random cube” {100} <0vw> texture component in the final material, which cannot be obtained by applying ordinary rolling and annealing processes. For vacuum degassed electrotechnical steel (C under 0,006 wt.%) we used the process of strain induced grain boundary migration for the growth of columnar grains [2].

Indentation technique is one of the most popular methods to measure the mechanical properties of materials, especially the hardness of materials which is measure of resistance to plastic deformation. The development of instrumented indentation technique, which gives accurate measurements of the continuous variation in indentation load as a function of indentation depth, paved the way for significant progresses in the researches on indentation tests. The most common method for evaluation of nanohardness from load-displacement data obtained with Berkovich indenter was proposed by Oliver and Pharr [3].

Elevated temperature nanoindentation testing presents an additional capability in nanoindentation techniques and has also been applied to study a wide range of temperature-sensitive materials phenomena, including temperature-dependent mechanical properties, deformation mechanism and phase changes. At elevated temperatures however, the unloading response associated with many different classes of the load-displacement curves are no longer valid [4]. In this study nanoindentation tests were conducted for comparison of nanohardness between

selected grains of non-oriented electrotechnical steel at room and elevated temperature.

EXPERIMENTAL MATERIAL AND METHODS

The experimental material was the sample of NO electrotechnical steel, that was taken from industrial line after hot rolling and subsequent annealing in laboratory conditions (900 °C/5min). The annealing atmosphere was pure hydrogen (d.p.~23°C). the chemical composition of investigated material is presented in table 1 and microstructure of the studied steel is presented in Fig. 1. Crystallographic orientation of single grains was examined using Electron Backscatter Diffraction (EBSD) commonly udes for microstructural-crystallographic analysis.

Tab. 1 Chemical composition of the investigated steel (in wt.%)

Element	C	Mn	Si	P	S	Al	N
%wt	0.004	0.23	2.8	0.008	0.005	0.48	0.004

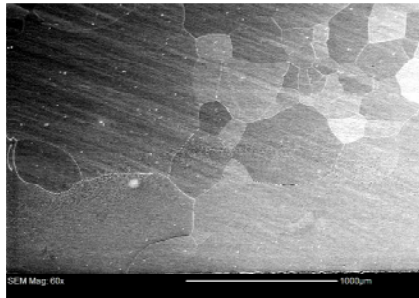


Fig. 1 Microstructure of NO steel

The indentation tests were done using Agilent/MTS G200 Nanoindenter with a SURFACE Laserheater installed with the calibrated Berkovich indenter. The Laser heating system allows for heating the sample and the tip independently. For this two thermocouples and two controller circuits were used. The sample and the tip are purged with pure argon gas to minimize oxidation. Measurements were performed at room temperature, at 100 °C and 250 °C on each grain. For the room temperature measurements a standard CSM method was used. At elevated temperatures a modified CSM method was used instead. Within this method there is a 300 s stabilization time, where the tip is in contact with the surface prior to the indentation. The maximum force was of 25 mN and the hold period was 10 s. the sample of dimension 2x4x1.8 mm was fixed to the heated holder using a special cement paste.

Nanohardness was determined from load-depth curves using Oliver and Pharr method [3].

RESULTS AND DISCUSSION

From EBSD analysis we obtained Inverse Pole Figure (IPF) map (Fig. 2) from the sample in Fig. 1. This map is used for defined of grains crystallographic orientation in investigated material.

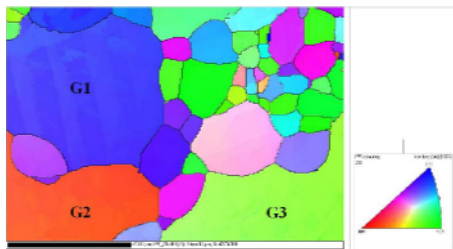


Fig. 2 IPF map representing the grains of NO Steel

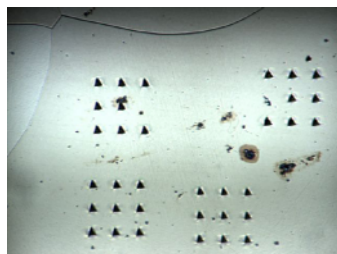


Fig. 3 The indents after room and elevated temperature at G3

For nanohardness or nanoindentation measurements were chosen three grains with different crystallographic orientation; G1 $\{111\} \langle uvw \rangle$, G2 $\{001\} \langle 0vw \rangle$, G3 $\{011\} \langle 001 \rangle$. The indents were positioned on a 3x3 grid with a lattice constant of 50 μm to get a number of independent measurements for each grain at each temperature (Fig. 3).

Nanohardness can be obtained from F-h curves as shown in Fig. 4 and the results from H_{IT} measurements are summarized in table 2. As one can see the value of hardness decreased as temperature increased.

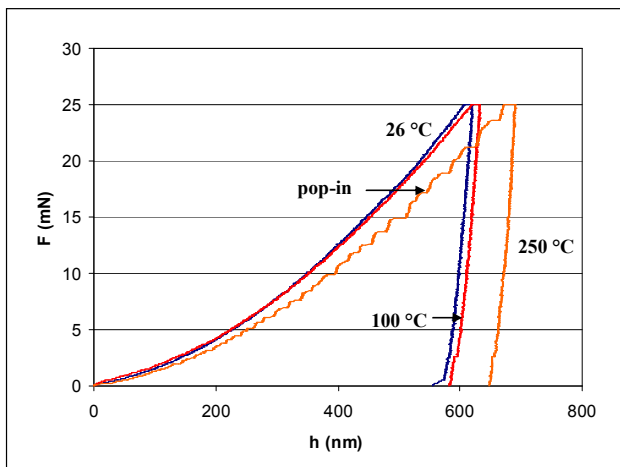


Fig. 4 Load-depth (F-h) curves

Tab. 2 The results of nanohardness measurement

Element	26 °C	100 °C	250 °C
G1 H_{IT} (GPa)	2.42±	2.22±	2.15±
G2 H_{IT} (GPa)	2.39±	2.18±	2.08±
G3 H_{IT} (GPa)	2.55±	2.44±	2.10±

The value of the nanohardness slightly decreased from 2.42 GPa at 26 °C to 2.1 GPa at 250 °C in grain G1, from 2.39 at 26 °C to 2.1 at 250 °C in grain G2 and from 2.55 at 26 °C to 2.2 at 250 °C in grain G3. The differences in H_{IT} values are also between particular grain orientations. Decrease of hardness with increasing temperature for grains G1, G2 and G3 was about 11%, 13% and 18 % respectively. This differences between individual grains can be related with various number of active slip systems in grains.

CONCLUSION

Analyzes of F-h curves showed the pop-in effect at 250 °C and could be related with homogeneous nucleation of dislocation during nanoindentation.

The results from nanohardness measurement showed that the H_{IT} for all three grains decreased as temperature increased from room temperature up to 250 °C. the differences of H_{IT} values were observed also between particular grain orientations and this can be explained with various number of active slip system in the individual grains.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was realized within the frame of the project "New Materials and Technologies for Energetics", ITMS: 26220220061, which supported by the operational Program "Research and Development" financed through European regional Development Fund

REFERENCES

- [1] DŽUBINSKY M., SIDOR Y. KOVÁČ F.: Kinetics of columnar abnormal grain growth in low-Si non-oriented electrical steel. In Materials Science and Engineering Vol. 385, 2004, p. 449-454
- [2] KOVÁČ F., STOYKA V., PETRYSHYNETS I.: Strain-induced grain growth in non-oriented electrical steels. In Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 320, 2008, p. e627-e630
- [3] OLIVE W.C., PHARR G.M.: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. In Journal of Materials Research, Vol. 7, 1992, p. 1564-1583
- [4] SCHUH C.A., PACKARD C.E., LUND A.: Quantitative insight into dislocation nucleation from high-temperature nanoindentation experiments. In Nature Materials, Vol. 4, 2005, p. 617-621

MERANIE INDENTAČNEJ TVRDOSTI NA TRIP OCELI

ON THE MEASUREMENT OF THE INDENTATION HARDNESS OF TRIP STEEL

*Petra Gavendová, Ivan Petryshynets, Mária Molnárová, Martin Sopko,
Viktor Puchý*

*Slovenská akadémia vied, Ústav materiálového výskumu, Watsonova 47,
040 01 Košice*

ABSTRACT

The main aim of this paper is to study the differences of indentation hardness H_{IT} of the different structure phases (on intercritical annealing temperature 540-740 °C and subsequent austempering temperature 350-450 °C) present in the microstructure of TRIP (TRansformation Induced Plasticity) steel by nanoindentation technique. The nanoindentation method, can provide information about the mechanical behaviour when material is being deformed at sub-micron scale. It was observed that the softest phase in both cases is the ferritic matrix and the harder phase is the mixture phase (martensite+bainite).

INTRODUCTION

TRIP (TRansformation Induced Plasticity) – multiphase steels constitute a new group of steel grades that presents exceptional mechanical properties. In particular, these steels combine a high strength and an excellent ductility. They were developed with the aim of improving the combination of these two properties in order to meet at best the new requirements imposed by applications, especially in the automotive industry [1].

According to Kempf et al., TRIP multiphase steels consist of a ferritic matrix containing dispersed grains of bainite and austenite. The austenite is metastable at room temperature and is likely to transform to martensite during straining (i.e. bringing about the TRIP effect). It is precisely this strain-induced martensitic transformation that is responsible for the excellent strength-ductility balance shown by TRIP-steels [2]. There are few reports on the mechanical behaviour of different phases in multiphase TRIP steels due to the difficulty of making such small scale measurements, especially in individual austenite grains.

The instrumented indentation technique has become a popular method to measure the mechanical properties of different materials. For the time being, nanoindentation is the only method permitting to assess mechanical properties locally on very small volumes. Most investigations use a sharp indenter such as Berkovich indenter from which the hardness and elastic modulus may be determined [3]. The most popular method relies on an analysis of the unloading load-displacement response which is assumed to be elastic even if the contact is elastic-plastic. The most common method for evaluation of hardness from load-displacement data obtained with Berkovich indenter was proposed by Oliver and Pharr [4].

This study aims at measuring the indentation hardness of the different phases of the microstructure of TRIP multiphase steel using nanoindentation technique.

EXPERIMENTAL MATERIAL AND PROCEDURE

As experimental material were used two groups of TRIP (C-Mn-Si) multiphase steel samples after two step deformation (50%), intercritical annealing at temperature 540 °C - 740 °C and subsequent austempering at temperature 350 °C - 450 °C – (SA) cooled only on air, (QA) cooled by water. Chemical composition of investigated steel is in Table 1.

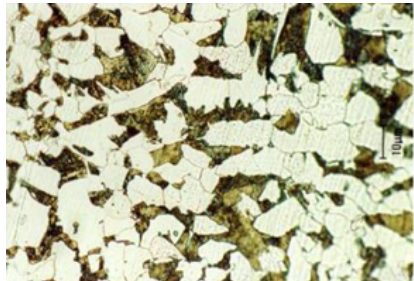
Tab. 1 The chemical composition of C-Mn-Si steel (wt.%)

Steel	C	Mn	Si	P	S	Cu	Ni	Al _{tot}
C-Mn-Si	0.18	1.47	1.8	0.015	0.007	0.06	0.04	0.028

The microstructure of selected samples of the investigated steel obtained after laboratory controlled rolling is presented in Fig. 1 a,b.



a)



b)

Fig. 1 Microstructure of C-Mn-Si steel a)SA b)QA

Indentation hardness testing was performed by Nano-Indenter G200 with calibrated Berkovich diamond tip indenter using depth-control system in ferritic as well as in the mixture of (martensite+bainite) inside the original austenite grains. The maximum depth was $h_{\max} = 600$ nm, the Poisson's ratio – 0.3 and peak hold time 10 s. Indentation hardness H_{IT} was determined from load-depth curves using Oliver and Pharr method [4].

RESULTS AND DISCUSSION

The indentation hardness of the different phases were measured in specimens SA and QA in order to form either a ferrite and mixture (martensite+bainite) microstructure. Fig. 2 presents a typical microstructure obtained after carrying out the indentations in the microstructure of TRIP multiphase steel SA.

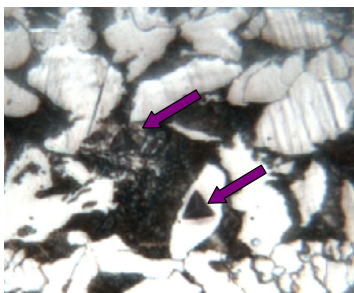


Fig. 2 Indents in the microstructure of steel SA (ferrite and mixture)

As shown in Fig. 3, each phase is characterised by a different load-depth (F-h) relationship. Indeed, the same maximum penetration depth (600 nm), under the different load for each phase, ranging from 30 mN for ferrite, the softest phase, to 70 mN for mixture (M+B) the hardest phase. The same results was observed in the case of steel QA.

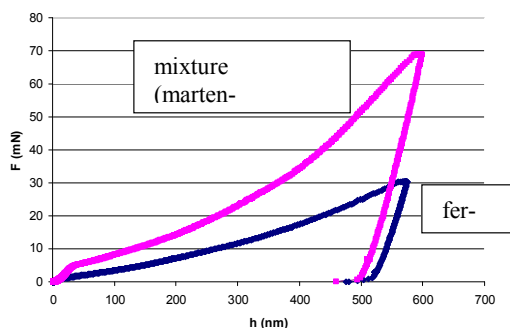


Fig. 3 Load-depth curves of steel SA (ferrite and mixture)

Using Oliver and Pharr method [4] the indentation hardness values obtained for each phase are given in Fig. 4. Figure 4, together with the load-depth (F-h) curves of Fig. 3, show that the ferrite phase is the softest phase (in sample cooled only on air- SA the H_{IT} = 3,5 GPa and in sample cooled by water- QA the H_{IT} = 4,1 GPa), and the hardest phase is mixture M+B (in sample SA the H_{IT} = 5,1 GPa and in sample QA the H_{IT} = 6,3 GPa). As one can see (from Fig. 4) there is the difference in H_{IT} values of the particular phases between two investigated groups of C-Mn-Si steel.

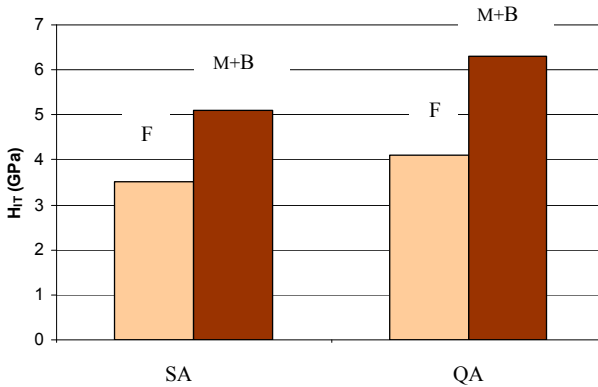


Fig. 4 Indentation hardness values of C-Mn-Si steel

CONCLUSION

The indentation hardness of two groups of C-Mn-Si steel samples has been measured. It appears (in both cases) that the softest phase is the ferritic matrix and the hardest phase is the mixture (martensite+bainite) phase. The local determination of HIT of the investigated steel structure components revealed differences in the individual phases due to fraction and morphology of each phase, and also due to annealing parameters during controlled rolling.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was realized within the frame of the project “New Materials and Technologies for Energetics”, ITMS: 26220220061, which supported by the operational Program “Research and Development” financed through European regional Development Fund

REFERENCES

- [1] FURNÉMONT Q., KEMPF M., et al.: On the measurement of the constitutive phase of TRIP-assisted multiphase steels. In Materials Science and Engineering Vol. 328, 2002, p. 26-32
- [2] JACQUES P., PhD Thesis, Université catholique de Louvain, Louvain-La-Neuve, 1998
- [3] STAUSS S., SCHWALLER P., et al.: Determining stress-strain behaviour of small devices by nanoindentation in combination with inverse methods. In Microelectronic Engineering, Vol. 67-68, 2003, p. 818-828
- [4] OLIVER W.C., PHARR G.M.: measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation. In Journal of Materials Research, Vol. 19, No.1, 2004, p. 3-20

KINETIKA PROCESU TRHANIA A DEFORMAČNÉ ZMENY PRE MOD I, III

KINETICS OF TEARING PROCESS AND DEFORMATION IN MODE I, III

Stanislava Hlebová¹, Ladislav Pešek²

¹ TU v Liberci, Katedra materiálu, Studentská 2, 461 17 Liberec

² TU v Košiciach, Katedra náuky o materiáloch, Park Komenského 11,
040 11 Košice

Abstract:

The fracture toughness of extremely ductile materials can not be described with critical stress intensity factor K_{Ic} or the critical value of the J -integral. Tearing toughness G_{IIIc} gives more realistic view than K_{Ic} determined for mode I. A method to evaluate fracture toughness G_{IIIc} for thin-sheet materials subjected to tearing is the "trouser tearing test". Two steel sheets were compared in this article: deep-drawing ferrite steel (IF) 1,95 mm thick and ferrite-pearlite steel (F-P) 1,8 mm thick. Process of tearing can be divided into following phases: I – uniform deformation, II – crack initiation, III - load decreasing, IV - stable tearing, V – buckling. Optimum evaluation of G_{IIIc} is in stable tearing phase where the load and radius of curvature of the bent part of specimen remains stable. Plastic deformation in the notch root was higher for IF steel, and crack initiation was indicated under higher load than for ferrite – pearlite steel. No significant influence of rolling direction on G_{IIIc} values was found. Also thickness reduction in fractured plane was evaluated and compared for tensile loading, mode I-crack opening and mode III-out of plane shear.

INTRODUCTION

Fracture toughness evaluation of thin steel sheets is subject of investigation of more authors [1,2,3]. The fracture toughness of some extremely ductile materials can not be described with the classical fracture mechanics criteria such as the critical stress intensity factor K_{Ic} or the critical value of the J -integral [4]. Mai and Cotterell [1] performed two- or three-leg trouser tests for tearing of ductile sheet materials, where gross plasticity is developed following by crack propagation. For the analysis, they assumed that the work for plastic bending and elastic unbending of the legs during the tearing process is described by the mean of curvature radius ρ . In the present work, tearing test method was used to evaluate of resistance to crack propagation under mode III condition and to measure the G_{IIIc} toughness of ductile materials [5]. Fracture toughness G_{IIIc} is calculated by the formula (1) deduced from the energy balance [5].

$$G_{IIIc} = \frac{2P}{B} - \frac{2kW}{(1+n)(2+n)} \left(\frac{B}{\rho} \right)^{(n+1)} \quad (1)$$

P – external force

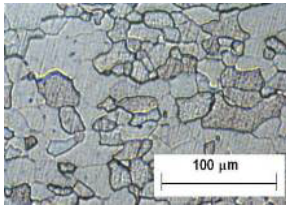
B – specimen thickness

k, n – constants, stress value per unit strain and work hardening exponent from the power function of tensile diagram $\rightarrow \bar{\sigma} = k\bar{\varepsilon}_{pl}^n$ [6]

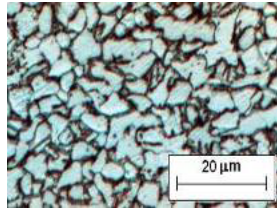
ρ – curvature radius of specimen

EXPERIMENTAL MATERIAL AND PROCEDURE

Materials used in this study are two grades of thin steel sheets: (i) deep-drawing interstitial free (IF) steel with ferrite microstructure ($C = 0.0013\%$), fig. 1a, material C, and (ii) microalloyed steel with ferrite-pearlite microstructure ($C = 0.16\%$), fig. 1b, material D [7].



a) F steel (C)



b) F-P steel (D)

Fig. 1 Microstructure of investigated steels [7]

Thickness B(F steel)=1,95 mm and B(F-P steel)=1,8 mm, width W=25, length of ligament a=30, mechanical properties of used steels in table 1.

Table 1 Mechanical properties of investigated steels

Steel	R_e/R_m [MPa]	A_{80} [%]	k [MPa]	n [-]
C	182/299	45,2	164	0,24
D	382/493	24,7	270	0,26

Tests were performed under static conditions, on the ZWICK tensile test machine by 1,3 mm/min crosshead speed using specimens. Two specimens (LC, LD) with the notch oriented parallel to the rolling direction (RD) and 2 specimens with the notch oriented perpendicular to the rolling direction (TC, TD) were tested of each material.

Additional evaluation of thickness reduction in fractured plane on tensile, CT and trouser test specimens was performed for complex strain assessment.

RESULTS AND DISCUSSION

Kinetics of tearing process

The tearing process was documented during test with a camera. From the diagram, fig. 2, linear dependence of load on the displacement is visible up to crack initiation where elastic deformation of notch root called blunting line exists, similarly as by stable crack growth of CT specimen by mode I. If the specimen is sufficiently

long, the process of tearing becomes stationary and the bent part of the specimen has the same shape at any time of the test [3].

Our experiments showed that fracture toughness G_{IIIc} can be calculated from the stable tearing phase where tearing load and curvature radius are stable, see fig. 2. The crack begins to grow earlier for specimens LD, TD (F-P steel) than for LC, TC (F steel). This fact is caused by lower elongation and higher strength of the D. No significant differences were detected between C and D relating to the notch orientation to the rolling direction. Final phase of the test differs for both steels. The significant load increasing was observed on the specimens LC, TC, where specimen geometry changes because of buckling collapse, while for specimens LD, TD load increasing was very slightly. Material C has higher plasticity comparing with D.

The “load decreasing” and the “buckling” also can not be used for the calculation of G_{IIIc} because of stabilization processes which are there. Only the phase called “stable tearing”, fig. 2, can be used to calculation of G_{IIIc} , both the load and the curvature radius are stable in this phase. Obtained values can be considered as correct.

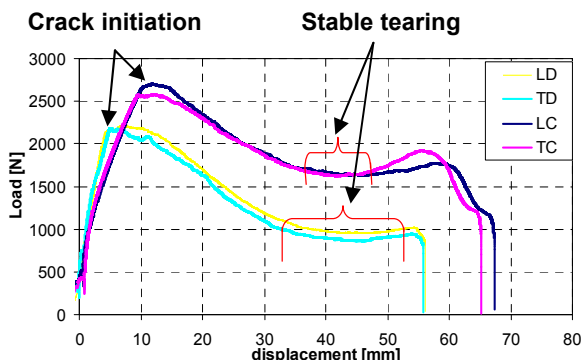


Fig. 2 Load-displacement diagram of trouser tearing test

From the values obtained in the stable tearing, the G_{IIIc} values were calculated using formula (1). Tearing load and curvature radius were in this phase constant. Lower fracture toughness G_{IIIc} values were measured for higher R_e/R_m ratio and lower elongation A_{80} , table 2.

Table 2 Calculated values of G_{IIIc}

Steel	R_e/R_m	Tearing load [N]	G_{IIIc} [kJm^{-3}]
C	0,61	1661	1447
D	0,77	968	860

Total thickness deformation

For total thickness deformation (TTD) measurement the tensile, CT, and trouser specimens were compared in the fracture plane (FP) and relationships between materials, loading mode (I and III), and RD were analyzed, tab. 3.

Comparing steels C and D a different sensitivity to thickness deformation was measured. TTD of C is higher and no significant differences were found for all modes. Lowest values of TTD was measured for trouser specimen (shear deformation), however differences between steels in mode III are greatest to comparing with other. RD is independent to thickness deformation.

Table 3 Total thickness deformation in %

	TENSILE		CT (mode I)		TROUSER (mode III)	
	FP // to RD	FP $\perp$ to RD	FP // to RD		FP // to RD	FP $\perp$ to RD
			spark	saw		
C	80	80	89	84	74	
D	59	51	46	45	15	14

FP-fractured plane, RD-rolling direction

Spark – notch made with sparking

Saw – notch made with sawing

CONCLUSIONS

Trouser test is a testing method for quantifying the tearing process. The formula (1) is sensitive to the curvature radius of specimen which is not constant during the test. Two steel sheets with different microstructure (ferrite and ferrite-pearlite) were compared using the trouser tearing test. The kinetics of tearing process as well as the influence of the orientation of the crack to the rolling direction was investigated.

If the specimen is sufficiently long, the process of tearing becomes stationary in a certain transient period, and the bent part of the specimen maintains the same shape.

Process of tearing during the test can be divided into following phases: I – uniform deformation, II – crack initiation, III – load decreasing, IV – stable tearing, V – buckling collapse. A suitable stage for G_{IIIc} evaluation is the stable tearing where tearing load and curvature radius remains approximately stable.

The curvature radius of specimen bent parts increases in process of tearing from 2,5 mm in the beginning up to approx. 26 mm for the stable tearing. Significant increase of curvature radius begins at the crack initiation. At the final test phase, an increase of load occurs caused by specimen buckling collapse.

Differences between investigated steels are significant. G_{IIIc} for C is 1447 kJm⁻³ while for D only 860 kJm⁻³.

No significant influence of specimen considering to rolling direction on G_{IIIc} value was established.

Comparing steels C and D a different sensitivity to thickness deformation was observed when crack exists. TTD of C is higher and no significant differences were found for all modes. Differences between steels in mode III are greatest to comparing with other. Further experiments are necessary for complex assessment of TTD.

This work was supported by the project APVV-0326-07

References

- [1] Y. W. Mai, B. Cotterell: *International Journal of Fracture*: Vol. 24, 1984, No. 13, p. 229-318
- [2] C. M. Muscat-Fenech, A. G. Atkins: *Fatigue and Fracture of Engineering Material and Structure*: Vol. 17, 1994, p.133–143
- [3] E. M. Morozov, V. T. Sapunov: *Materials Science*, Vol. 37, 2001, No. 2, p. 272-27
- [4] M. Aberkane, A. Ouibrahim, G. Pluinage, Z. Azaria: *Strength of Materials*, Vol. 35, 2003, No. 4, p.353-367
- [5] C.H. Li, Q.Q. Duan, Z.F. Zhang: *Materials Science and Engineering A*, 2011, p. 1636-1640
- [6] P. Veles: *Mechanické vlastnosti a skúšanie kovov*, 2. vydanie, ALFA, Bratislava, 1989
- [7] L. Ambriško, L. Pešek, S. Hlebová: *Chem. Listy*, Vol. 104, 2010, Issue 15, p. 287-290

ANALÝZA KORÓZNYCH SPLODÍN OCELE KONOX 315S

THE ANALYSIS OF CORROSION PRODUCTS ON THE KONOX 315S STEEL SURFACE

Petra Lacková, Mária Hagarová

Katedra náuky o materiáloch, Hutnícka fakulta, Technická Univerzita v Košiciach

ABSTRACT

Work deals with determination of influence of the steel surface pre-treatment CORTEN 315S on the quality paint. Corrosion resistance of steels under atmospheric corrosion conditions has been evaluated in many scientific studies. Duplex surface protection of steel with corrosion products and the paint has not yet been expertly assessed. Therefore, my work deals with the protection this way. The protective system was tested on samples with 5 pre-treatment methods. It was evaluated intensity of corrosion damage by changes in weight measuring. Protective efficiency of corrosion products after exposure in atmospheric conditions was determined by measuring the potential.

ÚVOD

Ocele typu CORTEN sú akostné legované ocele so zvýšenou odolnosťou proti koróznej degradácii v ovzduší. V priebehu dlhodobej expozície v atmosfére sa vytvára inertný ochranný systém koróznych splođín na povrchu týchto ocelí [1]. Z toho dôvodu sú tieto ocele vhodné na konštrukciu stavieb, umiestnených v mierne agresívnom ovzduší. Použitie v agresívnejšom prostredí, kde je rýchlosť korózie vyššia, je vzhľadom k ich vyššej cene neracionálne. Korózna problematika ocelí CORTEN v rôznych typoch atmosfér je popísaná v literatúre [2-5]. Korózne zmeny hmotnosti, ktoré predstavujú koróznú rýchlosť v atmosférach (hodnotených podľa kritéria agresivity ovzdušia (C1-C5)) sú uvedené aj v STN ISO 9223 a 9224. Je známe, že korózna odolnosť ocelí tohto typu závisí od chemického zloženia a štruktúry koróznych splođín na ich povrchu.

SKÚŠOBNÝ MATERIÁL A METODIKA PRÁCE

Na experimenty bola použitá oceľ typu CORTEN A za studena valcovaná a rekryštalizačne žíhaná. Obchodná značka ocele je KONOX 315 S, jej chemické zloženie je v Tab.1

Tab. 1 Chemické zloženie skúšanej ocele

Prvok	C	Mn	Si	P	S	Al
[%]	0,08	0,34	0,33	0,09	0,006	0,034
Prvok	Cu	Ni	Cr	Nb	Ti	Mo
[%]	0,358	0,16	0,595	0,005	0,003	0,005

Oceľový plech mal hrúbku 2 mm, tvar vzoriek bol daný podľa normy STN ISO 16276-1 [6].

Pre experimenty boli pripravené vzorky:

A – vzorka s technologickou vrstvou okovín, bez dodatočnej úpravy,

A₂ – vzorka A, korodovaná 12 mesiacov v atmosfére Košíc,

B – vzorka A, s odstránenými okovinami brúsením, $R_a = 1,41 \mu\text{m}$, $R_{\text{max}} = 9,62 \mu\text{m}$,

B₂ – vzorka B, korodovaná 12 mesiacov v atmosfére Košíc,

C₂ – vzorka A, korodovaná 16 mesiacov v atmosfére Košíc,

D₂ – vzorka A, korodovaná 11 rokov v atmosfére Košíc,

E₂ – vzorka A, korodovaná 14 rokov v atmosfére Košíc.

Vzhľadom k rozdielnym koróznym podmienkam vrchnej strany (VS) a spodnej strany (SS) vzoriek, počas expozície na atmosférickej koróznej stanici KNoM HF TU, bola robená analýza korózných spodín vzoriek A až E₂ zvlášť na každej strane. Podmienky atmosféry, ako korózneho prostredia, charakterizujú podľa SHMÚ nasledovné parametre: NO_x 42,8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, SO₂ 16,9 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, prachové častice PM₁₀ 39,4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, priemerná teplota 9,55°C a priemerná vlhkosť RH 74,2 % [6]. Vzhľad povrchov vzoriek bol dokumentovaný na rastrovom elektrónovom mikroskope JEOL JSM-35CF, chemické zloženie povrchu korózných vrstiev bolo zisťované EDX analýzou na analyzátore LINK AW 10/85S. Kvalita ochrannej funkcie korózných spodín bola stanovená meraním korózných potenciálov E_{SCE} voči nasýtenej kalomelovej elektróde po dobu 24 hodín v destilovanej vode. Účinnosť korózneho ochranného systému boli hodnotené podľa Pourbaixových kritérií. Namerané potenciály sú, vzhľadom k metodike merania (ponor vzorky), priemerné z vrchnej a spodnej strany vzoriek.

VÝSLEDKY SKÚŠOK A ICH VYHODNOTENIE

Vzhľad povrchu vzoriek pred koróznou skúškou je na Obr. 1.



Obr. 1 Skúšobné vzorky. Hore B, dole A. Zv. cca. 5,1 x

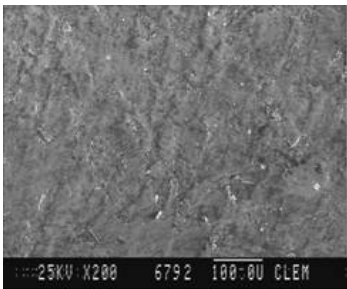
Mikroskopická analýza na REM

Na Obr. 2 až Obr. 6 sú dokumentované vybrané typy testovaných vzoriek. Korózne spodiny na vzorke A₂ boli svetločervenej farby, nepríľnavé. Rozdiel medzi vzhľadom VS a SS nebol viditeľný. Korózne produkty sú väčšinou tvorené väčšími, alebo menšími časticami, ktoré majú na viacerých miestach nízku príľnavosť. Miestne sa vo vrstve nachádzajú trhliny, ktoré majú na OS vzoriek početnejšie zastúpenie. Na vzorke D₂ bol povrch sfarbený do tmavohneda až do tmavofialova, pričom povrch bol pokrytý hrubými ochrannými koróznymi produktmi, ktoré sú tvorené časticami rôznej veľkosti, miestne porušenými trhlínami. Strana vzoriek SS bola farebne odlišná a to svetlejšie hnedá.

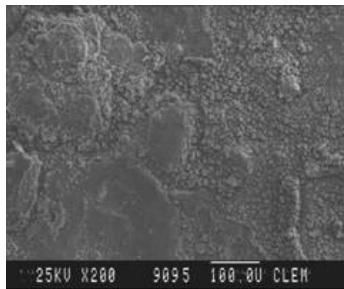
EDX analýza

Orientačnou EDX analýzou bolo zistené, že povrch korózne vrstvy okrem železa a kyslíka obsahuje chemické prvky, pochádzajúce z ocele a chemické prvky z ovzdušia. Na vzorkách A₂ až E₂ bol stanovený obsah Mn 0,1-0,4%, Cr 0-0,2%,

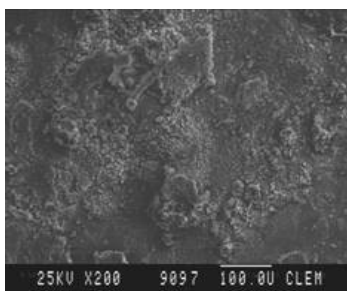
Si 0,8-7,8%, Al 0,4-2,9%, Cl 0-0,2%, Cu 0,2-0,5%, obsah Fe+O bol v rozmedzí 87,3-97,7% [6,7].



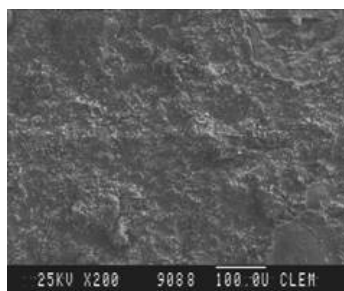
Obr. 2 Povrch vzorky A, REM



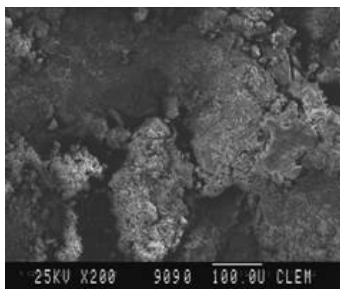
Obr. 3 Povrch vzorky A₂, PS, REM



Obr. 4 Povrch vzorky A₂, OS, REM



Obr. 5 Povrch vzorky D₂, PS, REM

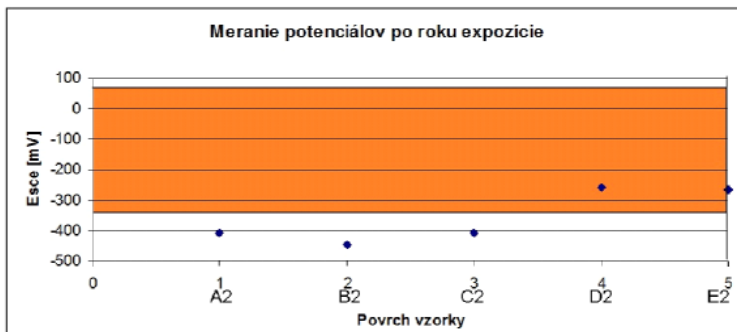


Obr. 6 Povrch vzorky D₂, OS, REM

Potenciálová analýza

Na Obr. 7 sú graficky spracované namerané potenciály skúšobných vzoriek v destilovanej vode. Do oblasti potenciálov, ohraničujúcej pásmo čiastočnej ochrannnej účinnosti koróznych spločin (-340 až + 60mV) podľa Pourbaixa, patrili iba namerané potenciály vzoriek D₂ a E₂. Korózne potenciály stanovené na ostat-

ných vzorkách mali zápornejší potenciál, čo znamená, že nemajú dostatočnú ochrannú účinnosť [6] [7].



Obr. 7 Porovnanie potenciálov E_{sce} vzoriek

ZÁVER

Na základe výsledkov nameraných korózných potenciálov bolo dokázané že korózne spodiny na vzorkách dodanej ocele s povrchom okovineným a na vzorkách po expozícii 12 a 16 mesiacov nemajú dostatočné ochranné vlastnosti. Tak isto nemajú ochranné vlastnosti korózne spodiny po 12 mesiacoch atmosférickej korózie ocele KONOX 315S, exponovanej s brúseným povrchom. Ochranné vlastnosti ocele majú iba korózne vrstvy, vystavené dlhodobej korózii v ovzduší. Toto zistenie je v súlade s [1-4]. Pokles korózneho rýchlosti ocelí typu KONOX 315S nastáva až po dlhšej dobre expozícii. V závislosti od znečistenia atmosféry je ho možné očakávať najskôr po 3-5 rokoch aplikácie.

LITERATÚRA

- [1] ŠEVČÍKOVÁ, J.: Korózne vlastnosti nízkelegovaných ocelí so zvýšenou odolnosťou proti atmosférickej korózii. [Habilitačná práca]. Košice, 1997, TU-HF
- [2] ŠEVČÍKOVÁ, J. et al.: K problematike kvantifikácie ochranných vlastností ocelí, korodovaných v atmosfére. In Metal 2001, Ostrava. 15-17.5.2001, St. CD ROM
- [3] ŠEVČÍKOVÁ, J.: Korózna degradácia ocele ATMOFIX 52 B v mestskej atmosfére. Dostupné na internete: <http://www.atmofix.cz/resources/kordegradmest.pdf> [cit. 2010-02-10]
- [4] TULEJA, S. - ŠEVČÍKOVÁ, J. - KOCICH, J.: Atmosférická korózia ocelí. In: Acta Metallurgica Slovaca, roč. 3, 1997, č. 1-2, s. 163
- [5] BREZINOVÁ, J.: Dočasná ochrana povlakmi Zn aplikovanými technológiou tryskania. In Koroze a ochrana materiálu, 2005, roč. 49, 3, s. 50-54
- [6] LACKOVÁ, P.: Duplexná protikorózna ochrana ocelí typu CORTEN. [Diplomová práca]. Košice 2011, TU-HF
- [7] LACKOVÁ, P. – HAGAROVÁ, M.: Potenciálová analýza ocelí KONOX 315S. In: Transfer inovácií, 2011, 20, s. 66-68

RIADENIE TEXTÚRY OBALOVÝCH PLECHOV

TEXTURE CONTROL OF PACKAGING STEEL SHEETS

Ivana Maková¹, Štefan Nižník¹, Márton Benke²

¹Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra náuky o materiáloch, Park Komenského 11, Košice

²Miskovecká univerzita, Ústav náuky o materiáloch, 3515 Miskolc

ABSTRACT

In our experiments, two rolling ways (unidirectional rolling and cross rolling) with high reduction level (90%) and recrystallization annealing were used to study the role of process variables in controlling textures of low carbon Al - killed steel sheets. The cross - rolled samples were obtained by rotating the rolling direction at angle of 90° along the normal direction. The fully recrystallized samples were produced by salt bath isothermal annealing at constant annealing temperature of 650 °C. Texture changes were examined using X - ray diffraction (XRD).

ÚVOD

Tenké obalové plechy sú v súčasnosti vo svojich oblastiach použitia nezastupiteľným materiálom. Najväčšie uplatnenie nachádzajú v potravinárskom priemysle ako potravinárske konzervy, nápojové plechovky, viečka, rôzne druhy uzáverov (korunkové, ľahko otvárateľné, tzv. twist - off uzávery), aerosóly a pod. Najrozšírenejšia chemická koncepcia obalových plechov je na báze nízkouhlíkových (LC) Al - upokojených ocelí. Vynikajúca hĺbokotlačnosť týchto ocelí vrátane potrebných mechanických vlastností ich predurčuje pre širokospektrálne obalové aplikácie. Taktiež disponujú zvýšenou odolnosťou voči namáhaniam počas ich sterilizačného spracovania ako aj neskoršieho využívania [1 - 3]. Nepriaznivou vlastnosťou obalových ocelí je cípovitosť pri lisovaní rotačných výťažkov, ktorú zapríčiňuje nevhodná textúra pri ich výrobe [6]. Na výslednú mikroštruktúru, ako aj textúru má z technologických uzlov výroby najväčší vplyv valcovanie za studena a rekryštalizačné žihanie [4 - 5].

Cieľom práce je ovládať vplyv spomínaných faktorov tak, aby sme vedeli zadefinovať spôsob výroby tak optimálnej textúry {111} <uvw> ako aj nepriaznivej orientácie {100}. Pre experimentálnu prípravu nepriaznivej textúry sme využili poznatkov z práce [7], že krížovým valcovaním sa dosahuje takmer 100 % podielu orientácie {100}.

MATERIÁL A METODIKA EXPERIMENTOV

Experimentálnym materiálom bola komerčná nízkouhlíková AL - upokojená oceľ (LC). Chemické zloženie nízkouhlíkovej Al - upokojenej ocele je uvedené v tab. 1.

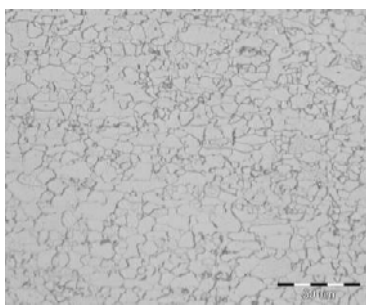
Tab.1 Chemické zloženie nízkouhlíkovej Al - upokojenej ocele

Prvok	C	Mn	Si	P	S	Al	N
Hmot.%	0,31	0,27	0,009	0,011	0,008	0,039	0,004

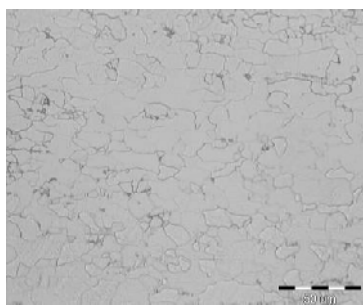
Teplý pás bol dovalcovaný pri 870 °C a zvinovaný pri 690 °C v prevádzkových podmienkach. Výsledná hrúbka teplého pásu bola 2,3 mm. Vzorky boli valcované za studena jednotnou redukciou 90 % na laboratórnej valcovacej stolici DUO dvoma spôsobmi: jednosmerným valcovaním a krížovým valcovaním. Krížové valcovanie sa uskutočnilo rotáciou smeru valcovania o 90 °. Valcované plechy boli následne rekryštalizačne žihané v kelímkovej odporovej peci ESA Praha typu K59. Rozmery žihaných vzoriek boli: 20 x 5 x 0,23 mm. Nosič tepla bola roztavená soľná žihacia zmes NETOX SZ 600. Žihacia teplota bola 650 °C. Po žíhaní boli vzorky kalené do vody s cieľom fixovania rekryštalizovanej štruktúry. Mikroštruktúrne pozorovania vyžíhaných vzoriek sa uskutočnili na metalografických výbrusoch v pozdĺžnych rezoch a boli dokumentované na svetelnom mikroskope Olympus Vanox - T AH. Pre textúrnú analýzu bola použitá RTG difrakcia (XRD) na difraktometri BRUKER D8 Advance (Bruker AXS, GmbH, Nemecko) v geometrii Bragg - Brentano (konfigurácia Theta - 2Theta) s Co K α žiarením ($\lambda = 1,7889$ nm) a detektorom Lynx Eye pri napätí 40 KV a prúde 40 mA.

VÝSLEDKY A ICH DISKUSIA

Kompletne rekryštalizované mikroštruktúry jednosmerne a krížovo valcovaných obalových plechov dokumentuje obr. 1. Obe mikroštruktúry sú tvorené feritickou a cementitickou fázou. Na obr. 1a je možné vidieť mikroštruktúru ocele po jednosmernom valcovaní za studena a rekryštalizačnom žíhaní s teplotou žíhania 650 °C a dobou žíhania 60 s. Mikroštruktúra je heterogénna, pozostáva z väčších zŕn mierne pretiahleho tvaru, strednej veľkosti dosahujúcej miestami až 35 μm a menších zŕn priemernej veľkosti 3 - 5 μm tvoriacich zhluky v počte 7 - 11 zŕn. Na obr.1b je mikroštruktúra ocele po krížovom valcovaní a rekryštalizačnom žíhaní pri teplote žíhania 650 °C a dobe žíhania 90 s. Mikroštruktúra je homogénnejšia, pozostáva prevažne z väčších zŕn priemernej veľkosti 43 μm a menšie zŕna sa vyskytujú len ojedinele veľkosti do 5 μm .



a)

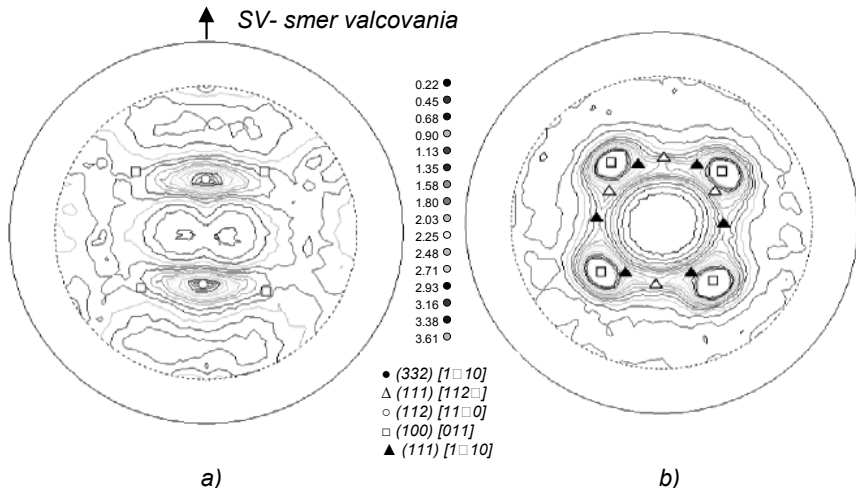


b)

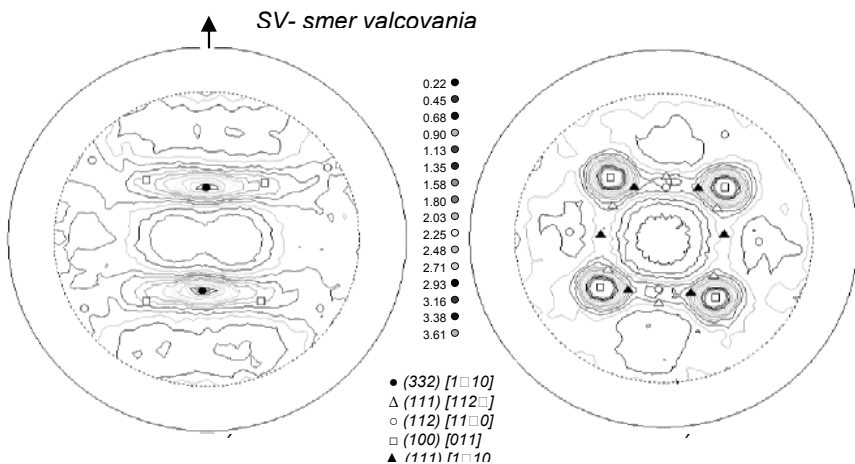
Obr. 1 Kompletne rekryštalizované mikroštruktúry, teplota žíhania 650 °C
a) jednosmerné valcovanie a žíhanie, doba žíhania 60 s, b) krížové valcovanie a žíhanie, doba žíhania 90 s

Na obrázku 2a je znázornený pólóv obrázok (110) po jednosmernom valcovaní 90 % deformáciou. Prednostná orientácia {112} <110> má charakter typickej valcovacej textúry. Jej intenzita dosahuje hodnotu 3,65. Kubická textúra {100} je oveľa slabšia s intenzitou 1,57. V tejto textúre chýba orientácia {111}, ktorá je potrebná

pre dosiahnutie optimálnej textúry $\{111\} \langle uvw \rangle$, ktorá zabráňuje vzniku cípovitosti na výťažkoch z obalových plechov. Po krížovom valcovaní sa získala úplne odlišná textúra (obr.2b). V textúre výrazne prevláda kubická orientácia $\{100\} \langle 011 \rangle$ s intenzitou až 7,26. Druhou, oveľa menej výraznou textúrnou komponentou je $\{111\} \langle uvw \rangle$, ktorá na pólovom obrázku 2b je lokalizovaná v miestach trojuholníkových symbolov.



Obr. 2 Pólové obrázky (110) vzoriek po valcovaní za studena 90% deformáciou
a) jednosmerné b) krížové



Obr. 3 Pólové obrázky (110) vzoriek po rekrytalizačnom žíhaní 650°C
a) jednosmerne valcované b) krížovo valcované

Intenzita prednostnej orientácie je difúzne rozptýlená, ktorá charakterizuje rotačne symetrickú textúru. Jej intenzita je v porovnaní s orientáciou {100} nízka a dosahuje iba hodnotu 1,68.

Je zaujímavé, že štruktúrne zmeny pri rekryštalizačnom žíhaní nevyvolali podstatnejšie zmeny textúry. V podstate zostala zachovaná deformačná textúra {112}, ale so slabšou intenzitou 3,18, pozri obr.3 a. Z pólového obrázku možno vyčítať natáčanie rovin smerom ku kubickej textúre {100}. O zastúpení orientácie {112} svedčia aj periférne časti pólového obrázku. Žíhaním vzoriek po krížovom valcovaní sa iba znásobila sila kubickej textúry {100} $\langle 011 \rangle$, pozri obr. 3b. Orientácie {111} sa natočili do orientácie {112} s intenzitou 1,5. V tomto prípade sa dá hovoriť o rekryštalizácii in - situ, kedy v prevažnej miere zostáva zachovaná pôvodná deformačná textúra.

ZÁVER

Rekryštalizovaná mikroštruktúra po jednosmernom valcovaní bola heterogénna, tvorená väčšími zrnami mierne pretiahleho tvaru (veľkosť 35 μm) a menšími priemernnej veľkosti 3 - 5 μm . Po krížovom valcovaní bola štruktúra homogénnejšia, tvorená prevažne z väčších zŕn (priemerná veľkosť 43 μm) a ojedinele menšími (veľkosť do 5 μm). Po jednosmernom valcovaní mala textúra charakter valcovacej textúry {112} $\langle 110 \rangle$ s intenzitou 3,65. Kubicá textúra {100} bola slabšia s intenzitou 1,57. Chýba prítomnosť orientácie {111}. V deformačnej textúre po krížovom valcovaní prevládala kubicá orientácia {100} $\langle 011 \rangle$ s intenzitou až 7,26. Druhou orientáciou bola rotačne symetrická textúra {111} $\langle uvw \rangle$ s intenzitou 1,68. Rekryštalizačné žíhanie po jednosmernom valcovaní zachovalo deformačnú textúru {112}, s nižšou intenzitou 1,2. Po krížovom valcovaní a žíhaní sa sila kubickej textúry {100} $\langle 011 \rangle$ znásobila a orientácie {111} sa natočili do orientácie {112}.

LITERATÚRA

- [1] NATARAJAN, S., GOVINDARAJAN, M., KUMAR, B.: Fundamentals of Packaging Technology, first ed., PHI Learning Private Limited, New Delhi, 2009, 160, ISBN 978 - 81 - 203 - 3711 - 4.
- [2] KOHÚTEKOVÁ, V., LENÁRTHOVÁ, J., LEŠKO, A., GBURÍK, R.: Vplyv kvality pocínovaného plechu na výrobu plechoviek, In: Metal 2006, Hradec nad Moravicí, str. 1 - 8.
- [3] BÉRANGER, G., HENRY, G., SANZ, G.: The Book of Steel, first ed., Lavoisier Pub., Paris, 1996, 1390, ISBN 1- 898298 - 38 - 6.
- [4] HUMPHREYS, F.J., Hatherly, M.: Recrystallization and Related Annealing Phenomena, sect ed., Elsevier Ltd., Oxford, 2004, 628, ISBN 0 08 044164 - 5.
- [5] KESTENS, L., JONAS, J.J.: Deep drawing textures in low carbon steels, In: Metals and Materials International, Vol.5, 1999, No. 5, pp.419 - 427.
- [6] MURAKAMI, H., KUMANO, T., SENUNA, T.: Change in earing of low carbon Aluminium killed Steel Sheets, ISIJ International, Vol. 40, 2000, No. 4, pp. 409 - 417.
- [7] NIŽNÍK, Š.: Štúdium tvorby textúr v hlbokotlačných plechoch, Kandidátska dizertačná práca, Košice: TU HF, 1978, 98s.

VYUŽITIE MIKROORGANIZMOV PRI ZÍSKAVANÍ LÍTIA

MICROORGANISMS INVOLVED IN LITHIUM EXTRACTION

Renáta Marcinčáková, Jana Kaduková

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra náuky
o materiáloch, Letná 9, 04200 Košice, renata.marcincakova@tuke.sk

ABSTRACT

Lithium considered to be an important metal of the future is currently produced from pegmatite ores and brines. Microorganisms being present in nature participate in metal dissolution from low grade ores and waste material. Bacteria belonging to the genera *Acidithiobacillus* and heterotrophs such as *Aspergillus niger* and yeast *Rhodotorula rubra* are the most active in the metal bioleaching processes. They can mobilize metals by oxidation / reduction or metabolic inorganic or organic acids and also by the complex compounds production.

ÚVOD

Mikroorganizmy, baktérie a huby, sú bežne prítomné v prírode a svojou činnosťou prispievajú k zvetrávaniu minerálov a hornín. Biometalurgia ako jedna z oblastí environmentálnych technológií využíva metabolickú aktivitu mikroorganizmov na získavanie kovov z chudobných, ťažko spracovateľných rúd a odpadov [1] Najviac preskúmanou skupinou mikroorganizmov, ktoré sa uplatňujú v procese biolúhovania sulfidických rúd sú acidofilné mikroorganizmy z rodu *Acidithiobacillus*. Huby v biotechnológii sú prevažne spájané s produkciou antibiotík, enzýmov a organických zlúčenín. V prírode sa spolu so síran redukujúcimi baktériami podieľajú na zvetrávacích procesoch minerálov a hornín, čím dochádza k vylúhovaniu ťažkých kovov do okolitého prostredia [2]. Z tohto hľadiska sú významné najmä heterotrofné organizmy z rodu *Penicillium* a *Aspergillus*. Produkujú značné množstvo organických kyselín, vyznačujú sa vysokou toleranciou voči prítomnosti ťažkých kovov, sú metabolicky aktívne v prostredí s vysokými hodnotami pH, a taktiež sa môžu aplikovať na získavanie kovov z nesulfidických, oxidických, uhličitánových, či silikátových minerálov [3].

Lítium, kov, ktorý sa vo veľkej miere využíva v keramickom, sklárskom, metalurgickom, či farmaceutickom priemysle, ale aj pri výrobe batérií, sa získava prevažne z chudobných aluminosilikátových rúd. Spracovanie a extrakcia lítia z primárnych zdrojov (spodumen, lepidolit, petalit) konvenčnými technológiami je energeticky, ale aj finančne veľmi nákladné, preto sa hľadajú nové alternatívne technológie, ktoré budú efektívne, finančne nenáročné a s minimálnym dopadom na životné prostredie [4]. Jednou z takých technológií je biolúhovanie.

EXTRAKCIA KOVOV MIKROORGANIZMAMI

Mikroorganizmy dokážu mobilizovať kovy týmito procesmi [5]:

- oxidáciou alebo redukciou,
- tvorbou anorganických, resp. organických kyselín,
- exkréciou komplexotvorných činidiel.

Vylúčené kovy môžu byť následne spracované ďalšími biotechnologickými metódami, akými sú biosorpcia, bioakumulácia, bioprecipitácia alebo biovolatilizácia, aby sa získal požadovaný kov [2]. Najviac preštudované a komerčne využívané sú acidofilné baktérie z rodu *Acidithiobacillus*. Produkujú enzýmy, oxidujú Fe^{2+} na Fe^{3+} , produkujú kyselinu sírovú, oxidujú povlak elementárnej síry na lúhovanom materiáli, vytvárajú prostredie vhodné na rozpúšťanie kovov. Oxidácia železa za prítomnosti baktérií prebieha až tisíckrát rýchlejšie než rovnaká chemická reakcia [6]. Heterotrofné baktérie a huby rozpúšťajú zlúčeniny kovov produkovanými organickými kyselinami. V procese biolúhovania významnú úlohu ako lúhovacie činidlá zohrávajú najmä kyselina citrónová a kyselina šťaveľová. Počas rozpúšťania pevných zlúčenín kovov hubami môžu prebiehať procesy, akými sú acidolýza, komplexolýza a redoxolýza alebo akumulácia iónov kovu z roztoku mycéliom húb. Vznik komplexu medzi iónmi kovov a aniónmi organických kyselín dokáže znížiť toxicitu ťažkých kovov [3]. Najvýznamnejšie druhy z hľadiska produkcie väčšieho množstva organických kyselín sú *Aspergillus niger* a *Penicillium simplicissimum* [7]. V oblasti získavania lítia z primárnych zdrojov a odpadov bolo doteraz vypracovaných len zopár štúdií.

ZÍSKAVANIE LÍTIA Z PRIMÁRNYCH ZDROJOV

Z litiových minerálov má najväčšie zastúpenie v prírode spodumen $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, v ktorom sa nachádza približne 1,35 – 3,73% lítia vo forme Li_2O [8]. Ako organizmy na lúhovanie lítia zo spodumenu boli použité heterotrofné mikroorganizmy, *Aspergillus niger*, *Penicillium purpurogenum* a *Rhodotorula rubra*, ktoré sa bežne vyskytujú v ložiskách týchto rúd [9, 10]. Významné výsledky boli dosiahnuté použitím druhu *Aspergillus niger*, kde sa dosiahla 85 % výťažnosť v priebehu 30 dní [10]. Vyprodukované metabolity, akými sú kyselina citrónová, šťaveľová a zohrávajú v procese biolúhovania významnú úlohu ako lúhovacie činidlá. Kovy z minerálov rozpúšťajú takým spôsobom, že nahradia ióny kovu z rudy vodíkovými iónmi alebo vytvárajú vo vode rozpustné komplexy alebo cheláty [3]. Počas lúhovania pomocou druhu *Penicillium purpurogenum* bola zaznamenaná nižšia výťažnosť lítia za rovnakých podmienok, a to 60%. Tento druh počas svojho rastu produkuje taktiež červené farbivo purpurogén, ktoré do značnej miery ovplyvňuje biolúhovací proces. Počas lúhovania lítia v prostredí iba s purpurogenónom, ktorý bol predtým izolovaný z daného organizmu, sa vylúhovalo v priebehu 15 dní až 80% lítia [10]. Veľmi dobré výsledky boli dosiahnuté tiež pri lúhovaní pomocou kvasinky *Rhodotorula rubra*. Pri lúhovaní lítia bola dosiahnutá výťažnosť okolo 75% [10]. Táto kvasinka

produkuje značné množstvo exopolymérov, ktorými sa prichytí na povrch substrátu. K rozrušovaniu minerálu a následnému uvoľňovaniu kovov dochádza buď priamo metabolickou aktivitou alebo nepriamo vyprodukovanými kapsulárnymi exopolymérmi. Presný mechanizmus lúhovania nie je doposiaľ objasnený.

Výsledky lúhovania lítia pomocou daných organizmov poukázali na lepšiu účinnosť extrakcie lítia, keď bol zabezpečený priamy kontakt medzi organizmom a minerálom, ale tiež v prostredí s nízkym obsahom živín, kedy huby produkovali väčšie množstvo organických kyselín [9, 10].

ZÍSKAVANIE LÍTIA ZO SEKUNDÁRNYCH ZDROJOV

Sekundárnym zdrojom lítia sú lítiové batérie a akumulátory, ktorých produkcia na svetovom trhu narastá. V lítiových akumulátoroch sa nachádza približne 5 – 7% lítia vo forme LiCoO_2 [11]. Ako mikroorganizmy pri procese lúhovania lítia z lítiových akumulátorov boli použité acidofilné baktérie *A. ferrooxidans* a zmiešaná kultúra *A. ferrooxidans* a *A. thiooxidans* [12, 13]. Ide o acidofilné mikroorganizmy, ktoré sa komerčne využívajú na získavanie kovov zo sulfidických rúd. Energiu na svoj rast a metabolickú aktivitu získavajú oxidáciou redukovaných zlúčenín síry, vrátane sulfidov, elementárnej síry, tiosíranov alebo tetrationátových iónov [14]. Preto baktérie boli pridané do média s elementárnou sírou, kde následne dochádzalo k produkcii kyseliny sírovej. Počas lúhovania lítia použitím čistej kultúry *A. ferrooxidans* bolo vylúhované oveľa menej lítia, len 10%, kým použitím zmiešanej kultúry sa vylúhovalo v priebehu piatich dní až 80% lítia [12, 13]. Prítomnosť ťažkých kovov značne ovplyvňuje biolúhovací proces, prekročenie koncentrácie odpadu nad 10g/l spôsobuje inhibíciu rastu mikroorganizmov.

ZÁVER

Rozvoj priemyslu je úzko spätý so zvýšenými požiadavkami na ťažbu kovov, čo súvisí s vyčerpávaním prírodných zdrojov, ale aj so zvyšovaním množstva odpadov s vysokým obsahom ťažkých, resp. vzácnych kovov. V oblasti spracovania menej kvalitných rúd, hlušiny, či iných odpadov s cieľom získať požadovaný kov sú perspektívne biometalurgické technológie z hľadiska nízkych nákladov, vysokej účinnosti, ale aj eliminácie sekundárnych znečistení. Vzhľadom na dosiahnuté dobré výsledky pri biolúhovaní lítia z primárnych zdrojov, ale aj odpadov našim cieľom je hľadať optimálne podmienky pre rast mikroorganizmov, ale aj využiť konzorcium mikroorganizmov, ktoré je v prírodných podmienkach bežné, na lúhovanie lítia tak, aby sme dosiahli vyššiu účinnosť lúhovania lítia.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola realizovaná za finančnej podpory Slovenskej Grantovej Agentúry MŠ SR, číslo grantov VEGA 1/0235/12.

LITERATÚRA

- [1] EHRlich, H.L.: Microbes and metals, Applied Microbiological Biotechnologies, 48 (6), 1997, 687-692

- [2] KADUKOVÁ J., ŠTOFKO, M., MRAŽÍKOVÁ, A.: Základy biometalurgie, Biolúhovanie kovov autotrofnými mikroorganizmami, Equilibria, Košice, 2012
- [3] BOSECKER, K.: Bioleaching: Metal solubilization by microorganisms, FEMS Microbiology Reviews, 20, 1997, 591-604.
- [4] GARRETT, H.: Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride, Part 1, 1st Edition, Elsevier, 2004, 1-196.
- [5] BRANDL, H., BOSSHARD, R., WEGMANN, M.: Computer-Munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi, 59, 2001, 319-326
- [8] GARRETT, E.D.: Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride, Part 1, 1st Edition, Elsevier, 2004, 1-196
- [9] REZZA, I., SALINAS, E., ELORZA, M., SANZ DE TOSETTI, M.I., DONATI, E.: Mechanisms involved in bioleaching of an aluminosilicate by heterotrophic microorganisms, Process Biochemistry, 36, 2001, 495-500
- [10] REZZA, I., SALINAS, E., CALVENTE, V., BENUZZI, D., SANZ DE TOSETTI, M.I.: Extraction of lithium from spodumene by bioleaching, The Society for Applied Bacteriology, Letters in Applied Microbiology, 25, 1997, 172-176
- [11] Paulino, J.F., Natália, G.B., Julio, C.A.: Recovery of noble elements from spent Li-batteries, Journal of Hazardous Materials, Freitas, M.B.J.G, 150, 2008, 843-849
- [12] MISHRA, D., KIM, D.J., RALPH, D.E., AHN, J.G., RHEE, Y.H.: Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans*, Waste Management, 2008, 333-338
- [13] XIN, B., ZHANG, D., ZHANG, X., YUNTING, X., WU, F.: Bioleaching mechanisms of Co and Li from spent lithium-ion battery by the mixed culture of acidophilic sulphur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria, Bioresource Technology 100, 2009, 6163-6169
- [14] ROHWERDER, T., GEHRKE, T., KINZLER, K., SAND, W.: Bioleaching review part A: progres in bioleaching: Fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation. Applied Microbiology Biotechnology, 63, 2003, 239-248

VPLYV POST-ECAPOVÉHO ŽIHANIA NA ŠTRUKTÚRU A MECHANICKÉ VLASTNOSTI ZLIATINY AISi7Mg0,3

EFFECT OF POST-ECAP ANNEALING ON STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF AISi7Mg0.3 ALLOY

Miloš Matviša¹, Martin Fujda¹, Tibor Kvačka²

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta

¹Katedra náuky o materiáloch, Park Komenského 11, Košice

²Katedra tvárnenia kovov, Vysokoškolská 4, Košice

ABSTRACT

The effect of post-ECAP annealing at temperature range from 100 to 300 °C on microstructure and mechanical properties of AISi7Mg0.3 alloy was investigated. The post-ECAP annealing initiated an increase in grains and/or subgrains size of alloy solid solution. Annealing up to 150 °C didn't initiate changes of ECAPed alloy strength and plasticity. Annealing at 200 and 250 °C initiated a decrease in alloy strength and increase in alloy plasticity due to the recovery or recrystallization of solid solution. At 300 °C, the grains and/or subgrains size was increased and alloy strength was decreased on the level of initial-annealed alloy state.

ÚVOD

Podeutektická zlievarenská zliatina AISi7Mg0,3 je v značnej miere využívaná v automobilovom priemysle. Má výborné zlievarenské vlastnosti, dobré mechanické vlastnosti pri zvýšených teplotách, nízku mernú hmotnosť a dobrú odolnosť voči korózii a opotrebeniu [1]. Odliatky z predmetnej zliatiny sa vyznačujú nízkou plasticitou, ktorú je možné zvýšiť tepelným spracovaním zliatiny [2].

V súčasnej dobe je trendom spracovávať pôvodné zlievarenské zliatiny hliníka tvárniacimi procesmi, predovšetkým intenzívnymi plastickými deformáciami [2,3]. Medzi najpoužívanejšie patrí pretláčanie materiálov uhlovým kanálom rovnakého prierezu - technika ECAP (equal channel angular pressing), ktorá na tvorbu ultra-jemnozrnnej štruktúry využíva plastickú deformáciu jednoduchým šmykom v mieste ohybu kanála [4]. Výsledkom je nárast pevnosti pretláčaných materiálov, ktorých používanie v praxi je limitované teplotnou stabilitou ich ultra-jemnozrnnej štruktúry. Po prekročení kritickej teploty dochádza k výraznému poklesu ich pevnosti [5].

MATERIÁL A METODIKA EXPERIMENTOV

Experimentálnym materiálom bola modifikovaná a očkovaná zlievarenská zliatina AISi7Mg0,3, ktorej chemické zloženie udáva tab. 1. Vzorky v liatom stave boli pred aplikáciou techniky ECAP žíhané pri teplote 550 °C počas 4 hodín a pomaly ochladené rýchlosťou 75 °C / hod. Technológia ECAP bola realizovaná pri izbovej teplote procesným spôsobom A (bez rotácie vzorky medzi jednotlivými ECAP prechodmi). Vzorky kruhového prierezu ($d_0 = 10$ mm, $l_0 = 100$ mm) boli 4 krát pretlačené ECAP-zápusťou s uhlom kontaktu kanálov $\Phi = 90^\circ$ a uhlom vnútorného zaoblenia kanálov $\Psi = 37^\circ$. Po aplikácii techniky ECAP boli vzorky žíhané v rozmedzí teplôt 100 - 300 °C počas 2 hodín a následne ochladené na vzduchu.

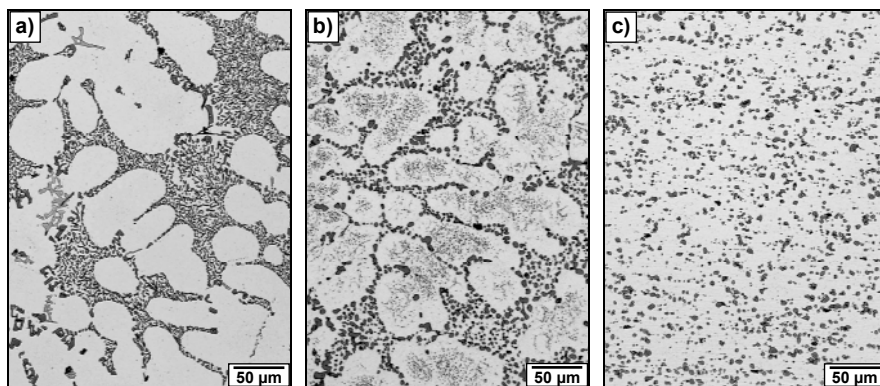
Tab. 1 Chemické zloženie zliatiny AlSi7Mg0,3 [hm. %]

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Sr	Ti	Al
7,25	0,09	0,01	0,08	0,417	0,01	0,0121	0,19	bal.

Dokumentácia mikroštruktúry predmetnej zliatiny bola realizovaná svetelným mikroskopom na metalografických výbrusoch pripravených brúsením, leštením a leptaním v 0,5 % roztoku HF vo vode. Ultra-jemnozrnná štruktúra tuhého roztoku zliatiny bola dokumentovaná transmisným elektrónovým mikroskopom v rovine kolmej na smer pretláčania vzorky. Tenké fólie pre TEM boli pripravené v elektrolyte s chemickým zložením 33 % HNO_3 a 67 % CH_3OH pri teplote -35°C a napätí 16 V. Mechanické vlastností predmetnej zliatiny boli stanovené skúškou ťahom (STN EN ISO 6892-1) na krátkych vzorkách ($d_0 = 5\text{ mm}$, $l_0 = 10\text{ mm}$) pri rýchlosti deformácie $2,5 \cdot 10^{-4}\text{ s}^{-1}$. Vyhodnotené boli pevnostné charakteristiky ($R_{p0,2}$ - dohovorená medza klzu, R_m - medza pevnosti) a charakteristiky plasticity (A - ťažnosť, Z - kontrakcia) zliatiny.

ZÍSKANÉ VÝSLEDKY EXPERIMENTOV A ICH DISKUSIA

Predmetná zliatina AlSi7Mg0,3 sa v liatom stave vyznačovala heterogénnou dendritickou štruktúrou. Bola tvorená tuhým roztokom α , eutektikom vo forme ($\alpha + \text{Si}$) a časticami intermetalickej fázy $\pi(\text{Al}_8\text{FeMg}_3\text{Si}_6)$ vo forme eutektika ($\pi + \alpha$) nepravidelného tvaru „čínskeho písma“, ako ilustruje obr. 1a [2,6].

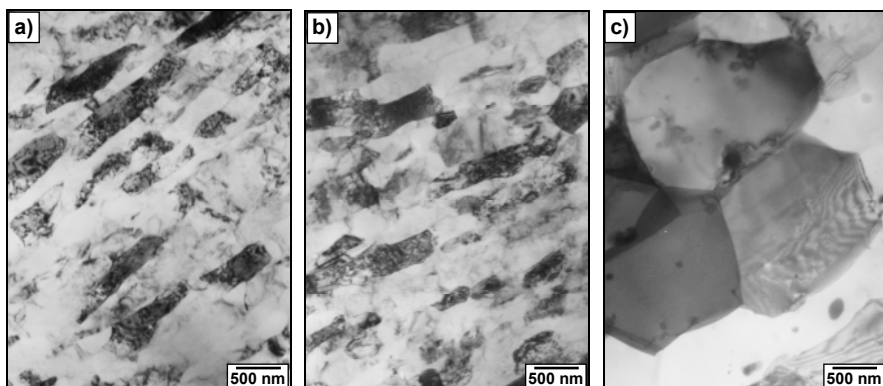


Obr. 1 Mikroštruktúra zliatiny AlSi7Mg0,3 v liatom stave (a), po aplikácii pre-ECAPového žihania (b) a po ECAPe (c), dokumentované svetelným mikroskopom

Aplikáciou pre-ECAPového tepelného spracovania (rozpušťačie žihanie pri teplote 550°C počas 4 hodín a pomalé ochladzovanie) analyzovanej zliatiny došlo k sféroidizácii a hrubnutiu eutektických častíc Si (obr. 1b). Priemerná veľkosť týchto častíc vzrástla z $1,3\text{ }\mu\text{m}$ na $3,8\text{ }\mu\text{m}$ a výrazne poklesla ich plošná početnosť v porovnaní s liatym stavom zliatiny. Počas rozpušťačieho žihania došlo k rozpusteniu častíc fázy π a vzniku častíc intermetalickej fázy $\alpha\text{-Al}_{15}(\text{FeMn})_3\text{Si}_2$ priaznivejšieho tvaru ihlíc [2]. Počas pomalého ochladzovania zliatiny došlo k výraznej nerovnomernej precipitácii nekoherentných častíc na báze Mg a Si tyčinkovitého

a globulárneho tvaru [2], ktorých priemerná veľkosť bola $0,7\text{ }\mu\text{m}$. Ide pravdepodobne o častice fázy Mg_2Si a Si .

Intenzívna plastická deformácia tepelne spracovanej zliatiny AlSi7Mg0,3 technikou ECAP pri izbovej teplote zabezpečila homogenizáciu mikroštruktúry prostredníctvom fragmentácie a redistribúcie eutektických častíc Si v tuhom roztoku, ako znázorňuje obr. 1c. Došlo k poklesu ich priemernej veľkosti na hodnotu $2,8\text{ }\mu\text{m}$ a miernemu nárastu ich plošnej počtosti v porovnaní so stavom zliatiny po pre-ECAPovom žíhaní [2]. Počas aplikácie techniky ECAP došlo k tvorbe ultra-jemnozrnnej štruktúry analyzovanej zliatiny (obr. 2a). Zrná, resp. subzrná tuhého roztoku s vysokou hustotou dislokácií mali pretiahly tvar. Priemerná hodnota ich šírky bola 220 nm a dĺžky 680 nm .



Obr. 2 Subštruktúra zliatiny AlSi7Mg0,3 po aplikácii techniky ECAP (a), po post-ECAPovom žíhaní pri $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b) a pri $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c) počas 2 hodín, dokumentované transmisným elektrónovým mikroskopom

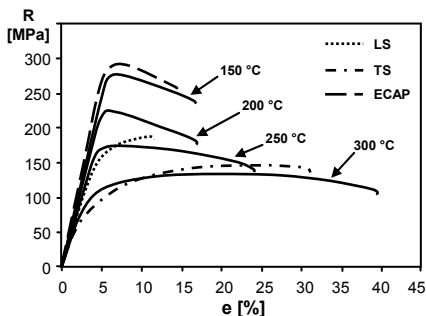
Aplikácia post-ECAPového žíhania nespôsobila výrazné zmeny veľkosti a morfológie mikroštruktúrnych zložiek ECAPovaného stavu predmetnej zliatiny. Zmeny nastali predovšetkým v subštruktúre tuhého roztoku zliatiny. Do teploty $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ došlo k minimálnej zmene veľkostí zŕn, resp. subzŕn tuhého roztoku (obr. 2b). Ich priemerná veľkosť (šírka / dĺžka) bola do $260 / 730\text{ nm}$. Pri teplote $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, resp. $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ došlo k ich nárastu na priemernú veľkosť $0,4 / 1\text{ }\mu\text{m}$, resp. $0,5 / 1\text{ }\mu\text{m}$. Pri teplote $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ došlo k zmene ich tvaru na rovnoosé, k ich výraznému zhrubnutiu ($1,5\text{ }\mu\text{m}$) a poklesu hustoty dislokácií v nich (obr. 2c).

Mikro a subštruktúrne zmeny výrazne ovplyvnili mechanické vlastnosti zliatiny AlSi7Mg0,3 . Výsledky skúšky ťahom udáva tab. 2 a graficky znázorňuje obr. 3. Aplikácia pre-ECAPového žíhania zabezpečila výrazný nárast plasticity predmetnej zliatiny v porovnaní s jej liatym stavom, ktorá bola nevyhnutná z dôvodu aplikácie nasledovnej intenzívnej plastickej deformácie. Aplikáciou techniky ECAP došlo k výraznému nárastu pevnostných charakteristík a poklesu plasticity zliatiny predovšetkým z dôvodu tvorby ultra-jemnozrnnej štruktúry tuhého roztoku a deformačnému spevneniu. V rozsahu teplôt post-ECAPového žíhania do teploty $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ nedošlo k výrazným zmenám tvaru kriviek $R - e$, pevnostných charakteristík a charakteristík plasticity analyzovanej zliatiny v porovnaní s jej stavom po ECAPe.

Žihanie pri teplotách 200 a 250 °C spôsobilo postupný pokles pevnostných charakteristík a zvýšenie plasticity zliatiny (v prípade 250 °C) z dôvodu uzdravenia a čiastočnej rekryštalizácie tuhého roztoku analyzovanej zliatiny. Teplotnú stabilitu ultra-jemnozrnnej štruktúry zliatiny stratila pri post-ECAPovom žíhaní nad 250 °C. Pri teplote 300 °C došlo k výraznému poklesu medze klzu a medze pevnosti na úroveň tepelne spracovaného stavu zliatiny pred ECAPom a k výraznému nárastu ťažnosti a kontrakcie ako dôsledok statickej rekryštalizácie tuhého roztoku.

Tab. 2 Základné mechanické vlastnosti analyzovanej zliatiny AlSi7Mg0,3

Stav zliatiny	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A [%]	Z [%]
liaty - LS	126	189	7,1	16,2
550 °C / 4 h - TS	64	146	26,8	36,5
ECAP	274	292	9,7	15,3
ECAP + 100 °C / 2 h	284	299	11,1	17,6
ECAP + 150 °C / 2 h	270	277	12,1	19,7
ECAP + 200 °C / 2 h	220	225	12,8	20,9
ECAP + 250 °C / 2 h	165	174	20,6	29,6
ECAP + 300 °C / 2 h	89	134	36,2	41,3



Obr. 3 Krivky $R - e$ zliatiny AlSi7Mg0,3

ZÁVER

Aplikácia post-ECAPového žíhania do teploty 150 °C vyvolala minimálny nárast veľkosti zŕn, resp. subzŕn tuhého roztoku zliatiny. V rozmedzí teplôt 200 - 250 °C došlo k nárastu ich priemernej veľkosti do 0,5 / 1 μm . Pri teplote žíhania 300 °C došlo k ich výraznému zhrubnutiu (1,5 μm) a k poklesu hustoty dislokácií v nich.

Post-ECAPový žíhaním do teploty 150 °C neboli vyvolané výrazné zmeny pevnosti a plasticity zliatiny v porovnaní s jej stavom po ECAPe. Žíhanie pri teplotách 200 a 250 °C viedlo k postupnému poklesu pevnostných charakteristík a zvýšeniu plasticity zliatiny z dôvodu uzdravenia a rekryštalizácie tuhého roztoku. Pri teplote 300 °C došlo k úplnej rekryštalizácii tuhého roztoku zliatiny, čo sa prejavilo vo výraznom poklese medze klzu a medze pevnosti zliatiny na úroveň jej pre-ECAPovo žíhaného stavu.

LITERATÚRA

- [1] COLÁS, R., VELASCO, E., VALTIERRA, S.: Castings. Edited by G. E. Totten, D. C. MacKenzie. In *Handbook of Aluminum: Physical Metallurgy and Processes*. Boca Raton, 2003, vol. 1, p. 591-641
- [2] MATVIJA, M., FUJDA, M., KVAČKAJ, T., ZUBKO, P.: *Strojárska Technológia*. 2011, vol. 16, no. 4, p. 47-53
- [3] FUJDA, M., MILKOVIČ, O., VOJTKO, M., KVAČKAJ, T., DONIČ, T.: *Hutnícke Listy*. 2009, vol. 62, no. 1, p. 14-19
- [4] SEGAL, V. M.: *Materials Science and Engineering A*. 2004, vol. 386, p. 269-276
- [5] FUJDA, M., MATVIJA, M., KVAČKAJ, T., MILKOVIČ, O., ZUBKO, P., NAGYOVÁ, K.: *Strojárska Technológia*. 2011, vol. 16, no. 4, p. 6-12
- [6] MATVIJA, M., FUJDA, M.: *Slévárství*. 2011, vol. 1-2, p. 11-14

VPLYV TEPLoty NA BIOLÚHOVANIE KOVOV Z DOSIEK PLOŠNÝCH SPOJOV

THE INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE METAL BIOLEACHING FROM PRINTED CIRCUIT BOARDS

Anna Mražíková, Jana Kaduková

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra náuky o materiáloch, Park Komenského 11, 042 00 Košice, E-mail:

anna.mrazikova@tuke.sk

ABSTRACT

Printed circuit boards (PCB) are source of valuable metals. They are important secondary resources of metals, such as copper, aluminium, nickel and zinc. Bioleaching processes were used to mobilize metals from printed circuit boards. The bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* and their mixed culture were used to solubilize metals from (PCB). In this study, the effects of temperature 21°C and 35°C played an important role in metals extraction.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: biometalurgia, biolúhovanie, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, dosky plošných spojov

1. Úvod

Recyklácia elektronických zariadení predstavuje v súčasnej dobe veľmi významnú úlohu, a to nielen z pohľadu spracovania odpadov, ale hlavne ako spôsob znovuzískavania cenných kovov. Dôležitou súčasťou elektronických zariadení sú dosky plošných spojov (DPS), ktorých zloženie je veľmi variabilné. Obsahujú polyméry, keramiku a kovy. Kovy zastupujú 28%. Ďalej sú to plasty 19%, bróm 4%, sklo a keramika tvoria 49%. Súčasťou DPS sú aj malé množstvá vzácnych kovov: Ag, Pt a Au, ktoré tvoria 0,3-0,4% z celkového obsahu kovov v DPS. Okrem anorganických zložiek sú v DPS zastúpené aj organické zložky: izokyanáty, fosfény z polyuretánov, akrylové a fenolové živice ako čipové lepidlá (Wang a kol., 2009, Ilyas a kol., 2007, Yamanne, 2011). Po odstránení nekovových častí z DPS zostáva kovová časť, ktorá tvorí hlavný produkt elektronickej recyklácie. Pre svoj pomerne vysoký obsah kovov je táto časť DPS atraktívna pre mnohé výrobné spoločnosti. Doteraz zaužívané procesy pre recykláciu DPS sú pyrometalurgické a hydrometalurgické. Ale tento typ separácie kovov je veľmi nákladný, kvôli vysokej spotrebe chemických látok a tiež energie. Zároveň tieto procesy vo veľkej miere znečisťujú životné prostredie kvôli tvorbe toxických plynov, dioxínov a furánov a produkciou veľkého množstva kyslých odpadových vôd (Yang a kol., 2009, Zhu, 2011, Lewis, 2011). Perspektívne riešenie ekonomicky a zároveň environmentálne prijateľnej recyklácie kovov z DPS je aplikácia biologických procesov, medzi ktoré patrí biolúhovaie (Lee a Pandey, 2011).

Medzi mikroorganizmy najčastejšie využívané v biolúhovaní patria baktérie z rodu *Acidithiobacillus*, ktoré sú tolerantné voči kyslému prostrediu, ale aj voči vysokej koncentrácii kovov v médiu.

Cieľom štúdie bolo sledovanie vplyvu druhu použitých baktérií a štúdium vplyvu teploty na biolúhovanie kovov z DPS za použitia bakteriálnej kultúry *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* a ich zmesi.

2. MATERIÁL A METÓDY

2.1 Baktérie *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, zmiešaná bakteriálna kultúra

Bakteriálne kultúry *A. ferrooxidans* a *A. thiooxidans* použité v experimentoch boli získané z internej zbierky bakteriálnych kultúr z Oddelenia minerálnych biotechnológií, Ústavu geotechniky SAV v Košiciach. Pre bakteriálnu kultúru *A. ferrooxidans* bola použitá selektívna živná pôda 9K podľa Silvermana a Lundgren (1959), pre *A. thiooxidans* bola použitá pôda podľa Waksmana a Joffeho a pre kultiváciu zmesi baktérií *A. ferrooxidans* a *A. thiooxidans* bola použitá pôda, ktorá obsahovala (g/l): KCl 0,1, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2,0, K_2HPO_4 0,25, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,25, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 44,2. Pred samotným experimentom boli bakteriálne kultúry pomnožené. Kultivácia prebiehala 3-4 dni pri teplote 35°C.

2.2. Usporiadanie biolúhovacieho experimentu

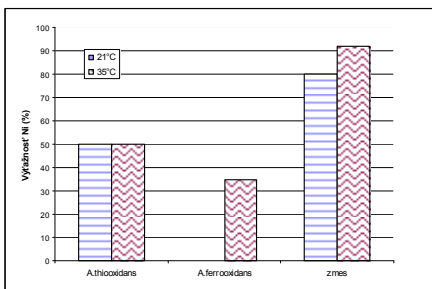
Biolúhovanie prebiehalo v Erlenmayerových bankách, ktoré obsahovali 200 ml selektívnej živnej pôdy, 2g pomletých dosiek plošných spojov a 20 ml bakteriálnej kultúry. V každej banke bolo upravené pH živnej pôdy na hodnotu 2. Sledoval sa vplyv dvoch rôznych teplôt - teploty 20°C a teploty 35°C na účinnosť biolúhovania vybraných kovov. Vzorky boli odoberané v určených časových intervaloch (1., 3., 7., 10., 14., 21. a 27. deň). Stanovenie koncentrácie Cu, Zn, Ni a Al vo výluhu bolo vykonané pomocou atómovej absorpčnej spektrofotometrie (AAS).

Pri štúdiu vplyvu typu použitých baktérií boli vykonané samostatné série experimentov s baktériami *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* a ich zmesi.

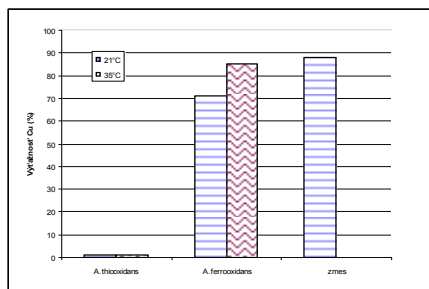
3. VÝSLEDKY A DISKUSIA

Z vonkajších činiteľov má na priebeh biolúhovania veľký vplyv teplota média, rovnako aj použitý typ baktérií. Baktérie *A. thiooxidans* a *A. ferrooxidans* použité v tomto experimente patria medzi mezofilné mikroorganizmy, ktoré sú aktívne v teplotnom rozmedzí 25-45°C, no ich najväčšia aktivita bola zaznamenaná pri teplote 32°C (Lewis a kol., 2011). Z dosiahnutých výsledkov vyplýva, že zvýšenie teploty na 35°C a použitie zmesi baktérií *A. thiooxidans* a *A. ferrooxidans* sú významné činitele ovplyvňujúce zvýšenie účinnosti biolúhovania medi. Kým pri použití baktérií *A. ferrooxidans* bola pri teplote 35°C dosiahnutá 85% účinnosť biolúhovania, pri použití zmesi baktérií bola zo vzorky odlúhovaná všetka Cu. Pri teplote 20°C účinnosť biolúhovania Cu nižšia, do roztoku bolo vylúhovaných len 71% Cu pomocou čistej kultúry *A. ferrooxidans* a 88% Cu pomocou zmesi baktérií. Vplyv vyššej teploty

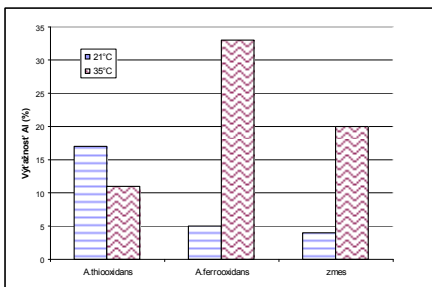
ty na účinnosť biolúhovania sa potvrdil aj pri kovoch Al a Ni. Pri biolúhovaní Al bez ohľadu na typ použitej bakteriálnej kultúry sa pri 35°C dosiahla vyššia účinnosť biolúhovania ako pri 20°C. Najvyššia účinnosť biolúhovania Al bola dosiahnutá pomocou baktérií *A. ferrooxidans*, a to 35%. Pri biolúhovaní niklu hrá významnú úlohu použitá bakteriálna kultúra, kým vplyv teploty je zanedbateľný. Najvyššia účinnosť biolúhovania Ni (92%) bola dosiahnutá pri použití zmesi bakteriálnej kultúry. Opačný vplyv mala teplota na účinnosť biolúhovania Zn. Viac Zn bolo do roztoku vylúhované pri teplote 20°C. Z pohľadu biolúhovania Zn bolo najvýhodnejšie použiť čistú kultúru baktérií *A. ferrooxidans*.



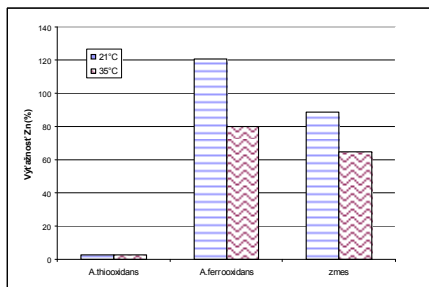
Obr. 1 Účinnosť biolúhovania Ni



Obr. 2 Účinnosť biolúhovania Cu



Obr. 3 Účinnosť biolúhovania Al



Obr. 4 Účinnosť biolúhovania Zn

4. ZÁVER

Biolúhovanie ako technológia spracovania odpadových surovín s obsahom kovov je perspektívnou metódou. Z dosiahnutých výsledkov je zjavné, že oba sledované faktory majú výrazný vplyv na účinnosť biolúhovania kovov z odpadových DPS. Pri biolúhovaní Cu a Ni bol pozorovaný výraznejší vplyv použitej kultúry (ako najvýhodnejšia sa ukázala zmes baktérií), ako vplyv teploty, ale z pohľadu teploty bolo mierne výhodnejšie použitie teploty 35°C. Na rozdiel od týchto kovov bolo pri biolúhovaní Zn a Al výhodnejšie použiť čistú kultúru baktérií *A. ferrooxidans*. Zaujímavé je, že viac Zn sa lúhovalo pri nižšej teplote, a to 20°C. Z dosiahnutých výsledkov je zjavné, že každý typ kovu si vyžaduje rôzne podmienky biolúhovania. Pistenia najvhodnejších podmienok môžu byť využité pri selektívnom získavaní kovov.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola realizovaná za finančnej podpory Slovenskej Grantovej Agentúry MŠ SR, číslo grantov VEGA 1/0235/12.

LITERATÚRA

- Silverman, M.P, Lundgren, D.G.: Studies on the chemoautotropic iron bacterium *ferrobacillus ferrooxidans*. I. An improved medium and harvesting procedure for securing high cell yields, J. Bacteriol. (Baltimore) 77, 1959, 642 - 647
- Zhu. N., Xiang.Y., Zhang.T., Wu.P., Dang.Z., Li.P., Wu,J.: Bioleaching of metal concentrates of waste printed circuit boards by mixed culture of acidophilic bacteria, Journal of Hazardous Materials, 192, 2011, 614-619
- Lee, J., Pandey, B.D.: Bio-processing of solid wastes and secondary resources for metal extraction - A review, Waste management, 2011
- Wang, J., Bai, J., Xu,J., Liang,B.: Bioleaching of metals from printed wire boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* and their mixture, Journal of Hazardous Materials, 172, 2009, 1100-1105
- Ilyas, S., Ruan, Ch, Bhatti, H.N., Ghauri, M.A., Anwar, M.A.: Bioleaching of metals from electronic scrap by moderately thermophilic acidophilic bacteria, Hydrometallurgy 88, 2007, 180-188
- Lewis, G., Gaydardzhiev, S., Bastin, D., Bareel, P.F.: Bio hydrometallurgical recovery of metals from Fine Shredder Residues, Minerals Engineering 24 (2011) 1166–1171
- Yamane,L.H., Moraes, V.T., Espinosa, D.C.R., Tenória, J.A.S.: Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers, Waste Management, 31, 2011, 2553-2558

PORUCHY TVARU CÍNOVÝCH VISKEROV.

DEFECTS OF SHAPE OF TIN WHISKERS.

*Erika Múdra, Svätoboj Longauer, Marek Vojtko
Katedra náuky o materiáloch, Park Komenského 11, Košice*

ABSTRACT

Tin whiskers are defect free monocrystals in the shape of thin filaments rising up from surface Al-Sn-Cu alloys. In this contribution are studied individual influences of initial structure and applications of different load types on defects of shape. Research proved, that the fine grained structure and application compressive deformations in initial structure have positive influence for whisker shape. Unsuitable localization of the expected intermetallic compounds, application tensile and cycling deformations on initial structure Al-Sn-Cu alloy, release stress and roughening surface this alloy have negative influence on shape till brake efficiency on growth of whiskers.

ÚVOD

Sn-viskery sú bezporuchové monokryštály tvaru tenkých vlákien, ktoré sa formujú na povrchu Al-Sn-Cu zliatin. V posledných rokoch bol intenzívne sledovaný ich rast na bezolovnatých spájkach a cínových povlakoch, kde ich výskyt spôsoboval značné problémy [1]. Preto sa celá pozornosť v danej oblasti sústredila na definovanie mechanizmu ich formovania s cieľom eliminovať ich rast. Bolo navrhnutých niekoľko modelov ich rastu, pričom všetky potvrdzujú podstatný vplyv oxidickej vrstvy na povrchu cínu aj fakt, že hnacou silou rastu viskerov je tlakové napätie vo vrstve cínu, ktoré môže vznikať rastom zrnitej intermetallickej zlúčeniny na hraniciach zŕn, vplyvom rozdielnych koeficientov teplotnej rozťažnosti, oxidáciou cínu alebo vplyvom vonkajšieho silového pôsobenia [1]. Perspektívne využitia cínových nanodrôtov napríklad v oblasti nanosenzorov na detekciu toxických plynov, podnietilo výskum v oblasti ich zámerného pestovania. V predkladanej práci sú študované jednotlivé vplyvy východzej štruktúry materskej zliatiny Al-Sn-Cu a aplikácie rôznych zaťažení na výsledne defekty tvaru viskerov.

MATERIÁL A METODIKA EXPERIMENTOV

Experimentálnym materiálom bola ložisková zliatina Al-Sn-Cu, ktorej chemické zloženie získané pomocou EDX-analýzy na REM je zapísané v Tab.1. Rast viskerov bol pozorovaný na danej zliatine v stave valcovanom na strane kolmej na smer valcovania. Predchádzajúce experimenty jednoznačne potvrdili, že daný stav má výraznú náchylnosť na rast cínových viskerov, pričom sa tu prejavila maximálna hustota, dĺžka viskerov i minimálna inkubačná doba ich iniciácie. Vplyv na konečný tvar a jednotlivé rozmery viskerov bol sledovaný na vzorkách metalograficky brúsených a leštených a na vzorkách len frézovaných bez aplikácie iných vonkajších deformácií, ďalej boli sledované vzorky podrobené statickej skúške ťahom až do porušenia a vzorky podrobené únavovej skúške v ohybe v oblasti elastických deformácií s šiestimi prestávkami medzi cyklovaním. Kvôli výraznému vplyvu na tvar viskerov, boli sledované aj vzorky valcované s medzižiháním pri teplote do 350°C

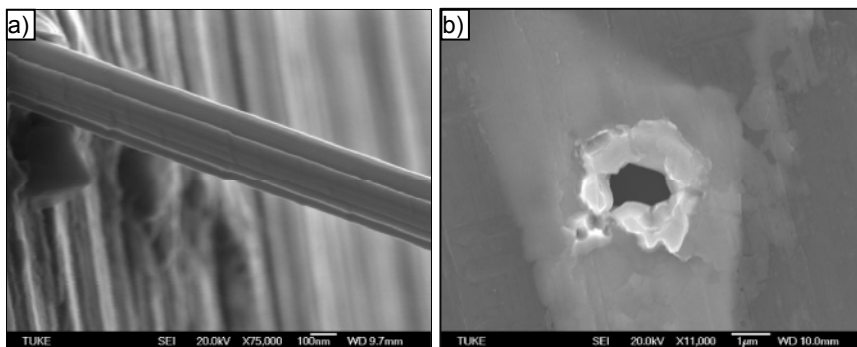
opäť na strane kolmej na smer valcovania. Pozorovania boli prevedené na REM Jeol 7000F.

Tab. 1 Chemické zloženie experimentálnej zliatiny získané pomocou EDX-analýzy na REM [hmot.%].

Al	Sn	Cu	O
83,91	13,67	0,93	1,49

ZÍSKANÉ VÝSLEDKY A DISKUSIA

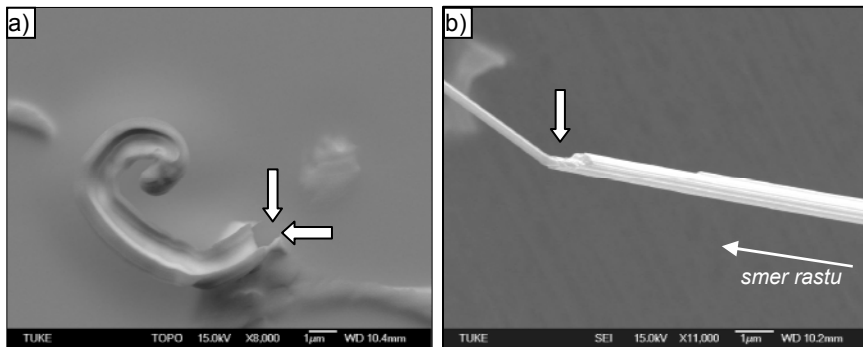
Po aplikácii tlakových deformácií na vzorkách materskej zliatiny Al-Sn-Cu dochádza k samovoľnému rastu cínových vlákien. Ich hrúbky sú v rozmedzí od 0,1 do 10 μm a dosahujú dĺžku niekoľkých mm. Z hľadiska využitia v oblasti senzorov (v rámci nanomateriálov) je snaha vytvoriť štruktúru, ktorá bude iniciovať čo najdlhšie viskery s minimálnymi priermi nedeformovaných tvarov. Na Obr.1a) je zachytený visker ideálneho tvaru s typickým pozdĺžnym ryhovaním, ktoré kopíruje tvar pôvodného zrna Sn, z ktorého došlo k jeho iniciácii Obr.1b). Z toho vyplýva, že zjemnením pôvodnej štruktúry cínu, môže dochádzať k iniciácii viskerov menších hrúbok.



Obr. 1 a) Ideálny tvar viskera s typickým pozdĺžnym ryhovaním. b) Diery v matici cínu, získané po odstránení viskera z podpovrchových oblastí.

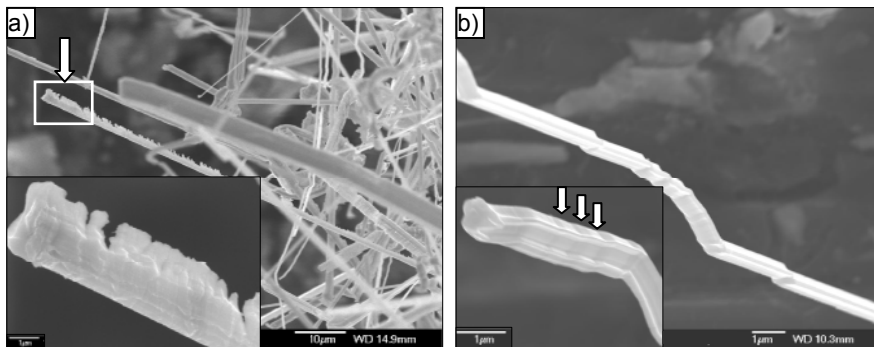
V danej štruktúre sa na rozhraní zŕn Al a Sn nachádzajú fázy bohaté na meď. Táto predpokladaná intermetalická zlúčenina Cu_6Sn_5 , ktorá má kľúčový vplyv na rast viskerov na bezolovnatých spájkach v kombinácii s materiálom na báze medi, môže pri nevhodnom uložení výrazne deformovať výsledný tvar susedného viskera ako na Obr. 2a). Pri pozorovaniach jednotlivých viskerov, sa zistilo, že niekedy môže dôjsť k zmene prierezu viskera v priebehu jeho rastu vid'. Obr.2b). V lit. [2] autor považuje rast Sn viskerov za diskontinuálny z dôvodu poškodenia a znovuoobnovenia oxidickej vrstvy na povrchu cínu. Pri porovnaní T_{tav} Sn a izbovej teploty je možné pripustiť aj možnosť, že za daných podmienok dochádza k rekryštalizácii cínu. Pomerne často dochádza k rastu viskerov zatočených tvarov, prípadne k ich zalomeniu. V lit. [3] sa deformácia tvaru viskerov zatočením popisuje ako vplyv nerovnomerných posuvov difundovaných atómov na hraniciach zŕn, ktoré sú zárodočnými štádiami viskerov. Bezporuchové oblasti striedajú čiastočné neúplné vrstvy cínu. Ak posuvy sú rovnomerné, prísun atómov difúziou do všetkých strán je

rovnomerný, vzniká dokonalý monokryštál bez dislokácií. Ak sa v mriežke cínu nachádzajú nečistoty, výsledkom je defektný kryštál s distorziou mriežky.



Obr. 2 a) Visker deformovaného tvaru, ktorého povrchový reliéf výrazne ovplyvnila existencia intermetallickej zlúčeniny na rozhraní zŕn Sn a Al. REM -TOPO. b) Visker, ktorý počas rastu menil svoj priemer s vyznačeným smerom jeho rastu.

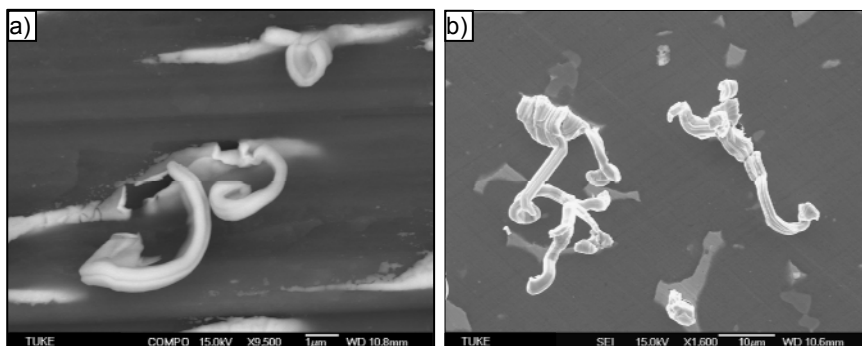
Aplikáciou deformácii pri statickej skúške ťahom došlo k ovplyvneniu pôvodnej štruktúry materskej zliatiny. Toto porušenie zŕn cínu malo za následok rast veľkého počtu viskerov výrazne deformovaných prierezov, ako je zachytené na detaile Obr.3a). Aj aplikácia únavového zaťaženia má vplyv na tvar viskerov. K ich rastu došlo v priebehu cyklovania alebo v čase prestávok medzi cyklovaním. Dané zaťaženie ovplyvnilo ich povrch vznikom ryhovaných prstencov priečne na smer rastu viskera Obr.3b).



Obr. 3 a) Výrazne deformovaný visker po aplikácii ťahovej deformácie materskej zliatiny, detail z vyznačenej oblasti. b) priečne ryhovanie typické pre viskry po aplikácii únavového zaťaženia v ohybe (aplikácia ťah-tlak) materskej zliatiny, detail priečného prstencového ryhovania.

Podobný typ deformácie tvaru viskera bol pozorovaný v lit. [1] pri teplotnom cyklovaní vzoriek. V danej práci sa na povrchu viskerov objavili prstencové ryhy kolmé na smer ich rastu, ktoré korešpondujú s jednotlivými teplotnými cyklami, ktorými boli dané vzorky zaťažené. Na vylúčenie vplyvu opracovania povrchu pôvodnej

zliatiny frézovaním na predchádzajúce typické deformácie viskerov pri spomínaných zaťaženiach, bol sledovaný aj vplyv drsného nevyhladeného povrchu, ktorý výrazne deformoval materskú štruktúru. Na vzorke došlo k rozmazaniu a deformovaniu zŕn cínu, čo viedlo k rastu viskerov značne deformovaných tvarov Obr.4a). Tlakové napätia kumulované v danom materiáli sú hnacou silou rastu viskerov. Pri raste viskerov na stave valcovanom s medzižiháním, ktoré malo vplyv aj na zmenu štruktúry pôvodnej zliatiny, sa pozoroval výrazne nižší počet zárodkov viskerov, ktoré buď neboli schopné ďalšieho rastu, alebo bol ich tvar opäť značne deformovaný Obr. 4b).



Obr. 4 a) Rast viskerov deformovaných tvarov na vzorkách, kde je povrch pôvodnej štruktúry po frézovaní, b) a na vzorkách valcovaných s medzižiháním.

ZÁVER

V danej práci pri pozorovaní tvarov jednotlivých viskerov sa potvrdil pozitívny vplyv zjemňovania pôvodnej materskej štruktúry zliatiny Al-Sn-Cu a vplyv aplikácie tlakových deformácií na danej štruktúre a negatívne vplyvy lokalizácie predpokladanej intermetalickej zlúčeniny, vplyv aplikácie ťahových deformácií a vplyv únavového cyklovania materskej zliatiny. Podobne ohrev po aplikovaní deformácie, teda relaxácia napätí a zdrsnenie povrchových oblastí na materskej zliatine Al-Sn-Cu, kde dochádza k vytlačeniu viskerov cínu, majú negatívny prípadne aj brzdiaci účinok na ich rast.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- [1] KATASUKI SUGANUMA et al.: Sn whisker growth during thermal cycling. In Acta materialia 59, 2011, 7255-7267
- [2] JIANG,B., XIAN, A.P.: Discontinuous growth of tin whiskers. In Philosophical Magazine Letters 86, No 8. 2006, s.5033-5050
- [3] JOE SMETANA,J.: Theory of Tin Whisker Growth: "The End Game" In IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRONICS PACKAGING MANUFACTURING, VOL. 30, NO. 1, 2007, s.11-22

CHARAKTERISTIKY AUTOMOBILOVÝCH PLECHOV PRI DYNAMICKOM ZAŤAŽENÍ

CHARACTERISTICS OF AUTOMOTIVE STEEL SHEETS DURING DYNAMIC LOADING

Miroslav Németh, Mária Mihaliková

*Katedra náuky o materiáloch, Hutnícka fakulta, Technická Univerzita Košice
Park Komenského 11, 042 00, Košice*

ABSTRACT

Dynamic tensile testing of sheet steels is becoming more important due to the need for more optimized vehicle crashworthiness analysis in the automotive industry. Experimental dynamic tensile technique is depending on the strain rate. Each serves for a specific range of strain rates and provides specific type of information. Servo hydraulic system, tensile Split Hopkinson Bar (SHB) system and Single Bar (SB) are some of the systems commonly used. Experiments were realized on three automotive steels sheets interstitial free (IF) steel, dual phase (DP) steel and microalloyed steel.

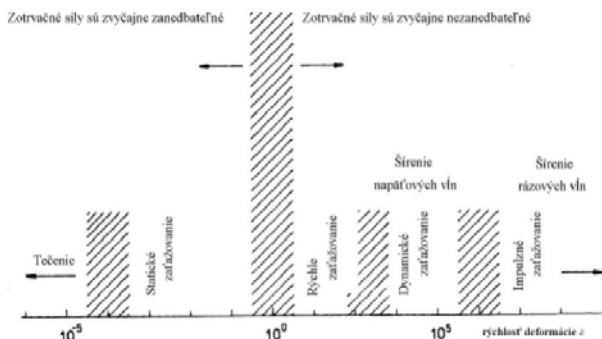
ÚVOD

Automobilový priemysel sa neustále rozvíja a preto je potrebné budovanie výskumných, vývojových a inovačných kapacít, ktoré napomáhajú rýchlejšiemu vývoju výrobkov a znižovaniu nákladov. Testovanie a skúšanie výrobkov je štandardnou časťou procesu inovácií a samotnej výroby. Materiály používané na výrobu karosérii sa podrobujú deštrukčným testom ktoré simulujú chovanie sa komponentov alebo celých automobilov pri náraze. Deštrukčné skúšky sú navrhované tak, aby bol optimalizovaný vzťah materiálu vzhľadom k požadovaným vlastnostiam vozidla. Príspevok sa venuje vplyvu vyšších rýchlostí zaťažovania na zmenu mechanických vlastností skúšaných materiálov [1].

RÝCHLOSŤ DEFORMÁCIE

Jedným z faktorov, ktorý je intenzívne sledovaný je vplyv rýchlosti zaťažovania resp. deformácie, na mechanické správanie sa konštrukčných materiálov. Pri štúdiu vplyvu rýchlosti je nutné použiť rôzne zariadenia a spôsoby hodnotenia v závislosti na veľkosti rýchlosti deformácie $\dot{\epsilon}$. Rozdelenia základných zaťažovacích procesov z hľadiska veľkosti $\dot{\epsilon}$ znázorňuje schéma na obr. 1. Z obrázku vyplýva, že pre deformačnú rýchlosť radové nižšiu ako 10 s^{-1} existujú spoľahlivé experimentálne zariadenia a normované postupy hodnotenia výsledkov. Dôležitou stránkou mechanického namáhania je časový priebeh napätia a deformácie v namáhanom telese. Z praxe je známe, že materiál a časti strojov sa správajú rozdielne pri pomalom a pri rýchlom namáhaní. Rýchlosť deformácie je výrazným vonkajším faktorom a intenzita jeho vplyvu na správanie sa materiálu v procese tvárnenia je funkciou vnútornej stavby. So zvyšovaním rýchlosti deformácie stúpa odpor materiálu proti deformácii, ale zvyšuje sa aj náchylnosť ku krehkému poru-

šení. V dôsledku zvyšovania rýchlosti deformácie mení sa aj mikoštruktúra a subštruktúra deformovaného materiálu. Mechanické namáhanie musí byť definované aj z hľadiska časového faktora a príslušná mechanická vlastnosť má uvažovať definované časové kritéria namáhania. Reakcia zaťaženého telesa na rýchlosť pôsobenia vonkajších síl je určená schopnosťou odolávať pružnej a plastickej deformácií [2].



Obr.1 Schéma rozdelenia zaťažovacích procesov z hľadiska veľkosti deformačnej rýchlosti [2]

DRUHY SKÚŠOBNÝCH ZARIADENÍ NA DYNAMICKÉ SKÚŠKY

Na realizáciu dynamických skúšok sa používajú skúšobné zariadenia na ktorých môžeme dosiahnuť rýchlosť deformácie nad 10^3 s^{-1} . Pre oblasť odolnosti proti rázu sa používajú tri typy testovacích systémov [3].

1. Mechanický zaťažovací systém - rýchlosť deformácie do $0,1 \text{ s}^{-1}$.
2. Servo – hydraulický zaťažovací systém - rýchlosti $0,1 - 500 \text{ s}^{-1}$.
3. Systém pružnej tyče – rýchlosti $10^2 - 10^3 \text{ s}^{-1}$.
4. SHPB - rýchlosť deformácie $10^3 - 10^4 \text{ s}^{-1}$.

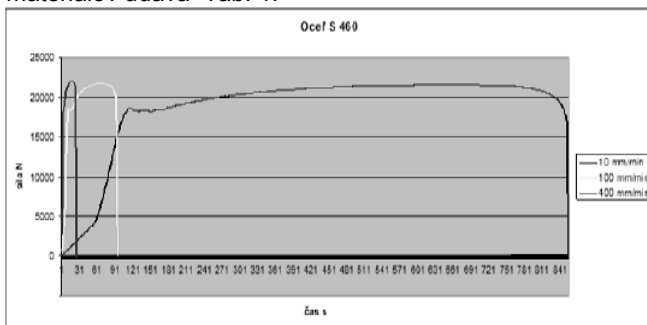
AUTOMOBILOVÉ OCELE

Z konštrukčného hľadiska a exploatácie finálneho výrobku – automobilu, je snaha zvýšiť ich pevnosť a dynamickú únosnosť. Pri aplikácii plechov sa súčasne musí zvýšiť odolnosť voči vtláčaniu, alebo borteniu výliskov. Pri aplikácii automobilových plechov sa kladú požiadavky na vysokú absorpciu energie pri havárii vozidla. Charakteristickým rysom dvojfázových ocelí (DP) je štruktúra, ktorá pozostáva z 70 až 90% feritu a 10 až 30 % martenzitu. DP ocele sú široko využívané v rôznych častiach karosérie ako napríklad výstuhy, konzoly a disky kolies automobilu. Ocele bez interstícií (IF ocele) predstavujú jednu z hlavných skupín ocelí aplikovaných v automobilovom priemysle. Tieto ocele vykazujú vysokú mieru tvárnosti, ktorá je zabezpečená vyviazaním interstícií (C a N) z tuhého roztoku do disperzných častíc pomocou Ti a Nb. Štruktúra je tvorená čistým feritom a vlastnosti sú riadené veľko-

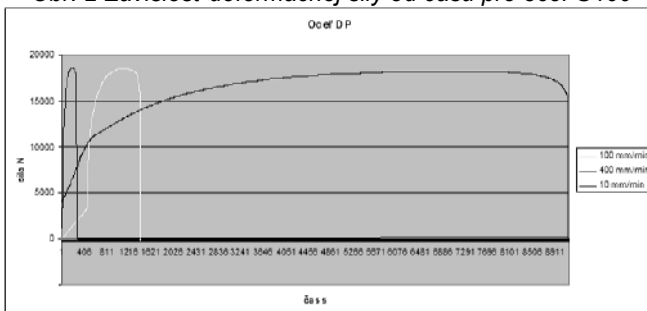
sťou feritického zrna. Mikrolegované ocele sú dnes často používaným konštrukčným automobilovým materiálom [4].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

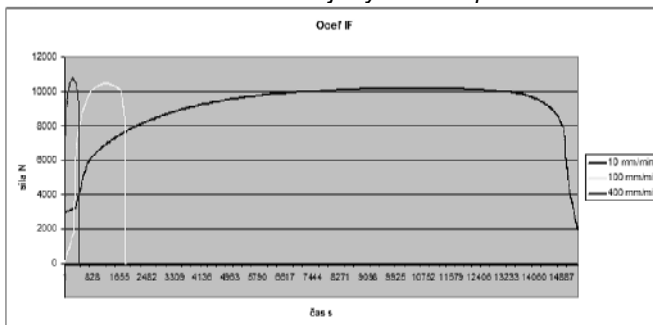
Pre statickú skúšku v ťahu, boli použité tri automobilové plechy IF oceľ, oceľ DP 600 a mikrolegovaná oceľ S 460. Statická skúška sa realizovala pri troch rýchlostiach deformácie $1,6 \cdot 10^{-5}$, $1,6 \cdot 10^{-4}$, $6,6 \cdot 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$. Výsledné grafy pre jednotlivé ocele sú na obr. 2 - 4 a namerané hodnoty pevnostných a plastických vlastností skúšaných materiálov udáva Tab. 1.



Obr. 2 Závislosť deformačnej sily od času pre oceľ S460



Obr. 3 Závislosť deformačnej sily od času pre oceľ DP 600



Obr. 4 Závislosť deformačnej sily do času do času pre IF oceľ

Tab. 1 Mechanické vlastnosti ocelí pri troch rýchlostiach deformácie

Materiál	Mechanické vlastnosti	Rýchlosť zaťaženia		
		10mm / min	100 mm / min	400 mm / min
Oceľ S 460	F [N]	21611	21722	22022
	R _e [MPa]	437	457	464
	R _m [MPa]	509	538	536
	A ₁₀ [%]	18,8	20,9	21,3
Oceľ DP 600	F [N]	18242	18512	18622
	R _e [MPa]	346	363	365
	R _m [MPa]	561	574	570
	A ₁₀ [%]	23,4	21	24,2
Oceľ IF	F [N]	10195	10465	10750
	R _e [MPa]	169	180	197
	R _m [MPa]	282	291	300
	A ₁₀ [%]	34,5	35	39,5

ZÁVERY

Rýchlosť deformácie patrí medzi významné vonkajšie faktory, ktoré môžu výrazne ovplyvniť správanie sa ocelí a to zmenou pevnostných ako aj plastických vlastností. V rámci experimentu boli namerané mechanické vlastnosti troch skúmaných ocelí IF- ocele DP 600 – ocele a mikrolegovanej ocele pri troch rýchlostiach zaťažovania 10 ,100 a 400 mm/min. Môžeme konštatovať, že zvyšovaním rýchlosti zaťažovania dochádza k nárastu R_e aj R_m u všetkých troch ocelí. Najvyšší nárast R_e o 28 MPa mala oceľ IF, ktorej aj A₁₀ sa najvýraznejšie zvýšila o 5%, čo je pôsobené štruktúrou ocele. R_m sa najvýraznejšie zvýšila u ocele S 460 o 27 MPa. Výsledky experimentu sú v súlade s literárnymi poznatkami [4].

Podakovanie:

Tento príspevok bol napísaný v rámci riešenia grantových projektov SK-CZ-0221-11 a VEGA 1/0780/11

LITERATÚRA

- [1] BORSUTZKI M., CORNETTE D., KURIYAMA Y., UENISHI A., YAN B.: Recommendations for dynamic tensile testing of sheet steels. International Iron and Steel Institute, (2005), p. 30.
- [2] BUCHAR J., BÍLEK Z.: Chování kovových materiálů při vysokých rychlostech deformace. Praha, (1984), s. 246.
- [3] HERDITZKY A., KICKOVÁ M., OLEXOVÁ M.: Moderne koncipované ocele použité pri výrobe automobilovej karosérie. In Transfer inovácii 12, (2008), s. 106 – 109.
- [4] DUTTON J.: Dynamic tensile properties of thin sheet materials. Research report, (2005), p. 303.

VPLYV pH NA BIOSORPCIU ZLATA A STRIEBRA Z MODELOVÝCH ROZTOKOV

EFFECT OF pH ON BIOSORPTION OF GOLD AND SILVER FROM MODEL SOLUTIONS

Vladimír Pencák, Jana Kaduková

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra náuky o materiáloch

ABSTRACT

In this work the effect of pH on gold and silver biosorption was experimentally studied. For this purpose the microscopic green algae *Parachlorella kessleri* was used as a model organism. Experimental results shown, that the optimal pH for gold biosorption is 2 with maximum adsorption capacity 39,25 mg/g dry biomass. On the other hand the optimal conditions for silver biosorption is in a pH range from 5 to 8. Maximum sorption capacity for silver was 36,72 mg/g dry biomass at pH 6.

Kľúčové slová

Zlato, striebro, biosorpcia, *Parachlorella kessleri*, pH

ÚVOD

Získavanie ušľachtilých kovov z kvapalných odpadov je vysoko aktuálne, vzhľadom na obmedzené zásoby a široké možnosti ich využitia. Odpadové roztoky sú cenovým zdrojom ušľachtilých kovov, pričom konvenčné technológie spracovania týchto odpadov sú v mnohých prípadoch technologicky náročné. Biosorpcia predstavuje vhodnú a ekonomicky prijateľnú alternatívu spracovania kvapalných odpadov s nízkymi koncentráciami ušľachtilých kovov. Pre tento účel je možné využiť rôzne druhy húb [1-2], kvasiniek [3-4] a iných organizmov [5-7]. Jedným z významným faktorov, ovplyvňujúcich proces biosorpcie je pH. Vzhľadom na tento fakt bolo cieľom tejto práce študovať vplyv pH na biosorpciu ušľachtilých kovov zlata a striebra z modelových roztokov.

MATERIÁL A METODIKA EXPERIMENTOV

Modelovým organizmom pre biosorpcné experimenty bola zelená mikroskopická riasa *Parachlorella kessleri*. Príprava práškoveho biosorbentu bola uskutočnená podľa postupu v práci [8]. Modelový roztok zlata s koncentráciou 100 mg/l bol pripravený zriedením štandardného chloridového roztoku destilovanou vodou. Modelový roztok striebra s koncentráciou 100 mg/l bol pripravený rozpustením stanovenej množstva $\text{Ag}(\text{NO}_3)_3$ v destilovanej vode.

Štúdium vplyvu pH na biosorpciu

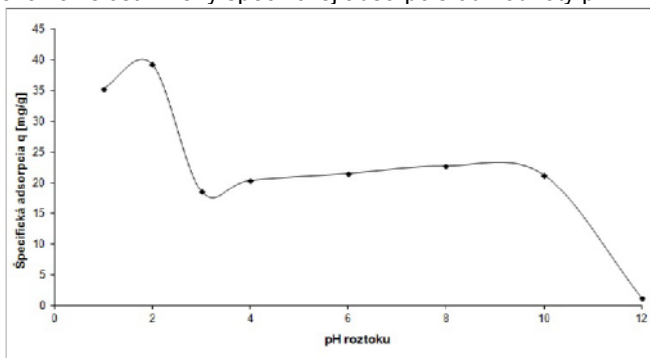
Pre štúdium vplyvu pH na proces biosorpcie boli použité modelové roztoky zlata a striebra s koncentráciou 100 mg/l. V prvom kroku experimentu bola odmeraná počiatočná hodnota pH roztokov a vstupné pH bolo upravené na hodnoty 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 12. Úprava hodnôt pH bola uskutočnená pomocou 10% roztoku HNO_3 a 10% roztoku NaOH. Po úprave hodnôt pH boli odobraté vzorky na vstupnú analýzu na určenie vstupnej koncentrácie zlata a striebra. V ďalšom kroku bolo do roztokov pridané vypočítané množstvo biosorbentu tak, aby koncentrácia zodpovedala hodnote 2g/l sušiny. Po pridaní biomasy boli vzorky umiestnené na trepačku po

dobu 24 hodín. Po tejto dobe boli vzorky prefiltrované cez dvojité filtračný papier a boli v nich stanovené rovnovážne koncentrácie kovov s použitím AAS. Experiment bol zopakovaný 3-krát a údaje pre ďalšie výpočty sú priemery týchto 3 meraní.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Štúdium vplyvu pH na biosorpciu zlata

Cieľom štúdia vplyvu pH na biosorpciu zlata bolo študovať vplyv rôzneho pH na získavanie zlata z roztoku s využitím zelenej riasy *Parachlorella kessleri*. Na obr. 1 je znázornená závislosť zmeny špecifickej adsorpcie od hodnoty pH.

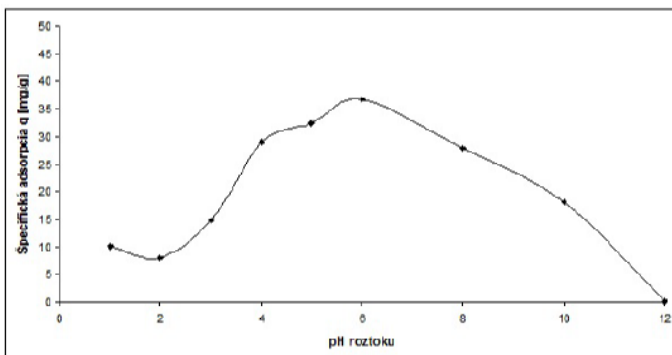


Obr. 1 Závislosť zmeny špecifickej adsorpcie od pH pre zlato

Ako je zrejmé z obr. 1 maximálna hodnota špecifickej adsorpcie q bola 39,25 mg/g pri pH roztoku 2. Zlato sa v roztokoch nachádza prevažne vo forme aniónového chloridového komplexu, čiže možno predpokladať, že anióny sa viažu na povrch biomasy v kyslom prostredí (pri nízkom pH roztoku). Táto hypotéza bola potvrdená autormi [3-6], ktorý uvádzajú, že zlato vo forme aniónových komplexov sa najefektívnejšie viaže na rôzne druhy biomasy práve pri nízkych hodnotách pH. Na základe podrobnejších štúdií je možné rozdeliť ióny kovov vzhľadom na ich správanie sa pri rôznom pH do troch skupín, pričom zlato patrí do skupiny kovov, ktoré sa silne viažu na biomasu pri nízkych hodnotách pH. Pri nízkych hodnotách pH roztoku dochádza na povrchu bunkovej steny biomasy k protonácii, ktorá spôsobuje, že povrch bunkovej steny je kladne nabitý a má tak vyššiu schopnosť priťahovať záporne nabité ióny kovov z roztoku.

Štúdium vplyvu pH na biosorpciu striebra

Na obr. 2 je znázornená závislosť zmeny špecifickej adsorpcie od hodnoty pH pre striebro.



Obr. 2 Závislosť zmeny špecifickej adsorpcie od pH pre striebro

Striebro sa na rozdiel od zlata nachádza v roztokoch prevažne vo forme kationu. Maximálna hodnota špecifickej adsorpcie q pre striebro bola 36,7 mg/g pri hodnote pH 6, pričom optimálne hodnoty pH pre biosorpciu striebra sú v rozmedzí 5 – 8. Na základe týchto výsledkov možno konštatovať, že kationy na rozdiel od aniónov v prípade zlata sa efektívnejšie viažu na povrch biomasy pri hodnotách pH vyšších, prípadne blízkych neutrálnemu pH. Výsledky týchto štúdií korešpondujú s výsledkami publikovanými v literatúre, pričom autori [7-4] uvádzajú práve interval hodnôt pH v rozmedzí 5 – 7 ako optimálne podmienky pre biosorpciu striebra na rôzne druhy biomasy. Príčinou rozdielnej sorpcie kationov je, že pri vyššom pH nedochádza k protonácii záporne nabitých funkčných skupín biomasy, pričom tie sú následne vplyvom elektrostatických síl schopné viazať kationy kovov z roztoku.

ZÁVER

V predkladanej práci sa experimentálne študoval vplyv pH na biosorpciu kovov zlata a striebra s využitím zelenej mikroskopickej riasy *Parachlorella kessleri* pričom z uvedených experimentálnych výsledkov vyplýva, že sorpcia zlata a striebra prebieha pri odlišných hodnotách pH. Zlato v aniónovej forme je možné efektívne získať z roztoku pri nízkych hodnotách pH. Na druhej strane striebro vo forme kationu sa efektívne sorbuje pri hodnotách pH blízkych neutrálnemu. Uvedené experimentálne výsledky plne korešpondujú z výsledkami iných autorov publikovaných v literatúre.

Pod'akovanie:

Táto práca bola realizovaná za finančnej podpory Slovenskej Grantovej Agentúry MŠ SR, číslo grantu VEGA 1/0235/12.

LITERATÚRA

- [1] KUYUCAK, N. et. al. 1988. Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions. In *Biotechnology Letters* 1988, vol. 10, pp.137 – 142.
- [2] AKTHAR, M. N. et. al. 1995. Biosorption of silver ions by processed *Aspergillus niger* biomass. In *Biotechnology Letters* 1995, vol. 17, pp. 551 – 556.

- [3] SAVVAIDIS, I. 1998. Recovery of gold from thiourea solutions using microorganisms. In *Biometals* 1998, vol. 11, pp. 145 – 151.
- [4] SIMONS, P. et. al. 1996. A method to increase silver biosorption by an industrial strain of *Saccharomyces cerevisiae*. In *Applied Microbiology and Biotechnology* 1996, vol. 45, pp. 278 – 285.
- [5] SUNG, W. W. et. al. 2010. Platinum recovery from ICP wastewater by combined Metod of biosorption and incineration. In *Bioresource Technology* 2010, vol. 101, pp. 1135 – 1140.
- [6] NILANJANA, D. 2010. Recovery of precious metals through biosorption – a review. In *Hydrometallurgy* 2010, vol. 103, pp. 180 – 189.
- [7] YANHONG, W. et. al. 2011, Selective reinforced competitive biosorption of Ag(I) and Cu(II) on *Magnetospirillum gryphiswaldense*. In *Desalination* 2011, vol. 270, pp. 258 – 263.
- [8] PENCAK, V. KADUKOVA, J. 2011, Biosorption of platinum Pt (IV) from model solutions. In *Applied natural sciences: International conference proceedings*, 5 – 7 Oktober, Častá papiernička, Trnava, 2011. S. 291 – 295. ISBN – 978 – 80 – 8105 – 266 – 8.

POUŽÍVÁNIE TECHNOLOGIÍ RAPID PROTOTYPING A PRÁŠKOVÝCH KOVOV PRE DIZAJN PRODUKTOV

USING OF RAPID PROTOTYPING TECHNOLOGIES AND METAL POWDERS IN PRODUCT DESIGN

Michaela Podolanová

*Katedra náuky o materiáloch, HF TU v Košiciach,
Park Komenského 11, 04200 Košice*

ABSTRACT

The article offers an overview of Rapid Prototyping technologies and their classification by several basic criteria. The focus is mainly on those Rapid Prototyping technologies using metal powders. The article points out the potential possibilities of connecting design with metal powders and Rapid Prototyping, which are demonstrated on several specific examples of design products.

ÚVOD

Technológie Rapid Prototyping (RP) si od osemdesiatych rokov postupne upevňujú svoju pozíciu ako populárne a najmä progresívne technológie. Umožňujú vytvárať fyzické modely, prototypy či komponenty nástrojov priamo na základe 3D dát, vznikajúcich v programových systémoch CAD. Špecifikom technológií RP je, že sa fyzický model vytvára postupne – po jednotlivých vrstvách materiálu. Pričom každá vrstva sa pridá už k skôr vytvoreným. Rozdiel medzi klasickými metódami obrábania, pri ktorých sa materiál postupne odoberá z východiskového polotovaru je, že pri technológiách RP sa materiál postupne pridáva. Metódy RP sa navzájom odlišujú rozdielnym fyzikálnym princípom tvorby jednotlivých vrstiev i použitím samotného materiálu [1].

TECHNOLÓGIE RAPID PROTOTYPING

Technológie RP využívajú materiály ako sú polyméry, keramika, vosk, kovy a ich zliatiny, cermety, kompozity a pod. [2][3]. Existuje pomerne široké spektrum RP technológií pre spracovanie jednotlivých druhov materiálov. Rozdeliť ich možno podľa toho, či sú to technológie vedúce priamo k výrobe prototypu, vedúce priamo k výrobe formy - direct alebo k vyrobeniu master modelu (originálneho modelu), na základe ktorého sa následne vyrába forma – indirect. Medzi ďalšie kritériá patrí napr. použitie – nepoužitie lasera, forma používaného materiálu – či sa jedná o diskrétné častice, pevné vrstvy či tekutinu. Taktiež tuhnutie tekutého materiálu môže prebiehať bod po bode alebo vrstva po vrstve a pod. [4][5]. Medzi najznámejšie technológie RP bezpochyby patria: Stereolitografia (SLA), Laminated Object Manufacturing (LOM), Solid Ground Curing (SGC), Fused Deposition Modelling (FDM), Ballistic Particle Manufacturing (BPM), 3D Printing (3DP), InkJet technológia [6].

PRÁŠKOVÉ KOVY A TECHNOLOGIE RAPID PROTOTYPING

Technológie RP, ktoré k stavbe modelu využívajú čisté práškové kovy alebo zmesi práškových kovov pracujú buď za pomoci laserového lúča alebo bez použitia laseru. Pri použití laserového lúča pracujú na dvoch základných princípoch:

1.A Prvým je laserový lúč, vytvárajúci trojrozmerný tvar výrobku vrstvu po vrstve, a to tavením jednotlivých častíc prášku, kedy sa jedná v podstate o mikroodlievacie metódy. Komerčne dostupné technológie sú napr. Selective Laser Melting (SLM), Selective Laser Sintering (SLS) resp. Direct metal laser sintering (DMLS).

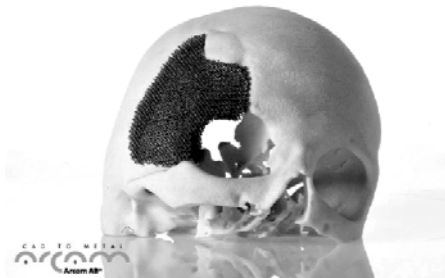
1.B Druhý princíp spočíva vo vytváraní 3D tvaru z roztaveného kovu, ktorý sa injekčnou aplikáciou prášku dostáva do lúča lasera. Tu sa v podstate jedná o proces zvarovania na mikroúrovni a známymi technológiami sú napr. Construction Laser Additive Directe (CLAD), Laser Direct Metal Deposition (LDMD), Direct Metal Deposition (DMD), Laser Engineering Net Shaping (LENS) či Direct Laser Forming (DLF) [7].

2. Medzi technológie RP, ktoré nevyužívajú laserový lúč patria napr. Electron Beam Melting (EBM), Multiphase Jet Solidification (MJS), Shape Melting Technology (SMT), Masking and Depositing (MD) či technológia Incremental Fabrication [8].

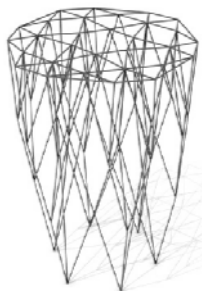
Kovovými materiálmi technológií RP sú prášky nerezových ocelí, bronzu, kobaltových, niklových, titánových, hliníkových zliatin, nástrojových ocelí, zlata či striebra.

DIZAJN PRODUKTOV

Využívanie technológií RP pracujúcich s práškovými kovmi sa neobmedzuje len na výrobu strojných súčiastok a foriem určených k odlietaniu. Presahy týchto technológií badať aj na výrobe kostných implantátov, čoho príkladom je implantát lebečnej kosti, vyrobený technológiou Electron Beam Melting (EBM) (Obr. 1). V posledných rokoch je stále častejšie pozorovateľné prenikanie technológií RP do dizajnu produktov bežnej spotreby. Dôkazom je taburet Clad od François Brumenta, vyrobený technológiou Construction Laser Additive Directe (CLAD) (Obr. 2).



Obr. 1 Implantát lebečnej kosti



Obr. 2 Taburet Clad,
François Brument, 2011

Podpätky dámskych lodičiek z titánu od návrhárky Kerrie Luft sú vyrobené technológiou Direct Metal Laser Sintering (DMLS). Podpätky topánok z kolekcie, ktorá je inšpirovaná obdobím secesie sú nie len netradičné, ale aj praktické a funkčné (Obr. 3) [9]. K najnovším a populárnym produktom patrí aj odšťavovač citrusov Mysqueeze z nerezovej ocele od Rolanda Kreitera. Sám autor potvrdil, že „prototyp odšťavovača bol najprv vyrobený z práškoveho kovu technológiou Rapid Prototyping. Výroba jeho masovo predávaného produktu ale nateraz ostáva ukrytá pod rúskom výrobného tajomstva.“ (Obr. 4) [10]



Obr. 3 Podpätky dámskych lodičiek, Kerrie Luft

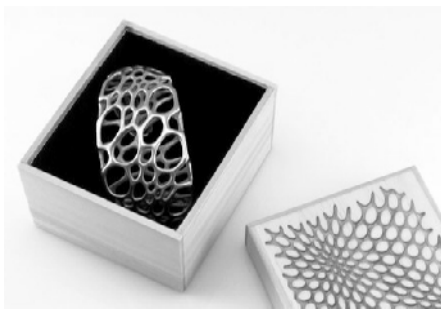


Obr. 4 Odšťavovač citrusov Mysqueeze, Roland Kreiter, 2009 [11]

Výroba zlatých, strieborných, titánových či bronzových šperkov jej azda najširšou oblasťou, v ktorej sa dnes technológie RP uplatňujú. Umožňujú výrobu jedinečných a originálnych prsteňov, svadobných obrúčok, náušnic, brošní, príveskov atď. Rukopis technológií RP je zjavný aj na príklade zlatého prívesku Heartgrid, vyrobeného technológiou CLAD od Artura Tchoukanova (Obr. 5) i náramku Spiral Cuff od skupiny Nervous System (Obr. 6).



Obr. 5 Prívesok Heartgrid, A. Tchoukanov, i.materialise



Obr. 6 Náramok Spiral Cuff, nerezová oceľ [12]

ZÁVER

Využívanie kovových práškov v technológiách Rapid Prototyping je pre dizajnérske navrhovanie veľkým prínosom a ukrýva v sebe ešte nie celkom prebádaný a rozvinutý potenciál. Hranice dizajnérskej fantázie, často oklieštené výrobnými možnosťami, sa vďaka technológiám RP využívajúcim kovové prášky pomaly vytrácajú. V ďalších desaťročiach možno predpokladať len ich neustály rozvoj a rozširovanie spektra aplikácií v produktoch každodennej potreby.

LITERATÚRA

- [1] HOPKINSON, N. – HAGUE, R.J.M. – DICKENS, P.M. *Rapid Manufacturing: an industrial revolution for the digital age*. John Wiley & Sons Ltd: England, 2006, ISBN 978-0-470-01613-8. s. 97.
- [2] KUMAR, S. *Selective Laser Sintering: A Qualitative and Objective Approach*. Journal Of Manufacturing, Vol. 55, 2003, s. 43-47.
- [3] PRASHANT, K.J. - SENTHILKUMARAN, K. – PULAK, M.P. – RAO, P.V.M. *Advances in materials for powder based rapid prototyping*. International Conference on Recent Advances in Materials and Processing, Coimbatore, India , 2006.
- [4] PHAM, D.T. – GAULT, R.S. *A comparison of rapid prototyping technologies*. In: International Journal of Machine Tools & Manufacture, Vol. 38, 1998.
- [5] WILLIAMS, CH. *Rapid Prototyping with Metals: A Review of Technology and Associated Material Properties*. Rapid Prototyping and Manufacturing Institute, 2003. Dostupné na internete: <<http://www.srl.gatech.edu/Members/cwilliams/classes/ME6796.MidtermPres.CBW.pdf>>.
- [6] BABJAK, Š. *Systém rýchlej prípravy výroby s využitím rapid prototypingu a rapid toolingu II*. In: Transfer inovácií, 8/2005. Košice: Inovačné centrum automobilovej výroby SJF TU v Košiciach, 2005. ISBN 80-8073-222-1. s. 58-60.
- [7] DOWSON, G. – WHITTAKER, D. *Powder Metallurgy – The Process and Its Products*. European Powder Metallurgy Association, 1992 – 2008. s. 3,4,6,14,15. Dostupné na internete: <http://www.epma.com/New_non_members/publications_section.htm>.
- [8] BECK, J.M. *Manufacturing Mechatronics Using a Recursive Mask and Deposit (MD) Process*. Carnegie Mellon: Department of Electrical and Computer Engineer, 1994.
- [9] KHAINGA, M. W. – FUH, J. Y. H. – LU, L. *Direct metal laser sintering for rapid tooling: processing and characterisation of EOS parts*. In: Journal of Materials Processing Technology, Vol. 113, 2001, s. 269–272.
- [10] KREITER, R. Osobná komunikácia [elektronická pošta]. [cit. 2012-4-19].
- [11] ROLAND KREITER. Press area [online]. 2010 [cit. 2012-4-4]. Dostupné na internete: <<http://www.roland-kreiter.com/Press-area.html>>.
- [12] NERVOUS SYSTEM. Shop [online]. 2010 [cit. 2012-4-8]. Dostupné na internete: <http://n-e-r-v-o-u-s.com/shop/product_tags.php?tag=steel>.

VPLYV PARAMETROV KONTINUÁLNEHO ŽIHANIA NA MIKROŠTRUKTÚRU A MECHANICKE VLASTNOSTI ZA STUDENA VALCOVANEJ DVOJFÁZOVEJ OCELE

EFFECT OF CONTINUOUS ANNEALING PARAMETERS ON MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF COLD ROLLED DUAL PHASE STEEL

Martin Šebek¹, Peter Horňák¹, Peter Zimovčák²

¹*Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra náuky o materiáloch*

²*U.S. Steel Košice, s.r.o, 044 54 Košice, Slovak republic*

ABSTRACT

The main aim of article was to judge the influence of parameters of continuous annealing on the mechanical properties of HCT780X steel related to EN 10346:2009 standard. Steel was annealed at five different temperatures and the influence on mechanical properties and microstructure evolution was studied. With the increasing of annealing temperature the ultimate tensile strength also increased and elongation decreased. Change in the portion of martensite in the microstructure is increasing from 460 to 490°C, but increasing the proportion of martensite in the microstructure at 500°C was not observed.

ÚVOD

V súčasnej dobe rastie záujem automobilových spoločností v použití vysokopevných ocelí, medzi ktoré sa radia aj dvojfázové (DP) ocele. DP ocele sú charakterizované dobrou kombináciou pevnosti a ťažnosti, relatívne nízkou medzou klzu, vysokou medzou pevnosti a priaznivým pomerom medze klzu k medzi pevnosti ($R_{p0,2}/R_m$) [1-3].

Za studena valcované DP ocele sa vyrábajú hlavne kontinuálnym žiňaním v dvojfázovej (interkritickej) oblasti feritu a austenitu. Typický proces režimu kontinuálneho žiňania pozostáva z ohrevu na požadovanú teplotu, výdrže na teplote, pomalého ochladzovania, následne rýchleho ochladzovania a starnutia. Úpravou parametrov kontinuálneho žiňania, najmä teploty, má výrazný vplyv na mikroštruktúru a vlastnosti oceľových plechov [4-6].

Mikroštruktúra DP ocelí pozostáva z disperzných ostrovčekov tvrdého martenzitu, mäkkej feritickej matrice a malého množstva zvyškového austenitu. Vplyv zvyškového austenitu, morfológia a rozloženie martenzitu a feritu je predmetom neustáleho výskumu. Pri výrobe DP ocelí vplyva na ich výsledné vlastnosti mnoho faktorov, ako je teplota interkritického žiňania, teplota pozinkovania a rýchlosti ochladzovania počas tepelného spracovania. Zmenou parametrov kontinuálneho žiňania sa bude meniť objemový podiel martenzitu, jeho morfológia a distribúcia, množstvo feritu a zvyškového austenitu, ako aj veľkosť zŕn feritu [7-9].

MATERIÁL A METODIKA EXPERIMENTOV

Pre experimentálne štúdium bola použitá dvojfázová vysokopevná oceľ s označením HCT780X podľa normy EN 10346:2009. Chemické zloženie ocele je uvedené v Tab. 1 a predpísané mechanické vlastnosti v priečnom a pozdĺžnom smere uvádza Tab. 2. Študovaná oceľ bola žiňaná podľa schémy na Obr.1 pri piatich rôznych teplotách výdrže. Teoretické transformačné teploty ohrevu pre teploty A_{c1} , A_{c3} , sa vypočítali podľa nasledujúcich rovníc:

$$A_{c1} = 723 - 10,7Mn - 16,9Ni + 29,1Si + 16,9Cr + 290As + 6,8W = 707^{\circ}C$$

$$A_{c3} = 910 - 203C(\exp 1/2) - 15,2Ni + 44,7Si + 10,4V + 31,5Mo + 13,1W - (30Mn + 11Cr + 20Cu - 700P - 400Al - 120As - 400Ti) = 821^{\circ}C$$

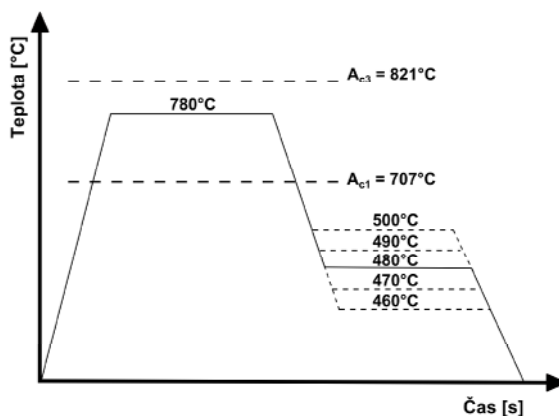
Navrhnutý program simulovaného žiňania pozostával z konštantnej teploty $T_1 = 780^{\circ}C$ a meniacej sa teploty T_2 v intervale od 460 do $500^{\circ}C$ s prírastkom $10^{\circ}C$. Po simulácii žiňania bola realizovaná statická skúška ťahom a následne urobený metalografický rozbor vzoriek. Pri metalografickej analýze boli vzorky leptané v 2%-Nitale s 15 sekundovou výdržou. Následne boli vzorky žiňané v peci pri teplote $260^{\circ}C$ počas doby 2,5 hodiny bez ochrannej atmosféry a po vybratí sa nechali voľne ochladiť na vzduchu.

Tab. 1 Chemické zloženie ocele podľa EN10346:2009 (hmot. %)

C	Si	Mn	P	S	Al	Cr + Mo	Nb + Ti	V	B
max.	max.	max.	max.	max.	max.	max.	max.	max.	max.
0,18	0,8	2,5	0,08	0,015	≤ 2,00	1,00	0,15	0,2	0,005

Tab. 2 Predpísané mechanické vlastnosti podľa EN10346:2009

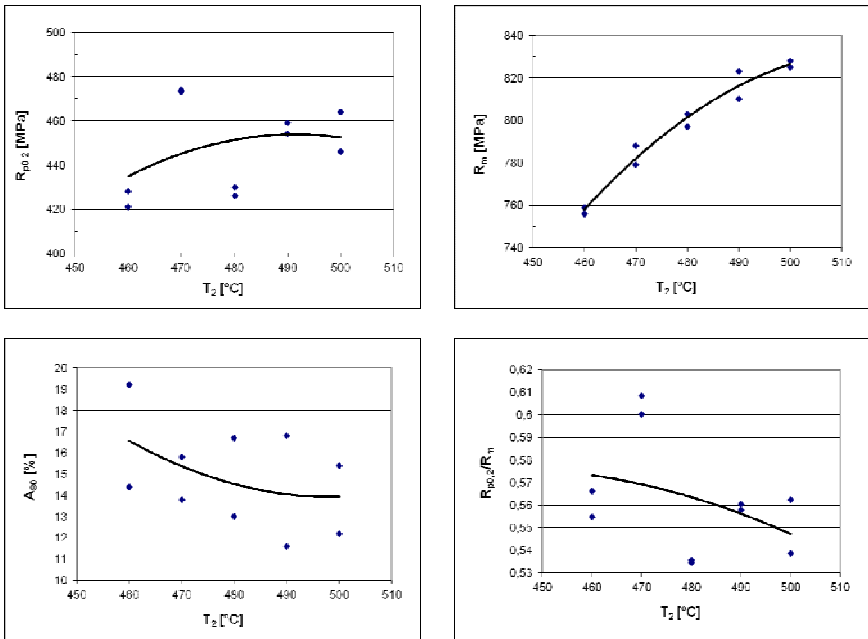
$R_{p0.2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A_{80} [%]	n_{10-UE}	BH_2 [MPa]
450 - 560	780	14	-	30



Obr. 1 Schéma procesu tepelného spracovania

VÝSLEDKY EXPERIMENTOV A ICH DISKUSIA

Z dosiahnutých výsledkov statickej skúšky ťahom Obr.2 je možné konštatovať, že so zvyšujúcou sa teplotou žihania T_2 dochádza k miernemu nárastu technickej medze klzu $R_{p0,2}$. Výrazný vplyv teploty žihania T_2 je možné pozorovať u hodnôt medze pevnosti R_m , kde dochádza so stúpajúcou teplotou žihania k jej nárastu, pričom maximum 825 MPa sa dosiahlo pri teplote 500°C. Ťažnosť žiháných vzoriek mala s nárastom teploty klesajúci charakter a rovnaký trend je možné pozorovať aj pri hodnotách pomeru $R_{p0,2}/R_m$.

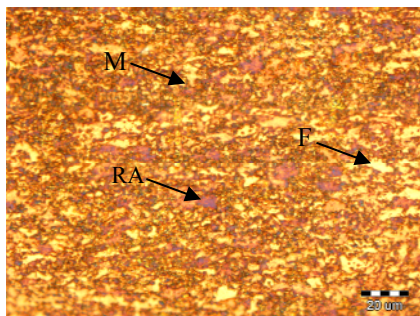


Obr. 2 Vplyv teploty žihania T_2 na hodnoty mechanických vlastností

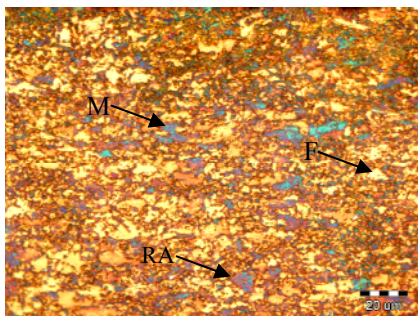
Mikroštruktúra študovaných vzoriek pri teplotách žihania $T_2=460-500^\circ\text{C}$ je dokumentovaná na Obr. 3. Po aplikácii metalografického postupu uvedeného v metodickej časti sa jednotlivé fázy mikroštruktúry javia farebne odlišne. Ferit (F) je béžový, reziduálny austenit (RA) je ružový a martenzit (M) je tmavomodrý. So zvyšovaním teploty T_2 dochádza k zvyšovaniu podielu martenzitu v štruktúre až po teplotu 490°C. Pri teplote 500°C je martenzit pozorovaný už len ojedinele a je možné predpokladať, že pri danej teplote dochádza k tvorbe bainitu. Hodnoty mechanických vlastností naznačujú, že v štruktúre bude vo väčšej miere prítomný zvyškový austenit, ktorý znižuje medzu pevnosti R_m . Dôležité je spomenúť, že prítomnosť zvyškového austenitu v DP oceliach je nežiaduca nakoľko dochádza k zníženiu pomeru $R_{p0,2}/R_m$ a tým k zhoršeniu lisovateľnosti plechov.

Z výsledkov v práci [10], so zreteľom na mechanické hodnoty a metalografiu zo simulácií podľa režimu na obr. 1 možno za optimálny považovať žihací cyklus s teplotami $T_1=780^\circ\text{C}$ a $T_2=490^\circ\text{C}$. Pri týchto teplotách žihania boli

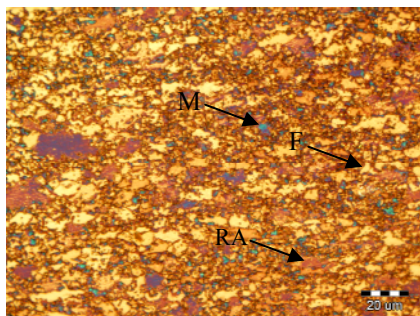
dosiahnuté mechanické hodnoty blížiac sa požadovaným hodnotám uvádzaných normou EN 10346:2009. Pomer pevnostných charakteristík $R_{p0,2}/R_m$, aj keď nie je uvádzaný v norme, tiež dosahoval priaznivé hodnoty z pohľadu tvárnosti plechov, pretože ho chceme mať čo najnižší, aby sa materiál dal dobre tvarovať, čo pri teplotách $T_1 = 780^\circ\text{C}$ a $T_2 = 490^\circ\text{C}$ bolo dosiahnuté.



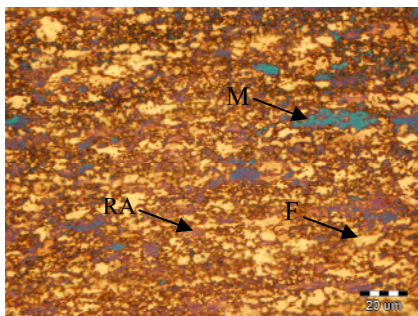
$T_1 = 780^\circ\text{C}$, $T_2 = 460^\circ\text{C}$



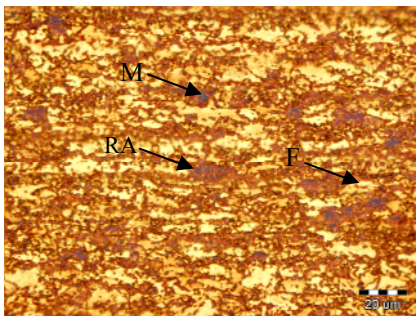
$T_1 = 780^\circ\text{C}$, $T_2 = 470^\circ\text{C}$



$T_1 = 780^\circ\text{C}$, $T_2 = 480^\circ\text{C}$



$T_1 = 780^\circ\text{C}$, $T_2 = 490^\circ\text{C}$



$T_1 = 780^\circ\text{C}$, $T_2 = 500^\circ\text{C}$

Obr. 3 Vplyv teploty žihania T_1 na vývoj mikroštruktúry

ZÁVER

Cieľom simulovania procesu žihania pri piatich rôznych teplotách bolo posúdiť vplyv teploty žihania T_2 na výslednú mikroštruktúru a hodnoty mechanických vlastností. Na základe uskutočnených experimentálnych meraní je možné sformulovať nasledujúce závery:

1. S nárastom teploty žihania došlo k nárastu podielu martenzitu v štruktúre až do teploty žihania 490°C.
2. S narastajúcou teplotou žihania sa zvyšoval podiel reziduálneho austenitu, ktorý nepriaznivo ovplyvňuje mechanické vlastnosti.
3. So zvyšujúcou sa teplotou žihania T_2 o 10°C medza pevnosti R_m narastá o cca 20 MPa, ale zároveň dochádza k poklesu ťažnosti.
4. Z pohľadu lisovateľnosti dochádza k negatívnemu zhoršovaniu pomeru $R_{p0,2}/R_m$ v dôsledku prítomnosti zvyškového austenitu.
5. Optimálne výsledky hodnôt mechanických vlastností odpovedajúce norme EN 10346:2009 boli dosiahnuté pri teplotách $T_1 = 780^\circ\text{C}$ a $T_2 = 490^\circ\text{C}$.

LITERATÚRA

- [1] International Iron and Steel Institute, Committee on Automotive Applications: Advanced High Strength Steel (AHSS), Application Guidelines 4.1 [online]. Dostupné na internete: <<http://www.worldautosteel.org>>
- [2] Rocha, R. O., Melo, T. M. F., Pereloma, E. V., Santos, D. B.: Materials Science and Engineering A, Vol. 391, 2005, p. 296
- [3] KWON, O., LEE, K., KIM, G., CHIN, K.: New trends in advanced high strength steel developments for automotive application. Materials Science Forum, Vols. 638-642, 2010, p. 136-141
- [4] Demir, B., Erdogan, M.: J. Mater. Process. Technol. Vol. 208, 2008, p. 75
- [5] Meng, Q.G., Li, J., Wang, J., Zhang, Z.G., Zhang, L.X.: Mater Des. Vol. 30, 2009, p. 2379
- [6] Gao, L., Song, Q., Yuan, J.: Effect of continuous annealing parameters on the microstructure and magnetic property of cold rolled dual phase steel. Advanced Materials Research, Vols. 476-478, 2012, p. 241-247
- [7] Ma, C., Chen, D. L., Bhole, S. D., Boundreau, G., Lee, A., Biro, E.: Materials Science and Engineering A. Vol. 485, 2008, p. 334
- [8] Shuang, K., Yonglin, K., Hao, Y., Rendong, L., Ling, Y.: Iron and Steel. Vol. 42, 2007, p. 65
- [9] Li, G.B., Zhao, Z.Z., Tang, D.: Microstructure Evolution and Mechanical Properties of 780 MPa Hot Dip Galvanized Dual-Phase Steel. Advanced Materials Research, Vols. 146-147, 2011, p. 1331-1335
- [10] Šebek, M., Horňák, P., Peter Zimovčák, P.: Metalurgia Junior 2011: Deň doktorandov Hutníckej fakulty: zborník prednášok z konferencie: 25.-26. máj 2011, p. 215-219, ISBN 978-80-553-0625-4

PYROMETALURGICKÉ SPRACOVANIE HRUBOZRNNEJ FRAKCIE ZINKOVÉHO POPOLA

PYROMETALURGICAL TREATMENT OF COARSE FRACTION OF ZINC ASH

Blanka HLUCHÁŇOVÁ, Jarmila TRPČEVSKÁ

*Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra neželezných
kovov a spracovania odpadov, Letná 9/A, 042 00 Košice*

ABSTRACT

This work deals with the pyrometallurgical processing of zinc ash coarse fraction in laboratory scale. Zinc ash sample that contains 88% of Zn was supplied by Slovak company which uses dry batch hot-dip galvanizing. The influence of temperature (480, 500, 550, 650, 700 °C) and melting time (30, 60, 90 min.) for recovery of zinc melted was studied. According to the experimental results optimal temperature (500 °C) and melting time (30 min) were determined. At this conditions 88% zinc yield was achieved.

ÚVOD

Najstarším a zároveň najpoužívanejším procesom povrchovej úpravy ocelí je žiarové zinkovanie ponorom. Uvedený proces sa podľa spôsobu používanej technológie delí na kontinuálne a kusové. Práca sa zameriava na proces kusového žiarového zinkovania, ktoré možno podľa druhu a spôsobu nanášania tavidla rozdeliť na suchý a mokrý [1,2]. V danom výrobnom procese okrem cieľových produktov vznikajú i ďalšie vedľajšie produkty, odpady. Tie sa nachádzajú v kvapalnom (vyčerpané čistiace, moriace, tavidlové kúpele a odpadové vody), tuhom (spodné stery, zinkové popoly, salmiakové stery a zinkové úlety) a plynnom skupenstve (výpary kyseliny chlorovodíkovej, výpary z tavidla) [3]. Z ekonomických a environmentálnych dôvodov je potrebné sa venovať najmä tuhým odpadom vznikajúcich v procese zinkovania a spracovať ich pomocou účinných spracovateľských metód. Práca sa zaoberá charakteristikou a pyrometalurgickému spracovaniu hrubozrnnej frakcie zinkového popola v laboratórnych podmienkach.

CHARAKTERISTIKA ZINKOVÉHO POPOLA

Odpad, ktorý vzniká v dôsledku oxidácie zinkovej taveniny s okolitou atmosférou sa nazýva zinkový popol. Jeho prítomnosť na hladine zinkovej taveniny je nežiaduca, pretože negatívne vplyva na kvalitu vytváraného povlaku, preto sa pred každým ponorením i po vynorení oceleového dielca pravidelne odstraňuje z povrchu zinkovej taveniny. Množstvo a zloženie vytvoreného zinkového popola je v dôsledku rôzne vplyvujúcich faktorov (chemické zloženie oceleového dielca, zinkovej taveniny, tavidla, atď.) rôznorodé. Z hľadiska chemického zloženia zinkový popol obsahuje: Zn (60–85%), Cl^- (1–20%), Pb (0,02–2,45%) a iné prvky ako Cu, Cd, Ni, Mg, Si, Bi atď. pod 1 % [3, 4]. Najviac zastúpeným prvkom v popole je zinok, ktorý sa v zinkovom popole vyskytuje sa vo forme čistého (kovového) zinku, vo forme oxidov (ZnO) a komplexných chloridov. Chloridy v zinkovom popole sú prítomné

vo fázach ako ZnCl_2 , PbCl_2 a simonkolleitu $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, atď. [5]. Z hľadiska granulometrického hľadiska zinkový popol sa skladá z dvoch základných frakcií: hrubozrnnnej a jemnozrnnnej. Hrubozrnnnejšia frakcia (kovová frakcia, menej oxidická) obsahuje menšie množstvo chloridov ako jemnozrnná (oxidická) frakcia. S cieľom získania zinku prípadne zlúčenín zinku z popola sa využívajú rôzne spracovateľské postupy (pyrometalurgické, hydrometalurgické, kombinované). Ide o postupy spracovania popola, ktoré sa uplatnili v praxi alebo sa vyvíjajú v laboratórnych podmienkach.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Materiál a metodika experimentov

Na experimentálne účely sa použila vzorka zinkového popola pochádzajúca z prevádzky zaoberajúcou sa suchým kusovým žiarovým zinkovaním - ZINKOVNE Malacky, s.r.o.. Vzorka zinkového popola z uvedenej prevádzky sa podrobila kvartácii, výsledkom čoho bolo získanie dvoch reprezentatívnych vzoriek. Prvá vzorka bola podrobená AAS analýze za účelom stanovenia jej chemického zloženia, viď tabuľka 1. Analýza preukázala, že obsah Zn v netriedenej vzorke je 88%, chloridov 11% a obsah ostatných prvkov (Fe, Pb, Al, Mg, Cu, Cd) sa pohyboval pod 1%. V ďalšom sa druhá vzorka zinkového popola podrobila sitovej analýze, kde došlo pomocou striasacieho zariadenia k rozdeleniu na dve základné frakcie: hrubozrnnú ($d \geq 1,25$ mm) a jemnozrnnú ($d < 1,25$ mm). Z jednotlivých frakcií boli taktiež odobrané vzorky a následne podrobené AAS analýze s cieľom zistenia chemického zloženia uvedených frakcií, viď tabuľka 1. Z výsledkov uvedených v tabuľke 1 je zrejme, že obsah celkového zinku v hrubozrnnnej frakcii je vyšší (80%) ako v jemnozrnnnej frakcii (72%), zatiaľ čo obsah chloridov v hrubozrnnnej frakcii je nižší (4.25%) ako u jemnozrnnnej frakcie (12%). Obsah ostatných prvkov (Fe, Pb, Cu, Cd, Mg, Al) v hrubozrnnnej a hrubozrnnnej frakcii sa od seba líši minimálne (približne do 1%). Predmetom tejto štúdie bolo pyrometalurgické spracovanie hrubozrnnnej frakcie Zn popola v laboratórnych podmienkach.

Tab.1 Chemické zloženie netriedenej a triedenej frakcie zinkového popola

Frakcia Zn popola	Chemický prvok [%]								
	Zn	Fe	Pb	Al	Si	Mg	Cu	Cd	Cl-
Netriedená	87.8	0.2	0.3	0.3	0.08	0.03	0.08	0.11	10.6
Hrubozrnná	88.8	0.1	0.3	0.07	0	0.02	0.04	0.11	4.25
Jemnozrnná	72.3	0.38	0.29	0.87	0.05	0.02	0.07	0.14	12.4

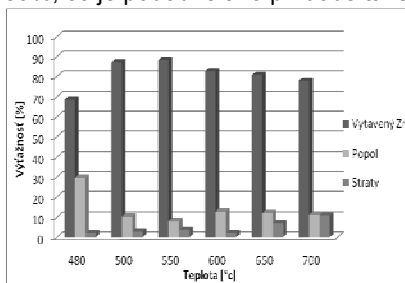
Podmienky pyrometalurgického spracovania hrubozrnnnej frakcie Zn popola

Na základe pilotných experimentov sa určili podmienky spracovania hrubozrnnnej frakcie ($d \geq 1,25$ mm) Zn popola na vyvinutom laboratórnom tepelno (elektrická odporová pec) - mechanickom (odstredivý systém) zariadení. Podmienky procesu boli nasledovné: hmotnosť vzorky 50 g; doba predohrevu 45 min.; ochranná atmosféra N_2 (99,9%), prietok N_2 0,18 dm^3/min (počas tavenia); 0,35 dm^3/min (počas odstreďovania a ochladzovania); veľkosť ôk sita 0,5 x 0,5 mm, doba odstreďovania 30 s., odstredivá sila 800 ot./min.; doba ochladzovania 30 min.

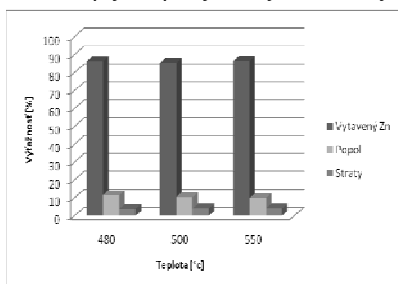
Medzi premenné podmienky procesu boli: teplota procesu 480 °C; 500 °C; 550 °C; 600 °C; 650 °C; 700 °C a doba tavenia 30 min., 60 min., 90 min. Z dôvodu získania hodnovernejších výsledkov každý jeden experiment sa realizoval trikrát. Cieľom experimentálnej časti bolo štúdium vplyvu teploty a doby tavenia na výťažnosť zinku z hrubozrnnnej frakcie zinkového popola na danom laboratórnom zariadení. Výslednými produktmi boli vytavený zinok (zachytený v zbernom nerezovom valci) a zvyšný popol (zachytený na perforovanom valci). Predmetom daných experimentov bolo vyhodnotiť najvhodnejšie podmienky procesu spracovania na základe kvantitatívnych výsledkov (materiálovej bilancie), ako aj kvalitatívnych ukazovateľov (chemická analýza, metalografická analýza) vytaveného zinku.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

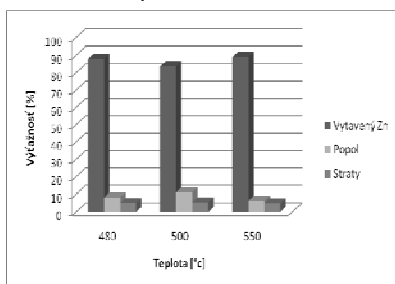
Prvotné experimenty prebiehali pri dobe tavenia 30 min, kde sledovanými parametrami boli rôzne teploty tavenia (480, 500, 550, 600, 650, 700 °C) hrubozrnnnej frakcie Zn popola, vid' Obr. 1. Z vykonaných analýz vyplýva, že výťažnosť vytaveného zinku so zvyšujúcou teplotou mierne vzrastá. Najnižšia výťažnosť vytaveného zinku sa dosahovala pri teplote 480 °C (68%) a najvyššia pri teplotách 500 a 550 °C (87-88%). Pri teplotách 600, 650, 700 °C výťažnosť vytaveného zinku mierne klesala (82-78%). Z rôznych dôvodov (ekonomických, atď.) a na základe vykonaných predchádzajúcich experimentov ďalšie experimenty prebiehali pri teplotách 480, 500, 550 °C pri dobách tavenia 60 a 90 min (Obr.3, Obr.4). Na základe týchto experimentov možno konštatovať, že vyššia doba tavenia nemá výrazný vplyv na výťažnosť vytaveného zinku. Pri dobách tavenia 60, 90 min. sa dosahovala výťažnosť vytaveného zinku 86- 89%, čo je podobné ako pri dobe tavenia 30 min.



Obr. 1 Vplyv teploty na výťažnosť vytaveného zinku pri dobe tavenia 30 min.



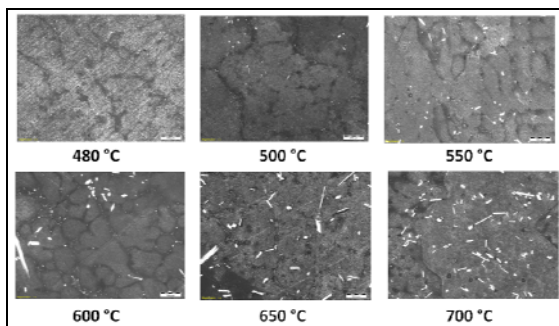
Obr. 3 Vplyv doby tavenia 90 min. pri rôznych teplotách



Obr. 2 Vplyv doby tavenia 60 min. pri rôznych teplotách

Z výsledkov možno konštatovať, že za najvhodnejšie podmienky z hľadiska kvantitatívnej analýzy sa javí teplota procesu 500 °C, s dobou tavenia 30 min., kde pri daných podmienkach sa dosahovala výťažnosť vytaveného Zn 87%.

V ďalšom sa vytavený zinok z jednotlivých postupov podrobil rôznym analýzám (AAS analýza, EDX analýza, metalografická analýza) s cieľom zistenia jeho zloženia. Na Obr. 4 sú zobrazené mikroštruktúry vytaveného zinku pri dobe tavenia 30 min., pri rôznych teplotách. Z danej analýzy vyplýva, že so zvyšujúcou sa teplotou rastie i množstvo vytvorených intermetalických fáz typu FeZn. Chemická analýza preukázala, že vytavený zinok (pri 30 min., 500 °C) obsahuje minimálne 98% Zn, obsah prvkov Fe, Pb, Cu bol stanovený pod 1%, obsah Cl⁻ nebol zistený. Vytavený zinok bol podrobený aj EDX analýze.



Obr. 4 Mikroštruktúry vytaveného zinku pri dobe tavenia 30 min.

ZÁVER

Práca sa zaoberala možnosťou pyrometalurgického spracovania hrubozrnej frakcie Zn popola na vyvinutom tepelno-mechanickom zariadení. Sledoval sa vplyv premenných procesu - teploty a doby na výťažnosť vytaveného zinku. Na základe vykonaných analýz možno konštatovať, že najvhodnejšie podmienky z hľadiska výťažnosti vytaveného zinku (88%) boli dosiahnuté pri teplote 500 °C a dobe tavenia 30 min.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla za podpory projektu VEGA 1/0235/12.

LITERATÚRA

- [1] MASS P., PEISSKER P.: Handbook of Hot-dip Galvanization. Wiley-VCH, Weinheim, 2011, p. 91- 122. ISBN-13: 978-3-527-32324-1.
- [2] BARAKT, M.A.: Pyrometallurgical processing of zinc ash and flue dust. In Acta Metallurgica Slovaca, 9, 2003, s. 259-269.
- [3] MURDER, A.R.: The Metallurgy of zinc-coated steel. In: Progrss in Materials Science 45, 2000, p. 191-271.
- [4] JHA M.K., et al: Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. In: Resources, Conservation and Recycling 33 (2001), p. 1-22.
- [5] DVOŘÁK, P., JANDOVIČ, J.: Zinc recovery from chloride-bearing galvanizing waste. In: Acta Metallurgica Slovaca, 12, 2006, s. 90-94.

VPLYV SPAĽOVANIA NA ZMENU FÁZOVÉHO ZLOŽENIA AKTÍVNEJ HMOTY Z POUŽITÝCH LÍTIOVÝCH AKUMULÁTOROV

THE EFFECT OF THERMAL TREATMENT ON PHASE CHANGE OF ACTIVE MATERIAL FROM SPENT PORTABLE LITHIUM ACCUMULATORS

*Martina Petrániková, Andrea Miškufová,
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta,
Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov*

ABSTRACT

The aim of this paper was to study phase changes after thermal treatment of black mass obtained from spent portable lithium accumulators. The sample was treated by incineration at 300, 500, 700 and 900°C. The phase changes of active material after incineration were thermodynamically evaluated and observed by X-ray diffraction phase analysis.

ÚVOD

Lítiové akumulátory (LiA) sú zdrojom energie pre väčšinu prenosných zariadení využívaných širokou verejnosťou. LiA sú zložené z katódy, ktorá obsahuje ako aktívnu zložku zlúčeniny typu LiCoO_2 , LiNiO_2 alebo LiMn_2O_4 nanesené na hliníkovej fólii. Anóda je tvorená medenou fóliou pokrytou uhlíkom alebo grafitom. Obe elektródy oddeľuje polymérny separátor zmáčaný tekutým elektrolytom. Ako elektrolyt sa používajú organické rozpúšťadla (dimetyl karbonát, dietyl karbonát, atď.), v ktorých sú rozpustené lítiové soli (LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 a iné). LiA obsahujú aj rôzne aditíva (AlPO_4 , SiO_2) na zlepšenie vlastností a spojivá [1]. V laboratórnom výskume zameranom na získavanie kovov z použitých LiA bolo na odstránenie organických látok a uhlíka použité spaľovanie [2-4]. Vo väčšine prác však nebol skúmaný vplyv spaľovania na zmenu fázového zloženia tohto druhu odpadu. Fázové zmeny všetkých zložiek LiA môžu mať výrazný vplyv na ďalšie procesy získavania kovov. Táto práca sa zameriava na štúdium zmeny fázového zloženia aktívnej hmoty z použitých LiA po spaľovaní.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Použitý materiál

Pre experimenty sa použila vzorka použitých Li-akumulátorov. Vzorka lítiových akumulátorov sa bez demontáže podrivila na drviči ŠK 600. Po drvení sa odsitovala frakcia nad 1mm. Pre experimenty sa použila len podsitná frakcia vzorky, ktorá obsahovala prevažnú časť aktívnej zmesi.

Podmienky spaľovania

Spaľovanie sa uskutočnilo v laboratórnej rúrovej peci pri teplote 300, 500, 700 a 900°C. Prívod vzduchu bol zabezpečovaný kompresorom. Doba procesu bola 60 minút. Navážka vzorky bola 5g. Každý experiment sa zopakoval trikrát.

Vstupný materiál a pevné produkty spaľovania sa analyzovali röntgenovou difrakčnou fázovou (RTG) analýzou na zariadení PANalytical X'Pert PRO MRD. Chemické zloženie vstupnej vzorky a vzoriek po spaľovaní sa stanovovalo metódou AAS na zariadení Varian AA-20+. Obsah uhlíka sa stanovil plynomernou metódou.

CHARAKTERISTIKA POUŽITÉHO MATERIÁLU

Chemické zloženie vstupného materiálu

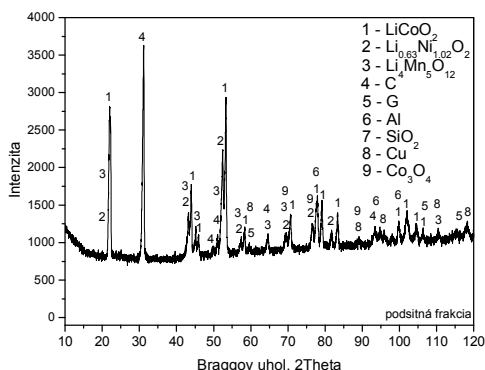
V nasledujúcej tabuľke je uvedené chemické zloženie vstupnej vzorky.

Tabuľka 1: Chemické zloženie vstupnej vzorky

Prvok	Co	Li	Cu	Al	Ni	Fe	Mn
Obsah [%]	24.9	3.4	3.47	1.96	3.62	0.25	4.83
Prvok	C	As	Zn	Pb	Cr	Si	zv.
Obsah [%]	43.2	0	0.07	0.05	0.013	0.215	14.02

Fázové zloženie vstupného materiálu

RTG analýzou sa stanovili fázy LiCoO_2 , $\text{Li}_{0.63}\text{Ni}_{1.02}\text{O}_2$, $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, uhlík, grafit, Al, SiO_2 , Cu a Co_3O_4 .



Obrázok 1: Difraktogram vstupnej vzorky.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Termodynamické štúdium procesu spaľovania

Z doterajších poznatkov je možné predpokladať, že sa LiCoO_2 bude rozkladať v závislosti na teplote nasledujúcim spôsobom: $\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}$, pričom produktom rozkladu by mal byť aj Li_2O a uvoľňovať by sa mal kyslík. Vzorka obsahuje značné množstvo uhlíka a preto je možné predpokladať jeho reakciu s kyslíkom a prítomnými oxidmi. V tab.2 sú popísané predpokladané reakcie a v tab. 3 sú uvedené hodnoty voľnej Gibbsovej energie pre dané reakcie.

Tabuľka 2: Pravdepodobné reakcie v procese spaľovania aktívnej hmoty

$3\text{LiCoO}_2 + 3\text{C} + 2.75\text{O}_2(\text{g}) = \text{Co}_3\text{O}_4 + 1.5\text{Li}_2\text{O} + 3\text{CO}_2(\text{g})$	(1)
$2\text{LiCoO}_2 + 2\text{C} + 1.5\text{O}_2(\text{g}) = \text{Li}_2\text{O} + 2\text{CoO} + 2\text{CO}_2(\text{g})$	(2)
$2\text{Co}_3\text{O}_4 + 2\text{C} + \text{O}_2(\text{g}) = 6\text{CoO} + 2\text{CO}_2(\text{g})$	(3)
$2\text{CoO} + 2\text{C} + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{Co} + 2\text{CO}_2(\text{g})$	(4)
$\text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{Li}_2\text{CO}_3$	(5)

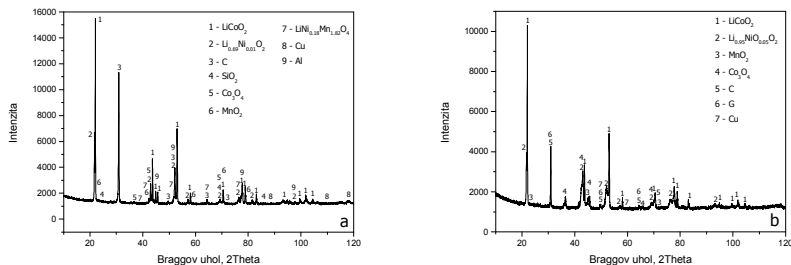
Tabuľka 3: Hodnoty voľnej Gibbsovej energie pre reakcie (1-5)

Teplota [°C]	ΔG° [kJ]				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
300	-3058.474	-1967.100	-574.536	-403.073	-132.951
500	-3072.314	-1999.176	-643.917	-432.299	-103.356
700	-3088.051	-2032.481	-712.976	-460.854	-75.615
900	-3109.004	-2068.704	-780.184	-489.044	-57.679

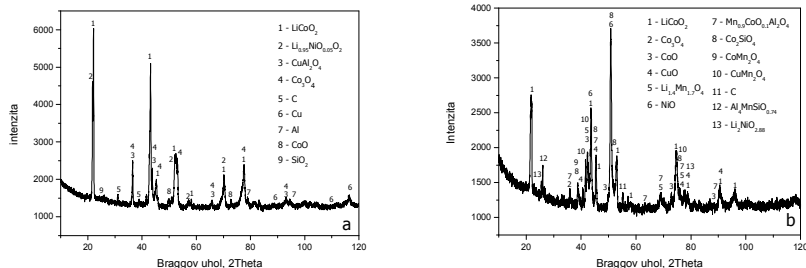
Z vypočítaných hodnôt voľnej Gibbsovej energie pomocou HSC Chemistry 5.1 vyplýva, že z termodynamického hľadiska môžu všetky reakcie prebiehať v smere tvorby produktov.

Štúdium fázového zloženia vzoriek po spaľovaní

Na nasledujúcich obrázkoch sú uvedené difraktogramy vzoriek po spaľovaní pri 300, 500, 700 a 900°C.



Obrázok 2: Difraktogramy vzoriek po spaľovaní pri a, 300°C a b, 500°C.



Obrázok 3: Difraktogramy vzoriek po spaľovaní pri a, 700°C a b, 900°C.

Po spaľovaní pri 300°C sa vo vzorke identifikovali fázy aktívneho materiálu, Co_3O_4 , uhlíka, SiO_2 , Cu a Al. V porovnaní so vstupnou analýzou sa vo vzorke nachádza fáza MnO_2 . Táto fáza mohla vzniknúť pri čiastočnom rozklade aktívnych materiálov. Aktívny materiál LiCoO_2 sa identifikoval aj vo vzorke po spaľovaní pri 500°C. Vo vzorke sa tak isto identifikovali fázy Co_3O_4 , MnO_2 a NiO_2 , ktoré sú produktom rozkladu aktívnych materiálov. Z difraktogramu je zrejmé, že aktívny materiál LiCoO_2 sa aj pri teplote 500°C rozkladá len čiastočne. Difraktogram vzorky po spaľovaní pri 700°C preukázal, že vo vzorke sa stále nachádza LiCoO_2 , Cu a Al. Tak isto sa potvrdili fázy SiO_2 , Co_3O_4 a zvyškový uhlík. V porovnaní so vzorkou pri 500°C sa v tejto vzorke nachádza fáza CuAl_2O_4 a CoO. Fáza CuAl_2O_4 so spinelovou štruktúrou mohla vzniknúť vzájomnou reakciou Cu a Al za pôsobenia kyslíka. Prítomnosť CoO môže naznačovať, že v procese nastal rozklad časti Co_3O_4 na CoO. Z difraktogramu vzorky po spaľovaní pri 900°C je zrejmé, že aj pri tejto teplote sa vo vzorke nachádza LiCoO_2 dokonca aj zvyškový uhlík. V porovnaní s predchádzajúcimi fázami však vzorka obsahuje rôzne nové fázy so spinelovou štruktúrou, ktoré vznikli reakciou jednotlivých fáz. Prítomnosť CoO a NiO môže naznačovať, že pri teplote 900°C v procese došlo k rozkladu vyšších oxidov. Pri tejto teplote došlo aj k oxidácii Cu na CuO.

ZÁVER

Z fázovej analýzy vyplýva, že aktívny materiál LiCoO_2 je do značnej miery stabilný a bol identifikovaný aj vo vzorke po spaľovaní pri 900°C. Tak isto sa zistilo, že došlo k jeho čiastočnému rozkladu na Co_3O_4 a CoO. CoO bolo identifikované len vo vzorkách po spaľovaní pri 700 a 900°C. Difraktogram vzorky po spaľovaní pri 900°C potvrdil prítomnosť zvyškového uhlíka. Tak isto sa pri tejto teplote vytvorili fázy so spinelovou štruktúrou. Všetky fázové zmeny, ktoré vo na stali po spaľovaní môžu mať vplyv na ďalšie spracovanie tohto druhu odpadu.

LITERATÚRA:

- [1] VASSURA a kol. Chemical characterisation of spent rechargeable batteries, In: Waste Management 29 (2009) 2332–2335
- [2] SHIN a kol.: Development of metals recovery process from Li-ion battery waste, In: Hydrometallurgy 79, 2005, 172–181.
- [3] KIM a kol.: Recovery of LiCoO_2 from waste lithium ion batteries using mineralogical processing technology, In: Processing Technology, Resources processing 51, No.1, 2003, 3–7.
- [4] PAULINO a kol.: Recovery of valuable elements from spent Li-batteries, In: Journal of Hazardous Materials 150 (2008) 843–849.

POĎAKOVANIE:

Táto práca sa vykonala v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0123/11 a za jeho finančnej podpory, ako aj pri riešení projektu Centra excelentnosti v rámci operačného programu Výskum a vývoj, číslo ITMS 26220120017. Táto práca bola realizovaná s finančnou podporou projektu APVV-20-013405.

HYDROMETALURGICKÉ SPRACOVANIE SALMIAKOVÉHO STERU VZNIKAJÚCEHO V PROCESSE ŽIAROVÉHO ZINKOVANIA

HYDROMETALLURGICAL PROCESSING FLUX SKIMMING ORIGINATED DURING HOT-DIP GALVANIZING PROCESS

Jana Pirošková

*Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta,
Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov*

ABSTRACT

Flux skimming as the specific waste forms on the surface of molten zinc in a separate section of kettle during the wet batch hot-dip galvanizing. After the certain hot dip galvanizing time flux becomes less effective and loses its function. It is hazardous waste containing a significant amount of zinc. This work deals with the hydrometallurgical processing of flux skimming. Flux skimming sample containing 36.9% of Zn was supplied by the Slovak company. Flux skimming was hydrometallurgically processed by leaching in the distilled water in which the ratio of L:S (4:1, 6:1, 8:1, 10:1, 12:1) and the influence of temperature on zinc extractions at different temperatures, 20°C, 40°C, 60°C, 80°C, were investigated.

Based on the results it is obvious that Zn leaching proceeds fast in hot water (60°C) and the highest efficiency of Zn leaching was reached in the first 5 to 10 minutes.

ÚVOD

Žiarové zinkovanie predstavuje moderný trend v oblasti povrchovej úpravy oceľových výrobkov. Výhodou tejto technológie je predovšetkým dlhá životnosť, dobrá odolnosť voči mechanickým vplyvom, vytvorenie rovnomerného a kvalitného povlaku [1][2]. Žiarové zinkovanie ponorom možno rozdeliť podľa technológie na kontinuálne a kusové zinkovanie. Špeciálnou operáciou je nanášanie tavidla, ktorého úlohou je dočistiť povrch ocelí. Rôzny spôsob nanášania tavidla rozdeľuje technológiu žiarového zinkovania na suché a mokré žiarové zinkovanie [3].

V procese zinkovania dochádza k tvorbe vedľajších produktov – odpadov, ktoré sú v kvapalnej, tuhej a plynnej forme. Medzi kvapalné odpady patria oplachové vody z predbežnej úpravy. Plynne odpady obsahujú prachové častice, ktoré sú odsávané počas zinkovania a zachytávané na filtroch. Ďalšiu skupinu tvoria tuhé odpady, ktoré obsahujú značné množstvo zinku. Ide najmä o stery, ktoré sa zhromažďujú na dne zinkovej vane (spodný ster) a na povrchu roztaveného zinku (zinkový popol, vrchný ster a salmiakový ster).

Práca sa ďalej zameriava na charakterizáciu a hydrometalurgické spracovanie salmiakového steru vznikajúceho v procese mokrého kusového žiarového zinkovania.

SALMIAKOVÝ STER

Ide o špecifický odpad, ktorý vzniká len pri mokrom kusovom žiarovom zinkovaní.

Pri tejto technológii zinkovania oceľové súčiastky vstupujú do taveniny zinku ešte mokré cez vrstvu tavidla, ktoré voľne pláva na hladine roztaveného zinku. Úlohou tavidla je dočistiť povrch súčiastky a zároveň redukuje rozstreknutie roztaveného zinku do okolia [4][5].

Tavidlo je tvorené z väčšej časti NH_4Cl alebo chloridom zinočnato amónnym. Pre zvýšenie obsahu Al sa niekedy pridáva Na_3AlF_6 [6]. Podľa zdroja [7] tavidlo môže byť pripravené zmiešaním zinkového popola (ZnO), salmiakového prášku (NH_4Cl) s určitým prídavkom glycerínu.

Podľa „*Kunhalmi*„[8] salmiakový ster je tvorený oxidmi, sulfidmi, chloridom amónnym a pod. Okrem pôvodných solí: NH_4Cl , ZnCl_2 , $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$ obsahuje aj 18 – 22 % kovového zinku, 30 – 35 % ZnO aj iné nečistoty ako Fe_2O_3 . Zdroj [8] uvádza, že zloženie salmiakového steru je nasledovné: 48,1 % ZnCl_2 ; 27,4 % ZnO ; 5,6 % kovového zinku; 3,1 % chloridov hliníka a ďalšie chloridy, oxidy Fe, Cd a Al.

Po určitom čase zinkovania tavidlo stráca svoju aktivitu, funkciu a stáva sa menej efektívnym. Ster sa odstraňuje z povrchu taveniny v určitých pravidelných intervaloch, pričom jeho odstraňovanie musí byť dôsledné, aby sa minimalizovalo množstvo zinku zachyteného sterom [9].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

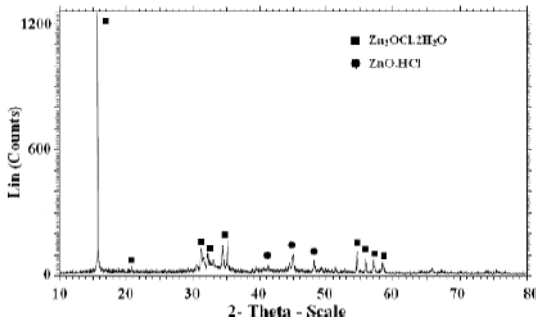
Materiál

Pre experimentálne účely bola dodaná vzorka salmiakového steru spoločnosťou Kovotvar Kúty, v.d. Nakoľko dodaná vzorka steru mala nepravidelný tvar a heterogénne zloženie bolo potrebné vzorku upraviť – zhomogenitovať. Úprava spočívala v sušení, drvení a mletí. Nasledovala kvartácia z dôvodu získania reprezentatívnej vzorky. S cieľom kvantitatívneho stanovenia prvkov vzorka bola podrobená AAS analýze. Získané hodnoty sú uvedené v **tab.1**.

Tab.1 Chemické zloženie salmiakového steru

Prvok	Zn	Cl	Fe
Obsah [%]	36,9	30,14	0,68

Následne bola realizovaná kvalitatívna RTG difrakčná analýza reprezentatívnej vzorky **obr.1**, pričom boli zistené fázy zinku: $\text{Zn}_2\text{OCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a $\text{ZnO} \cdot \text{HCl}$.



Obr. 1 Fázová rtg. difrakčná analýza salmiakového steru

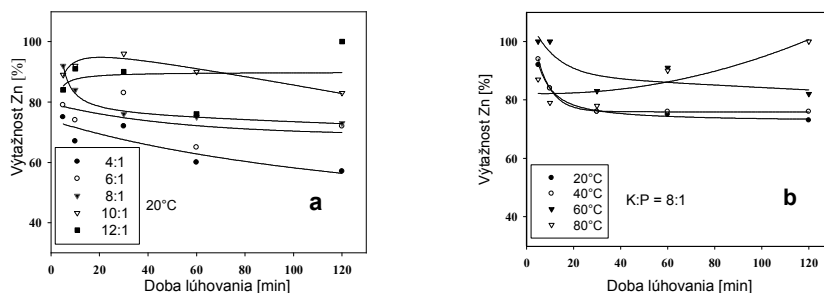
Podmienky experimentu

Na laboratórne experimenty bola použitá lúhovacia aparátúra pozostávajúca z vodného termostatu TB 150 a elektrického miešadla ER 10 vsunutého do sklenej kadičky s rmutom.

Experimenty prebiehali pri teplotách 20°C, 40°C, 60°C a 80°C v prostredí destilovanej vody a maximálnej dobe lúhovania 120 min. Sledoval sa rôzny pomer K:P t.j. 4:1, 6:1, 8:1, 10:1 a 12:1. V časových intervaloch 5, 10, 30, 60 a 120 min. boli odoberané kvapalné vzorky o objeme 10 ml za účelom stanovenia zinku metódou AAS.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na **obr. 2a** sú zobrazené kinetické krivky výťažnosti zinku v prostredí destilovanej vody a 20°C. Za účelom stanovenia optimálneho pomeru K:P v prostredí destilovanej vody boli sledované nasledujúce pomery 4:1, 6:1, 8:1, 10:1 a 12:1. Na základe získaných výsledkov zinku bol zvolený optimálny pomer pre nasledujúce experimenty K:P = 8:1, kde už po piatich minútach lúhovania bola dosiahnutá 92% výťažnosť zinku.



Obr. 2 a – b Výťažnosť Zn pri rôznych pomeroch K:P a teplotách

Na **obr. 2b** sú zobrazené kinetické krivky výťažnosti zinku v prostredí destilovanej vody a pri teplotách 20°C, 40°C, 60°C a 80°C. Počas týchto experimentov bol použitý konštantný pomer K:P = 8:1. Cieľom experimentov bolo sledovanie vplyvu teploty na výťažnosť zinku a súčasne stanovenie optimálnej teploty z maximálnou výťažnosťou zinku do roztoku počas prvých piatich minútach lúhovania.

Najvyššia výťažnosť zinku približne 100% bola dosiahnutá pri 60°C v priebehu 5 – 10 minútach lúhovania.

ZÁVER

Z vykonaných experimentov možno konštatovať, že vysoké výťažnosti zinku možno dosiahnuť aj v prostredí destilovanej vody a pri pomerne nízkych teplotách. Najvyššia dosiahnutá výťažnosť zinku 92% bola dosiahnutá pri pomere K:P = 8:1 pri 20°C už po piatich minútach lúhovania. Nasledovalo lúhovanie steru pri konštantnom pomere K:P=8:1 a teplotách 20°C, 40°C, 60°C a 80°C. Takmer 100%-tná výťažnosť zinku bola dosiahnutá pri 60°C počas piatich až desiatich minútach lúhovania.

POĎAKOVENIE

Táto práca vznikla v rámci riešenia projektov Slovenskej národnej grantovej agentúry VEGA č.1/0235/12.

LITERATÚRA

- [1] Tprčevská J. a kol.: Spracovanie odpadov zo zinkovní. In: Moderné trendy v spracovaní druhotných zdrojov neželezných kovov. 2008, s.100-103, ISBN 978-80-8073-966-9
- [2] Havráňková Z.: Žárové zinkování ponorem – základní informace pro uživatele. In: Konstrukce, č.3, 2005, [10.12.2010] <http://www.konstrukce.cz/clanek/zarove-zinkovanie-ponorem-zakladni-informace-pro-uzivatele/>
- [3] Křištofová D.: Recyklace neželezných kovů. Ostrava 2003, ISBN 80-248-0485-9
- [4] Marder A.R.: The metallurgy of zink – coated steel. In: Progres in Materials Science, Vol.45,2000, p. 191-271
- [5] ZACLON Incorporated. Galvanizing wet. [08.11.2010]. http://www.zaclon.com/pdf/zaclon_galvanizing_handbook.pdf
- [6] Sjoukes F.: Chemical reactions in fluxes for hot dip galvaniznig,1990, str. 12-13
- [7] Kunhalmi G.: Hutníctvo druhotných neželezných kovov., Edičné stredisko VŠT v Košiciach, 1.vyd.,1984, str.136, 85-632-84
- [8] JHA, Kumar M.K. – Singh, V.R.J.: Review of hydrometallurgical recovery of zink from industrial wastes. In: Resources, conservation and recycling, Vol.33, 2001, p. 1-22
- [9] Protikoroční ochrana žárovým zinkovaním. [05.11.2010] <http://www.zinkovna.cz/zaroveZinkovani.htm>

VYUŽITIE DENDROMASY V AGLOMERAČNOM PROCESE

UTILIZATION OF WOODY BIOMASS IN SINTERING PROCESS

Zuzana Bandošová, Mária Butkovská

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra metalurgie železa a zlievarenstva, Park Komenského 1, 04200 Košice, Slovenská republika

ABSTRACT

Biomass has a very good availability and possibilities for utilization in sintering process. From the energetic, economical and agronomical point of view, biomass represents prospective alternative of energy resource. The Effectiveness of this alternative fuel lies in the fact of its relatively quick regeneration. It seems that the wood biomass is best option for utilization from all kinds of biomass, because the wood biomass is in the world more common than phytomass.

ÚVOD

Hľadanie alternatívnych obnoviteľných zdrojov energie má zásadný význam pre viacero krajín. Dôvody hľadania nových obnoviteľných zdrojov energie pre našu krajinu sú nedostatky energetických zdrojov nerastného pôvodu. Využívanie biomasy na Slovensku ako náhrady fosílnych palív je ekonomicky veľmi výhodne, pretože ju nedovážame ale pestujeme. Medzi najviac využívané alternatívne palivá sa zaraďuje biomasa, ktorá sa rozdeľuje na dendromasu a fytomasu.

DENDROMASA

Dendromasa používaná na výrobu energie a tepla je novým odvetvím drevospracujúceho priemyslu na Slovensku. Podiel využívania dendromasy ako obnoviteľného alternatívneho zdroja energie je z celkovej spotreby energetických zdrojov cca 2%. Slovensko je krajina, ktorá disponuje vhodným podnebíom na pestovanie biomasy a preto má veľké zásoby rýchlorastúcich drevín a bylín. V podmienkach našej krajiny sa dendromasa javí ako potenciálne najvýznamnejší obnoviteľný zdroj energie, pretože môže nahradiť až 9% spotreby primárnych energetických zdrojov. [1] Biomasa sa podľa zdroja jej vzniku delí na [2]:

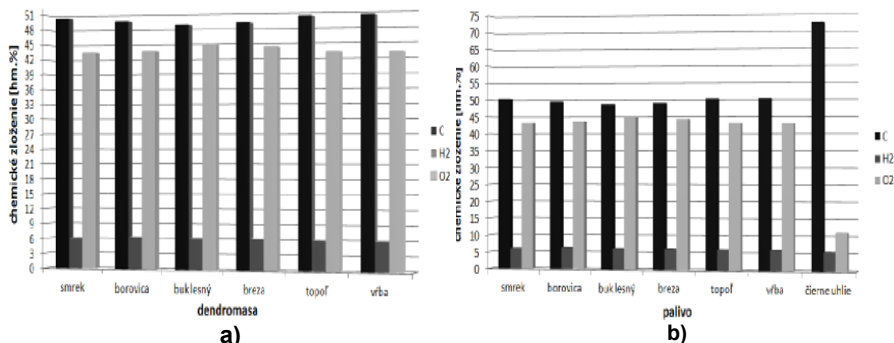
- lesnú - dendromasa
- poľnohospodársku - fytomasa
- biologicky rozložiteľné a priemyselné odpady

Spracovanie dendromasy sa už v minulosti skúmalo vo viacerých výskumoch, ktoré sa zaoberali jej splyňovaním. Veľmi malá pozornosť sa upriamovala na iné spôsoby spracovania dendromasy ako napr.: jej využitie v aglomeračnom procese ako alternatívne palivo pre čiastočnú náhradu prachového koksu.

Predpoklady využitia spomínanej dendromasy v aglomeračnom procese sú závislé hlavne na chemických a fyzikálnych vlastnostiach. Chemické vlastnosti dendromasy sú pre výrobné technológie veľmi dôležité. V určovaní týchto vlastností sa

upriamuje pozornosť na dôležité a škodlivé chemické prvky, ktoré vplývajú na plynulosť chodu výrobných procesov. Medzi dôležité chemické prvky (obr. 1a a 1b) zaraďujeme uhlík, kyslík a vodík.

Uhlík je najdôležitejší prvok, pretože sa podieľa na každej chemickej reakcii, pri ktorej vzniká tepelná energia. Vodík vytvára veľmi silné vodíkové väzby s atómami kyslíka, preto je kyslík nežiaducou zložkou paliva, aj keď patrí medzi dôležité prvky. Kyslík neviaže len vodík ale aj uhlík, pričom dochádza ku vzniku vody, oxidov a hydroxidov. [2,3]



Obr. 1 : a) Obsah dôležitých prvkov vo viacerých typoch dendromasy; b) Porovnanie obsahov dôležitých prvkov vo viacerých typoch dendromasy s obsahom dôležitých prvkov v čiernom uhli [2,4]

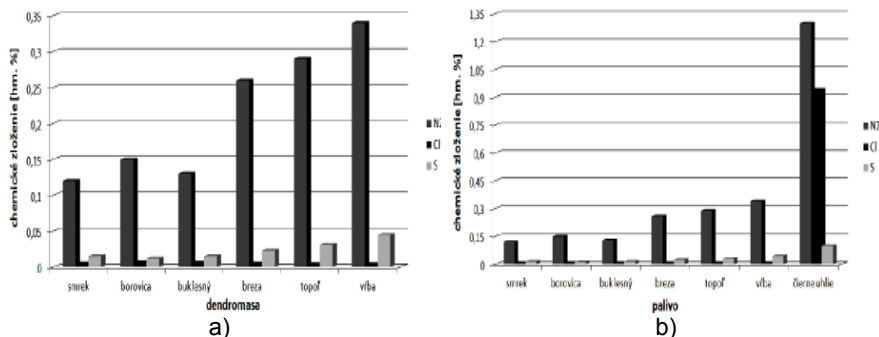
Na obr. 1a a 1b sú znázornené už popísané dôležité prvky vyskytujúce sa vo viacerých typoch dendromás v porovnaní s čiernym uhlím. Čierne uhlie má najvyšší obsah uhlíka a výrazne nízky obsah vodíka a kyslíka oproti dendromasám. K týmto chemickým vlastnostiam fosílnych palív z radu dendromás sa približujú najmä ihličnaté dreviny. Z listnatých drevín sa k týmto podmienkam chemického zloženia približuje vrbá a topoľ.

Každý materiál má aj nepriaznivé prvky, tzv. škodlivé prvky (obr. 2a a 2b), ktoré vo výrobných procesoch spôsobujú problémy. Škodlivé prvky - síra, dusík a chlór sa podieľajú na veľkej produkcii emisií. Ich zvýšený obsah v dendromase zvyšuje obsah škodlivých prvkov v spalinách. Špecifickými vlastnosťami sa vyznačuje každý jeden prvok, ktorý svojou prítomnosťou v dendromase ovplyvňuje jej využitie.

Zvýšený obsah dusíka v dendromase spôsobuje pri tepelnej úprave vznik oxidov dusíka, ktoré vo vyšších koncentráciách pôsobia toxicky. Dusík má vplyv aj na samotnú výhrevnosť paliva, pretože jeho prítomnosťou v palive sa znižuje prítomnosť ostatných prvkov. [4]

Chlór sa taktiež ako iné škodlivé prvky zúčastňuje na produkcii emisií. Z veľkej časti prechádza počas tepelného spracovania do plynnej fázy. Chlór je nežiaducim prvkom, pretože počas tepelného spracovania materiálov pri jeho zvýšenej koncentrácii dochádza k vzniku HCl a dioxínov. Koncentrácia chlóru v palive je ovplyvnená korodujúcim účinkom v spolupôsobení s alkalickými prvkami. Obsah chlóru v dendromasách je zvýšený, pretože na jej pestovanie sa využívajú rôzne draslíkové hnojivá, ktoré majú zvýšený obsah chlóru. [2]

Síra je reaktívny prvok, pretože reaguje so všetkými prvkami okrem vzácnych plynov, telúru, dusíka, zlata, jódu, irídia a platiny. Obsah síry v dendromasách je nízky a preto pri ich spracovaní dochádza k minimálnemu vzniku oxidov síry. Jej zvýšená koncentrácia spôsobuje zvýšenie teploty spalín a ich následnú kondenzáciu. [2]



Obr. 2 : a) Obsah škodlivých prvkov vo viacerých typoch dendromasy; b) Porovnanie obsahov škodlivých prvkov vo viacerých typoch dendromasy s čiernym uhlím [2,4]

Na obr.2a a 2b sú znázornené škodlivé prvky, ktoré sú obsiahnuté vo viacerých typoch dendromás a v čiernom uhlí, ktorých vplyv bol vysvetlený vyššie. Najvyšší obsah chlóru z vybraných dendromás obsahuje borovica, ale v porovnaní s čiernym uhlím je to zanedbateľný obsah. Obsah síry v dendromase je v porovnaní s čiernym uhlím v rapidne nízkych hodnotách, čo je pre výrobné technológie veľmi dobrý ukazovateľ. Nižší obsah síry vo vybraných dendromasách majú ihličnaté dreviny.

ZÁVER

Zo získaných teoretických poznatkov, vzniká predpoklad pre využitie dendromasy v aglomeračnom procese ako materiálu pre čiastočnú náhradu paliva. Z vyššie uvedených druhov dendromás sa pre následne laboratórne experimenty pozornosť upriamuje na dreviny mäkké ako je smrek a borovica a dreviny tvrdé ako dub a buk.

LITERATÚRA:

- [1] GREPPEL, Eduard – PALUŠ, Hubert – CHUDOVSKÝ, Dušan – ŠULEK, Rastislav: Zhodnotenie drevnej hmoty a marketingové riadenie. Zvolen 2009, s. ISBN 978-80-8093-094-3
- [2] JANDAČKA, Jozef - MALCHO, Milan - MIKULÍK, Marián: Biomasa ako zdroj energie – potenciál, druhy, bilancia a vlastnosti palív. Žilina, 2007, s. 19 – 30. ISBN 978-80-969161-3-9
- [3] MALAŤÁK, Ján – VACULÍK, Petr: Biomasa pro výrobu energie, ČZU Praha, 2008. ISBN 978-80-213-1810-6
- [4] www.biomasa-info.cz

ZÁVISLOSŤ FOSFÁTOVEJ KAPACITY EAF TROSKY OD OPTICKEJ BAZICITY A TEPLOTY

THE DEPENDENCE OF PHOSPHATE CAPACITY OF EAF SLAG ON THE OPTICAL BASICITY AND TEMPERATURE

Tomáš Borovský

Katedra metalurgie železa a zlievárenstva, Hutnícka Fakulta, Technická univerzita, Košice

ABSTRACT

The main goal of this study was to analyze the relationship between optical basicity, temperature and phosphate capacity. Another goal was to clear the influence of %MgO and %FeO_x on the dephosphorization since there are significant differences in opinions within theories. The statistical set of EAF plant data (52 campaigns) was treated and graphical relationships were constructed. It's evident from the results that phosphate capacity increases with rise in optical basicity and decline in temperature, %MgO and %FeO_x contents. The empiric model enabling the calculation of log C_P based on the knowledge of temperature and optical basicity was acquired.

ÚVOD

Zásaditá oxidačná troska predstavuje v technológii výroby ocele v elektrických obľukových peciach (ďalej skr. EAF) efektívny nástroj na dosiahnutie vysokej efektivity odfosforenia kovu. Je všeobecne známe, že je dôležité neprekročiť kritickú úroveň teploty, inak nasleduje refosforizácia [1,2,3]. Ďalej sa vie, že troska by mala mať vysokú bazicitu a dostatočný oxidačný potenciál. Literárne pramene však uvádzajú nejednotné, občas až protichodné názory týkajúce sa účinku jednotlivých oxidov trosky (okrem CaO) na hodnoty fosfátovej kapacity [4]. Najviac sa názory rozchádzajú v prípade vplyvu MgO a FeO_x [4,5,6,7]. Pojem fosfátovej kapacity vyjadruje množstvo P, ktoré je troska schopná pohltiť a takto v podstate eliminovať [8]. Logicky teda platí, že čím vyššia hodnota fosfátovej kapacity log C_p, tým lepšie. V posledných rokoch sa v oceliarskej praxi rozšírilo použitie parametra tzv. optickej bazicity Λ umožňujúcej posúdenie komplexného zloženia EAF trosky ako celku. Je možné ju vypočítať použitím Paulingovej elektronegativity, molekulových hmotností oxidov trosky a ich mólových zlomkov X_i, pričom na výpočet sa použil vzorec [3,9,10]:

$$\Lambda = \sum \Lambda_i^* X_i$$

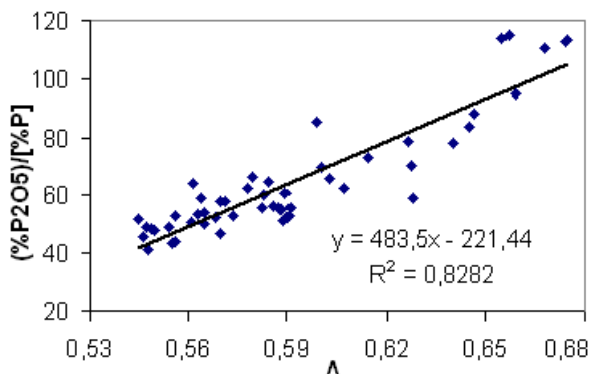
EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Štatisticky sa analyzoval súbor prevádzkových údajov z 52 kampaní EAF. Kvôli zmierneniu skresľujúcich faktorov boli použité priemerné údaje po kampaniach. Jedná sa o analýzy vzoriek trosky, kovu i údaje z meraní teploty. Vzorka kovu i trosky bola v danom EAF závode odobratá zhruba v rovnakom čase pri teplotách

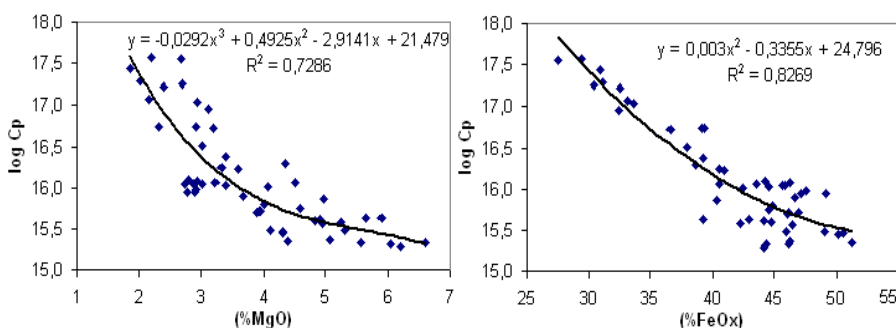
1540-1560°C (získovanie teploty termočlánkom po odbere vzoriek). Zo získaných spriemerovaných dát bola vypočítaná optická bazicita, fosfátová kapacita (na výpočet hodnôt $\log C_P$ boli použité vzorce zo štúdií [5] a [10]) a boli zhotovené funkčné závislosti objasňujúce vzťahy medzi odfosforením, optickou bazicitou, teplotou a obsahmi $\%FeO_x$ a $\%MgO$.

DISKUSIA

Na obr.1 je znázornený graf reprezentujúci závislosť prerozdelenia P ako funkcie optickej bazicity trosky Λ . Je patrné, že s ratom Λ rastie aj pomer $(\%P_2O_5)/[\%P]$, čo súhlasí s teóriou.



Obr.1 Prerozdelenie fosforu medzi trosku a kov ako funkcia Λ



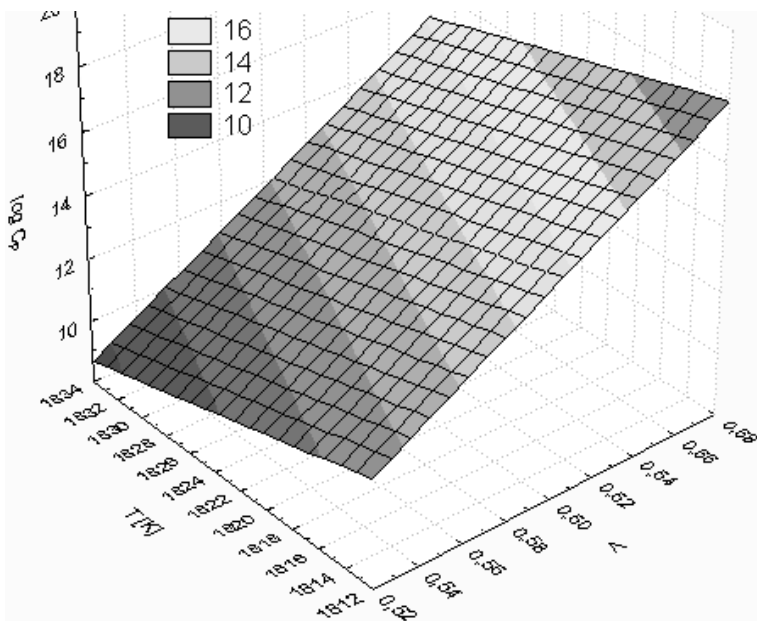
Obr. 2 Fosfátová kapacita ako funkcia obsahov $\%MgO$ a $\%FeO_x$ v troske

Pozorovaním funkčných závislostí na obr.2 možno dedukovať, že rastúce obsahy ako oxidu horečnatého tak aj oxidov železa znižujú hodnoty fosfátovej kapacity a teda zhoršujú odfosforenie.

Nakoniec, obr.3 ilustruje 3D závislosť fosfátovej kapacity EAF trosky ako funkcie dvoch premenných – optickej bazicity Λ a teploty T [K]. V zhode s teoretickými

poznatkami sa ukázalo, že odfosforenie sa zlepšuje s poklesom teploty a nárastom optickej bazicity. Bol získaný empirický vzťah:

$$\log C_P = 221,785 + 40,077 \cdot \Lambda - 0,128 \cdot T$$



Obr.3 Fosfátová kapacita $\log C_P$ ako funkcia teploty T a optickej bazicity Λ

ZÁVER

Fosfor u ocelí predstavuje veľmi negatívny prvok, preto pri výrobe ocele v EAF je nutné zabezpečiť podmienky umožňujúce odstránenie maxima tohto elementu. To sa učiňuje vytvorením zásaditej oxidačnej trosky s vysokou fosfátovou kapacitou. Táto musí mať vysoký obsah %CaO, nižší obsah %MgO, optimálny obsah %FeO_x (t.j. max. 32 hmot%) a platí, že optická bazicita by mala mať čo najvyššiu hodnotu a teplota čo možno najnižšiu aby nedochádzalo k refofosforizácii. Bol nájdený empirický vzťah umožňujúci vypočítanie fosfátovej kapacity na základe parametrov Λ a T . Pod skreslenie výsledkov sa mohli podpísať faktory ako zmeny v technológii, ručný odber vzoriek i meranie teploty, kontaminácia vzoriek, ľudský faktor a pod.

LITERATÚRA

- [1] FREMUNT, P.; ŠIMON, J.: Tavení oceli v elektických pecích, SNTL, Praha, 1984.
- [2] Carmeuse technical training, Steel plant training course, Section II: What is a slag? Basic steelmaking for electric arc furnaces, dostupné na internete:

<http://www.carmeusena.com/files/files/brochures/shopversionelectricfurnaceslagtrainingsection.pdf>

- [3] SWINNERTON, M.: The influence of slag evolution on BOF dephosphorisation, Thesis, University of Wollongong, New South Wales, Australia, 2005.
- [4] FRUEHAN, R.J., MANNING, Ch.P.: Behavior of phosphorus in DRI/HBI during electric furnace steelmaking, Final Report, AISI/DOE Technology roadmap program, AISI, Pittsburgh, 2001.
- [5] LI, G.; HAMANO, T.; TSUKIHASHI, F.: The effect of Na₂O and Al₂O₃ on dephosphorization of molten steel by high basicity MgO saturated CaO-FeOx-SiO₂ slag, ISIJ Int., Vol.45, No.1, pp.12-18, 2005.
- [6] MILLS, K.C., SU, Y., FOX, A.B., LI, Z., THACKRAY, R.P., TSAI, H.T.: A review of slag splashing, ISIJ Int., Vol. 45, No.5, pp.619-633, 2005.
- [7] SUIITO, H., INOUE, R., TAKADA, M.: Phosphorus distribution between liquid iron and MgO saturated slags of the system CaO-MgO-FeOx-SiO₂, Transactions ISIJ, Vol.21, 1981.
- [8] SUIITO, H. – INOUE, R.: Thermodynamic assessment of hot metal and steel dephosphorization with MnO-containing BOF slags, ISIJ Int., Vol.35, No.3, pp.258-265, 1995.
- [9] MORALES, A.T. – FRUEHAN, R.J.: Thermodynamics of MnO, FeO and phosphorus in steelmaking slags with high MnO contents, Metallurgical And Materials Transactions B, Vol.28B, 1996, p.1111-1118.
- [10] SOBANDI, A., KATAYAMA, H.G., MOMONO, T.: Activity of phosphorus oxide in CaO-MnO-SiO₂-PO_{2,5}-(MgO,FeO) slags, ISIJ Int., Vol.38, , No.8, p.781-788, 1998.

BIOMASA AKO NÁHRADNÉ PALIVO PRI VÝROBE AGLOMERÁTU

BIOMASS AS A SUBSTITUTIVE FUEL IN THE SINTER PRODUCTION

Mária Butkovská, Zuzana Bandošová

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra metalurgie železa a zlievarenstva, Park Komenského 1, 04200 Košice, Slovenská republika

ABSTRACT

Nowadays, the substitution of coke in sintering process is very actual issue. Decreasing of coke consumption in metallurgy processes shows to be an effective step mainly from economical and ecological point of view. Substitutive fuel in sintering process must fulfill the same requirements for the quality as coke breeze. The fuel quality in great role influences the quality of final sinter, which is an important part of blast furnace inputs.

ÚVOD

Prachový koks je dominantným palivom pri železorudnom spekaní aglomerátu. Získava sa z vysokopecného koksu jeho následnou úpravou, mletím na požadovanú zrornosť pod 3mm. Pri spaľovaní prachového koksu v procese spekania vzniká značné množstvo CO_2 a CO , preto sa v posledných rokoch stala veľmi aktuálnou otázka, náhrady koksu alternatívnymi palivami.

NÁHRADA KOKSU V PROCESSE SPEKANIA

Z hľadiska existujúcej legislatívy sa alternatívne tuhé paliva delia do skupín:

- rastlinná biomasa,
- živočíšna biomasa,
- komunálne odpady,
- priemyselné odpady.

Rastlinnú biomasu delíme na dendromasu a fytomasu.[1]

Na základe dostupných poznatkov môžeme rastlinnú biomasu považovať za najvhodnejšiu čiastočnú náhradu prachového koksu pri výrobe aglomerátu. Ide hlavne o biomasu ktorá je ľahko dostupná z miestnych zdrojov.

Biomasa je najčastejšie zložená zo zvyškového dreva (konáre, kôra, piliny, odrezky), zo zvyškov z poľnohospodárskej výroby (slama) a zámerne pestovaných rastlín a drevín (obilniny, olejiny, cukornaté rastliny a rýchlorastúce dreviny). Pre využitie biomasy v aglomeračnom procese je najvhodnejšie drevo - dendromasa.[2]

Štúdiom jednotlivých biomás, porovnaním ich hlavných charakteristických vlastností ako sú výhrevnosť, obsah popola, prchavej horľaviny a chemického zloženia sme za čiastočnú náhradu paliva v procese aglomerácie vybrali drevné biomasy (smrekové a bukové drevo) a drevené uhlie, ktoré sú na Slovensku najviac dostupným materiálom.

FYZIKÁLNE A CHEMICKÉ VLASTNOSTI BIOMASY

Použitie biomasy ako čiastočnej náhrady paliva pre aglomeračný proces je určené fyzikálno-chemickými vlastnosťami biomasy. Podobne ako u bežného paliva pre aglomeráciu (koku) sú aj u biomasy ukazovateľmi kvality obsah vody, obsah popola, obsah prchavej horľaviny, výhrevnosť paliva a chemické zloženie horľaviny paliva.

Chemický rozbor biomasy sa stanovuje v hmotnostných percentách základných chemických prvkov a to uhlíka, vodíka, kyslíka a škodlivých prvkov síry, chlóru, dusíka a alkálií draslík, sodík. Zložky paliva v tuhom stave vybraných drevín a čierneho uhlia sú spísané v tabuľke č.1

Tab.1 Zloženie paliva biomasy

Palivo	C	H ₂	O ₂	S	Cl
Smrekové drevo s kôrou	49,8	6,3	43,2	0,13	0,015
Bukové drevo s kôrou	47,9	6,2	45,2	0,22	0,015
Čierne uhlie	72,5	5,6	11,1	1,30	0,940

Pod výhrevnosťou rozumieme množstvo energie, ktoré vzniká oxidáciou jednotného množstva horľavých látok pri pôsobení zvýšenej teploty. Výhrevnosť paliva, ako ukazovateľ kvality biomasy je množstvo tepla, ktoré sa získa spálením jedného kg jej hodnoty. Na výhrevnosť dendromasy má významný vplyv vlhkosť. Vlhkosť paliva je hmotnostný obsah vody obsiahnutý v palive. Absolútna vlhkosť paliva je daná vzťahom:

$$Wa = \frac{m_w - m_0}{m_0} \cdot 100\%$$

Kde m_w je hmotnosť vlhkého paliva, a m_0 je hmotnosť sušiny paliva.[3]

Na stanovenie obsahu vody u tuhých biopalív sa využíva technická norma CEN/TS 14774-1, metóda sušenia v sušiarňi.

Zmenu výhrevnosti konkrétnych druhov dendromasy (smrek, buk, borovica, dub), pri 25% vlhkosti popisujeme v tabuľke č.2, spoločne s objemovou hmotnosťou, ktorá ovplyvňuje priebeh horenia dendromasy.

Tab. 2 Výhrevnosť dendromasy

	Objemová hmotnosť sušiny [kg/m ³]	Výhrevnosť Qi [MJ/kg]
Smrek	430	13,1
Buk	650	12,5
Borovica	510	13,6
Dub	630	13,2

Z drevnej biomasy vhodným náhradným palivom na základe výhrevnosti a konkrétnejšieho skúmania je smrek, ktorý má pri 10% vlhkosti vysokú výhrevnosť 16,5 MJ.kg⁻¹. Ďalším vhodným náhradným palivom po preskúmaní charakteristík sa javí bukové drevo. Výhrevnosť bukového dreva pri jeho 15% vlhkosti je 15 MJ.kg⁻¹. Problémom je veľmi rýchle a nerovnomerné horenie smrekového dreva, spôsobené menšou hustotou (350-540 kg.m⁻³) než napr. u buka (630kg.m⁻³).

Smrek svojou hustotou spôsobuje intenzívne horenie, ktoré má nepriaznivý vplyv na zdroj odovzdávania tepla. Preto doporučujeme ako čiastočný náhradný zdroj paliva pre aglomeráciu buk, ktorý má hustotu výrazne vyššiu ako smrekové drevo.

Popol je pevný zvyšok, ktorý vznikne pri dokonalom spálení alternatívneho paliva. Vznikne spálením minerálnych látok. Množstvo popola je závislé od zloženia biomasy.

Stanovenie obsahu popola pre tuhé biopalivá sa vykonáva podľa európskej normy EN 14775:2009. Táto norma popisuje metódu stanovenia obsahu popola vo všetkých tuhých biopalivách. Obsah popola sa stanoví výpočtom z hmotnosti úbytku po spálení vzorky na vzduchu pri riadenej teplote (550°C) a presne stanovených podmienkach (doba skúšky, hmotnosť vzorky a špecifikácia zariadení).

Z chemického hľadiska je popol v biomase tvorený zmesou oxidov prvkov CaO, K₂O, Fe₂O₃, MgO, SiO₂, Na₂O, Al₂O₃, P₂O₅. Množstvo popola je závislé od podmienok priebehu procesu spaľovania. Pre porovnanie hodnoty obsahu popola smreku, buku a čierneho uhlia sú uvedené v tabuľke č.3.[4]

Tab. 3 Obsah popola

	Obsah popola [kg.kg ⁻¹]	Teplota tavenia popola [°C]
Smrek	0,6	1426
Buk	0,5	-
Čierne uhlie	8,3	1250

Smrekové a bukové drevo obsahuje minimálny obsah popola, preto je z hľadiska tejto podmienky kvality vhodnou čiastočnou náhradou prachového koksu v procese spekania. Obsah popola čierneho uhlia je väčší.

Chemický rozbor prvkov v popole biomasy smrek, buk a čierne uhlie nájdeme v tabuľkách č. 4, č. 5, č. 6. [4]

Tab. 4 Chemický rozbor popola smrekového dreva [%_{hmot}]

P ₂ O ₅	3,53	CaO	8,5	MnO	3,780
Al ₂ O ₃	2,66	K ₂ O	9,24	Cl	0,49
Na ₂ O	0,56	Fe ₂ O ₃	1,53	Pb	0,023
SO ₃	2,15	MgO	6,68	Cd	0,001
SiO ₂	43,50	TiO ₂	0,18	Cu	0,038

Tab.5 Chemický rozbor popola bukového dreva [%_{hmot}]

P ₂ O ₅	-	CaO	7,92	MnO	0,45
Al ₂ O ₃	9,77	K ₂ O	6,20	Cl	0,428
Na ₂ O	1,38	Fe ₂ O ₃	9,98	Pb	0,02
SO ₃	0,12	MgO	2,34	Cd	0,0001
SiO ₂	56,3	TiO ₂	0,5	Cu	0,0

Tab.6 Chemický rozbor popola koksového čierneho uhlia [%_{hmot}]

SiO ₂	53,30	MgO	1,41
Al ₂ O ₃	30,52	Na ₂ O+K ₂ O	0,90
TiO ₂	0,54	P ₂ O ₅	0,94
Fe ₂ O ₃	7,28	SO ₃	2,33
CaO	2,50		

Popol smrekového a bukového dreva má podobnú zmes oxidov anorganických prvkov. Tieto dreviny majú vyššie množstvo oxidov CaO a MgO ako čierne uhlie. Zaujímavé je určenie bazicity smrekového a bukového dreva. Hodnota bazicity smrekového dreva po prepočítaní je 0,327 a bukového dreva je 0,155.

Porovnaním dendromasy s prachovým koksom je možné pozorovať u smrekového a bukového dreva nižší obsah síry, podstate nižší obsah popola. Dendromasa obsahuje malé množstvo, olova a kadmia, avšak nevýhodou je vyšší obsah chlóru v popole.

ZÁVER

Po zhodnotení viacerých hľadísk ako sú obsah popola, výhrevnosť, chemické zloženie popola, vrátane dostupnosti biomasy v blízkom okolí sme vybrali pre čiastočnú náhradu paliva do aglomeračného procesu smrekové a bukové drevo. Smrek a buk sú najpoužívanejším drevom a vzniká z nich najviac odpadu, takže sú na spracovanie veľmi ľahko dostupné.

LITERATÚRA

- [1] JANDAČKA, Jozef – MALCHO, Milan – MIKULÍK, Marián. Biomasa ako zdroj energie – potenciál, druhy, bilancia a vlastnosti palív. ISBN 978-80-969161-3-9, st. 19 - 30
- [2] ZANDIA, Mohammad – MARTINEZ-PACHECOB, Maria – A.T.FRAYA, Trevor: Biomass for iron ore sintering. Minerals Engineering, Volume 23, Issue 14, November 2010, s. 1139-1142
- [3] TRENCIANSKY, Marek – LIESKOVSKÝ, Martin – ORAVEC, Milan. Energetické zhodnotenie biomasy . ISBN 978-80-8093-050-9
- [4] biomasa-info.cz
- [5] FERNÁNDEZ-LLORENTE, M.J. – CARRASCO-GARCÍA, J.E: Comparing methods for predicting the sintering of biomass ash in combustion, Fuel, Volume 84, Issues 14-15, October 2005, Pages 1893-1895

VPLYV TECHNOLOGICKÝCH PARAMETROV TLAKOVÉHO LIATIA NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI ODLIATKOV

INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS DIE CASTING ON MECHANICAL PROPERTIES OF CASTINGS

Lubomír Eperješi, Daniel Fecko

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, KMŽaZ

ABSTRACT

High pressure die casting technology of cast making is influenced by many technological parameters such as speed of compression molding of metal, re-compression, metal temperature, chemical composition etc. Correct adjustment of these parameters is possible way of achieving of required mechanical properties and thus more effective production as well.

ÚVOD

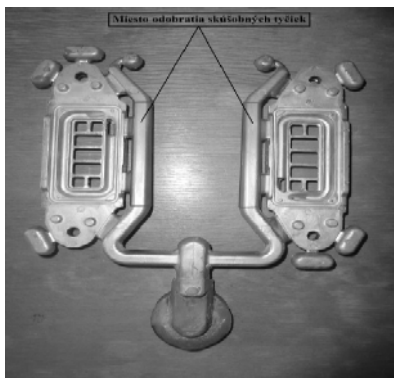
Zložité plnenie tlakovej lepacej formy je ovplyvnené faktormi ako sú konštrukcia odliatku, tepelná bilancia formy ako aj skutočným prúdením taveniny. Kvalitu tlakovo liatych odliatkov ovplyvňujú aj technologické faktory medzi ktoré patria [1]:

- rýchlosť tekutého kovu v záreze a v dutine formy
- tlak v plniacej komore
- konštrukcia vtokovej sústavy
- doba plnenia dutiny formy
- teplota odlievanej zliatiny
- teplota tlakovej lepacej formy.

Všetky tieto vyššie uvedené faktory sú vzájomne ovplyvňované a predstavujú komplex spoločných väzieb medzi charakterom zliatiny, dobou plnenia, konštrukciou formy a účinnosťou tlakového lepaceho stroja [2].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Experimentálna časť bola prevádzaná v tlakovej zlievarni MOPS PRESS s.r.o. Snina, kde na tlakovom lepacej stroji s označením CLH 400 boli odlievajú odliatky určené pre automobil Opel Insignia. Odliatok bol vyrobený zo zliatiny AlSi9Cu3 pri pomere 30% nový materiál a 70% vratný materiál, teplota liatia kovu bola 648 °C, teplota formy 180°C a priemer lisovacieho piestu bol 70 mm. Počet odliatkov vo forme 2ks pričom na obr.1 sú znázornené miesta pre odber skúšobných tyčiek na vyhodnocovanie mechanických skúšok.



Obr. 1 Rozmiestnenie odliatkov vo forme

Počas experimentu boli sledované a menené parametre (lisovacia rýchlosť a dotlak). Pri zmene technologických parametrov boli vyhodnocované mechanické vlastnosti, ako R_m a tvrdosť (HB).

- Lisovacia rýchlosť – 1,4; 2; 2,6; 3; 3,16 m/s
- Dotlak – 65; 55; 45 MPa.

Z vtokovej sústavy boli odobraté tyčky a podrobené skúške ťahu na stroji ZWICK-EXTENSOMETER 200 kN, a z odliatku boli odoberané vzorky na vyhodnocovanie mikroštruktúr. Vyhodnocovanie pórovitosti odliatku z mikroštruktúry bolo prevedené za pomoci grafického programu ImageJ.

Experimentálne stanovené hodnoty medze pevnosti R_m v závislosti od rýchlosti piestu v lisovacej komore pri max. dotlaku 65 Mpa sú stanovené v tab. 1, dotlaku 55MPa v tab. 2, pri min. dotlaku 45MPa v tab. 3; a graficky znázornené na obr. 2.

Tab. 1 Hodnoty medze pevnosti R_m v závislosti od lisovacej rýchlosti

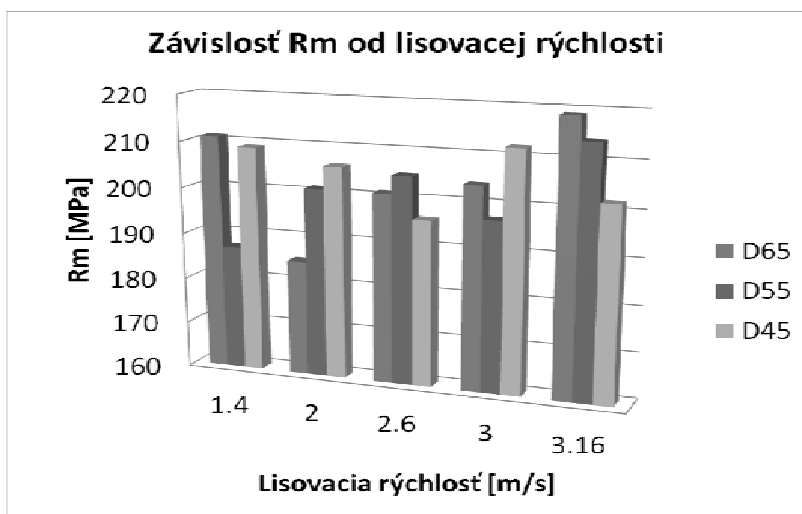
č.vzorky	Dotlak [MPa]	Lisovacia rýchlosť [m/s]	R_m [MPa]
5,2	65	1,4	211
4,2		2	185
3,2		2,6	201
2,2		3	204
1,2		3,16	219

Tab. 2 Hodnoty medze pevnosti R_m v závislosti od lisovacej rýchlosti

č.vzorky	Dotlak [MPa]	Lisovacia rýchlosť [m/s]	Rm [MPa]
5,1	55	1,4	187
4,1		2	201
3,1		2,6	205
2,3		3	197
1,1		3,16	214

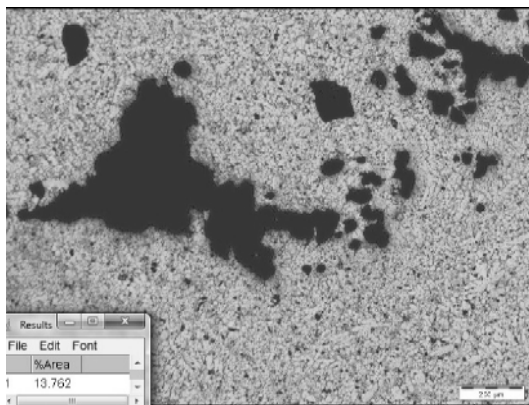
Tab. 3 Hodnoty medze pevnosti Rm v závislosti od lisovacej rýchlosti

č.vzorky	Dotlak [MPa]	Lisovacia rýchlosť [m/s]	Rm [MPa]
5,3	45	1,4	209
4,3		2	206
3,3		2,6	196
2,1		3	212
1,3		3,16	202



Obr. 2 Závislosť medze pevnosti na lisovacej rýchlosti pre jednotlivé dotlaky

Na obr.3 máme znázornené percento pórovitosti pri najnižšej Rm v sledovanej časti odliatku pri dotlaku 65 MPa a lisovacej rýchlosti 2 m/s.



Obr. 3 Vyhodnotenie pórovitosti v ImageJ

ZÁVER

Zo zatiaľ preverených experimentov sme dospeli k záveru že zmenou technologických faktorov môžeme ovplyvniť výslednú kvalitu a homogenitu odliatkov. Pri dotlaku 65 MPa a lisovacej rýchlosti 2m/s sme dosiahli najnižšiu Rm a to 185 MPa avšak pri tom istom dotlaku ale pri lisovacej rýchlosti 3,16 m/s sme dosiahli najvyššiu Rm a to 219MPa.

LITERATÚRA

- [1] ZELENOV, V. N.: - Vlijanie smazok na gazovij režim form pri litje pod davlenijem, Litejno je proizvodstvo, 1980, 4, 20 – 22
- [2] MALIK, J.; VASKOVÁ, I.; EPERJEŠI, L.:; Technologické faktory a kvalita tlakových odliatkov, Technológ, apríl 2010, ročník II., str. 145-150, ISSN 1337-8996

PRÍPRAVA ODLIATKOV A VSTUPNÝCH PARAMETROV POTREBNÝCH PRE SIMULÁCIU

PREPARATION OF CASTINGS AND INPUT PARAMETERS NEEDED FOR SIMULATION

Daniel Fecko, Ľubomír Eperješi

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra metalurgie železa a zlievarenstva, Park Komenského 14, 04001 Košice, Slovenská republika

ABSTRACT

Simulation programs play a great role in the pre-production stage of high quality and sound castings. 3D modelling of castings in CAD programs is nowadays a must have solution for every competitive foundry. Right and suitable assembly of castings, gating system and feeder system is very important part of every simulation of filling and solidification, which means that almost 75 % of the work must be carefully done in CAD program before executing the simulation.

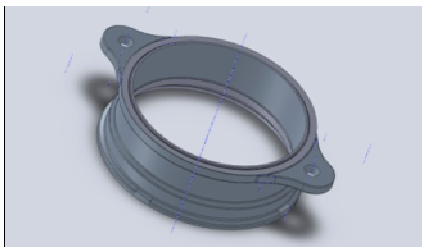
ÚVOD

Predvýrobná etapa je jednou z najdôležitejších etáp pri výrobe odliatkov. V tejto fáze je potrebné zvážiť, či daná zlievareň je schopná efektívne a ekonomicky vyrábať dané odliatky bez chýb. Pred nástupom simulačných programov sa v predvýrobnej etape používala metóda pokus - omyl, kde pre každý model vtokovej náliatkovej sústavy sa musela urobiť skúšobná séria odliatkov, museli byť vyhodnotené a ak sa ukázal nejaký problém, modelové zariadenie muselo byť nanovo prerobené. To samozrejme prináša časovú stratu z hľadiska zavedenia odliatkov do výroby a taktiež nemalé finančné straty. Tu prichádza na rad 3D modelovanie v CAD programoch s následným využitím zlievarenských simulačných programov na overenie bezproblémového plnenia a tuhnutia odliatkov vo forme.

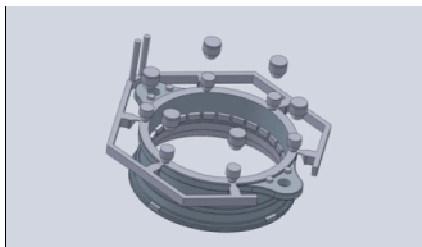
3D MODELOVANIE

V súčasnosti existuje na trhu viacero vyspelých CAD programov (Solidworks, Catia, AutoCAD, ProEngineer, IronCAD a mnoho ďalších). V jednom z týchto programov je nutné namodelovať presnú geometriu odliatku spolu s prídavkami na opracovanie ako aj technologickými prídavkami, obr. 1. Po namodelovaní odliatku prichádza na rad modelovanie geometrie vtokovej sústavy a návrh a modelovanie náliatkov, ktoré budú použité na modelovom zariadení. Ďalším krokom modelovania je spojenie jednotlivých prvkov do jednej zostavy, obr. 2. Podľa zložitosti odliatkov, vtokovej a náliatkovej sústavy môže fáza 3D modelovania trvať niekoľko hodín až pár dní. Presnosť namodelovanej geometrie zostavy sa prejaví vo vysokej presnosti výsledkov budúcej simulácie. Výstupný formát namodelovanej zostavy v 3D sa líši v závislosti od používaného simulačného programu (formát .step, .stl v programe

NovaFlow&Solid CV, formát .igs v programe ProCAST, formát .stl v programe MAGMASoft).



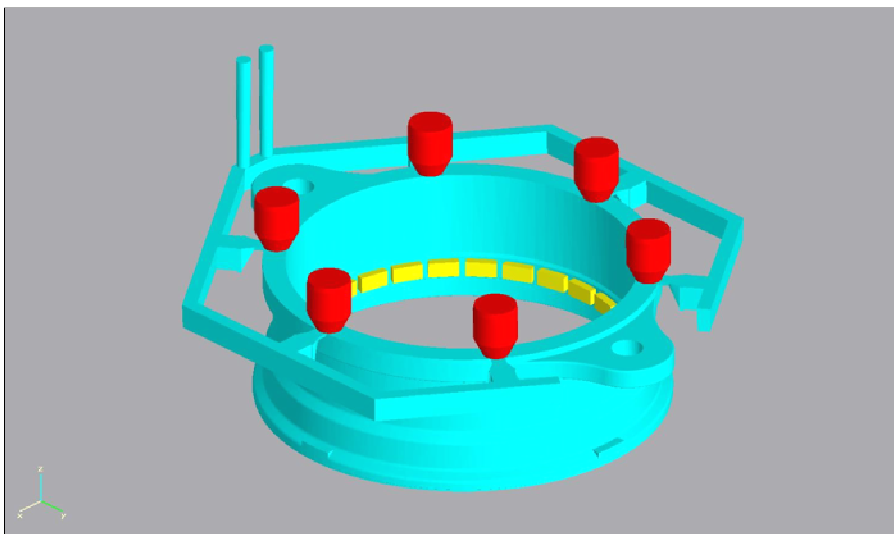
Obr. 1 3D model odliatku



Obr. 2 3D model zostavy - odliatok, vtoková sústava, náliatky, exotermické obklady náliatkov, chladítka

PRÍPRAVA VSTUPNÝCH PODMIENOK PRE SIMULÁCIU

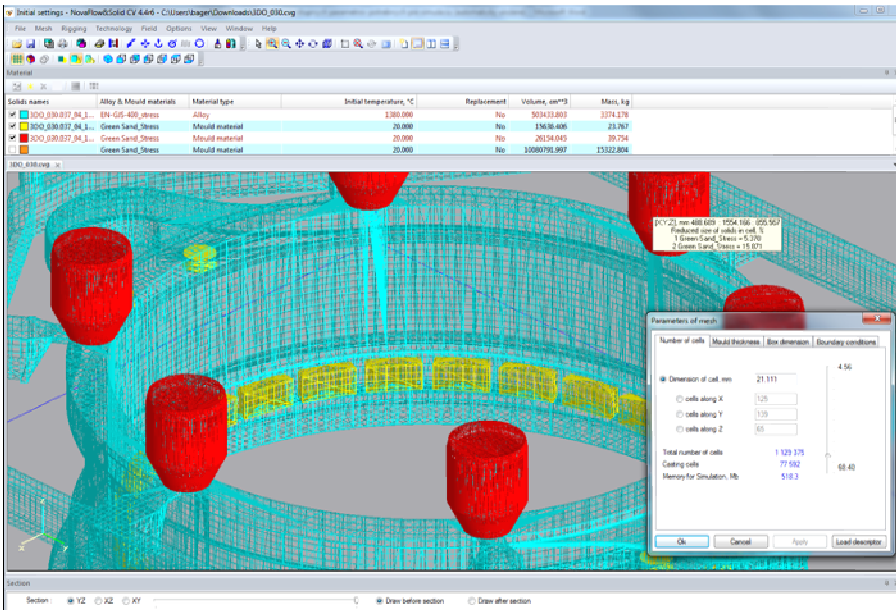
Po namodelovaní celej zostavy v 3D priestore a vyexportovaní danej zostavy v príslušnom formáte pre konkrétny simulačný program je potrebné 3D model celej zostavy (odliatok, vtoková sústava, náliatky, exotermické obklady náliatkov, chladítka) importovať do prvého / základného modulu simulačného programu, v tomto prípade modul 3D Import v programe NovaFlow&Solid CV. Po importe je nutné celú zostavu natočiť v smere zodpovedajúcemu plneniu, obr. 3.



Obr. 3 3D Import celej simulovanej zostavy

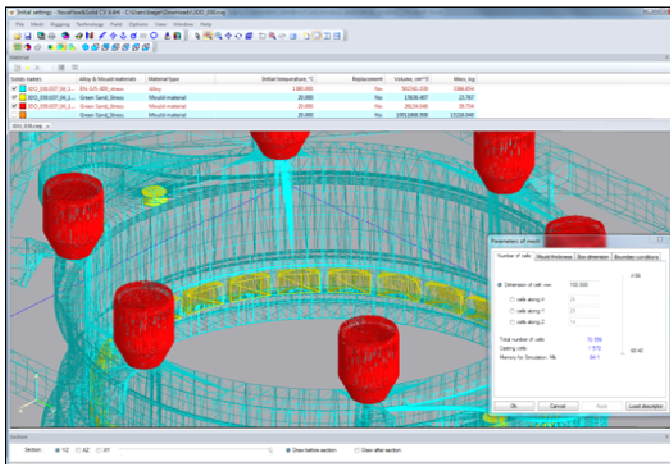
Nasleduje uloženie celej zostavy v natívnom formáte simulačného programu (v prípade NovaFlow&Solid CV je to formát .cvg). Formát .cvg je vlastný formát pre geometriu v programe NovaFlow&Solid CV a slúži na prekonvertovanie výstupného formátu z CAD programu, do formátu s ktorým vie konkrétny simulačný program bez problémov pracovať.

Ďalším, jedným z najdôležitejších, krokom k úspešnému spusteniu simulácie plnenia a tuhnutia je vytvorenie siete. Zostava musí byť rozdelená do diskretného počtu segmentových objemových prvkov pre následný výpočet prenosu tepla, prestupu tepla, tuhnutia a predikcie chýb. Vytvorenie siete môže byť vykonané pomocou zadanie celkového počtu buniek alebo pomocou zvolenia veľkosti jednotlivjej bunky. Platí, že čím menšia je bunka, tým je sieť pre výpočet jemnejšia. Takéto rozdelenie siete prináša presnejšie výsledky simulácie, no predlžuje sa čas potrebný na vykonanie kompletnej simulácie až na niekoľko hodín. V aktuálnej verzii (NovaFlow&Solid CV 4.4r6) je postačujúce pre vykonanie zodpovedajúcej simulácie aby najtenšia stena obsahovala minimálne jednu celú bunku a celkový počet buniek kovovej časti formy by sa mal pohybovať pri hranici 50000 buniek, obr. 4.



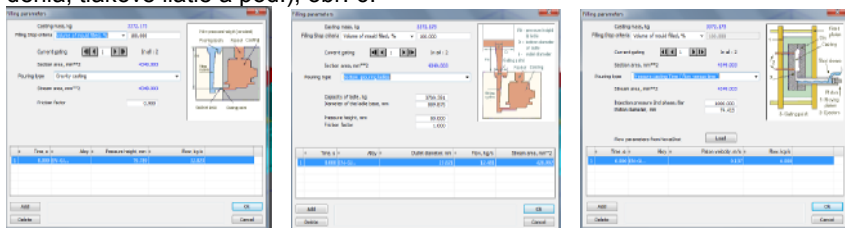
Obr. 4 Príklad dobre vytvorenej siete, veľkosť bunky 21 mm, počet buniek kovovej časti formy cca 77500.

Na obr. 5 je príklad nedostatočne vygenerovanej siete. Veľkosť bunky bola stanovená na 100 mm, čo približne zodpovedá podmienke aby sa v každej stene nachádzala aspoň jedna celá bunka, no celkový počet buniek kovovej časti formy je 1570 buniek, čo je pre simuláciu zodpovedajúcu realite veľmi málo.



Obr. 5 Príklad zle vytvorenej siete

Po úspešnom vytvorení siete sa pristúpi k zadaniu materiálu jednotlivých prvkov zostavy z databázy simulačného programu. Je tu možnosť upravovať ako aj pridávať vlastnosti a chemické zloženie. Posledným krokom pred spustením simulácie je zadanie podmienok plnenia (gravitačné liatie z pánve, liatie z odlievacieho zariadenia, tlakové liatie a pod.), obr. 6.



Obr. 6 Príklady zadávanie podmienok plnenia (zľava: liatie z pánve, liatie z odlievacieho zariadenia, tlakové liatie)

ZÁVER

Pre úspešné vykonanie simulácie plnenia a tuhnutia tak, aby zodpovedalo realite v zlievarni, je predovšetkým dôležité mať presne namodelovanú zostavu v 3D priestore. Po vytvorení výpočtovej siete a zadaní charakteristík použitých materiálov a zvolení spôsobu plnenia, je všetko pripravené na spustenie a vykonanie simulácie.

LITERATÚRA

- [1] <http://www.solidworks.com/>
- [2] NovaFlow&Solid CV, Manual, 2010
- [3] Fecko, D. - Diplomová práca: Počítačová simulácia tuhnutia odliatkov z litiny s lupienkovým grafitom, 2009

VALCOVANIE DYNAMO OCELÍ V CRYO PODMIENKACH

ROLLED DYNAMO STEEL IN CRYO CONDITIONS

*Peter Bella¹, Tibor Kvačkaj¹, Jana Bidulská¹, Pavol Bekeč²,
Lukáš Dragošek¹, Ján Sas¹*

*¹Katedra tvárnenia kovov, Technická univerzita v Košiciach,
Hutnícka fakulta, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, Slovensko*

*²Katedra náuky o materiáloch, Technická univerzita v Košiciach,
Hutnícka fakulta, Park Komenského 11, 042 00 Košice, Slovensko*

ABSTRACT

This paper focuses on the dynamo steel. Evaluated the physical properties, structure examined and compared the results rolled in classic terms and cryo condition.

ÚVOD

Elektrotechnické ocele patria medzi magneticky mäkké materiály. Vzhľadom k svojim výborným magnetickým vlastnostiam sa používajú pre výrobu generátorov, motorov a transformátorov. Z pohľadu chemického zloženia sa tieto ocele vyznačujú predovšetkým veľmi nízkym obsahom uhlíka a obsahu kremíka od 0,5 do 3,5% hm (podľa akostného stupňa). Obsahom kremíka sa zvyšuje elektrický odpor ocele a zároveň obmedzujú straty hysteréziou a vírivými prúdmi. V podstate sú elektrotechnickej ocele rozdeľované na dve skupiny. Prvou sú izotropné ocele (dynamo ocele), označované tiež ako neorientované. Druhou skupinou sú anizotropné ocele (transformátorové ocele), označované ako orientované. Meradlom pre delenie je orientácia zŕn finálneho pásu valcovaného za studena. U dynamo ocelí majú zrná náhodne orientované smery vzhľadom na smer valcovania (ich magnetické vlastnosti sú teda izotropné), u transformátorových ocelí sú zrná orientované v jednom smere (v smere valcovania) a ich magnetické vlastnosti sú teda anizotropné. Dynamo ocele sa používajú na výrobu magnetických obvodov elektrických strojov točivých (motory, generátory), v ktorých sa smer magnetického poľa mení s časom. Vyšší obsah uhlíka zvyšuje koercitívnu silu a spôsobujú magnetické starnutie. Dôležitý je aj obsah hliníka, pretože zvyšuje elektrický odpor a tým znižuje merné straty a tiež viaže dusík a tým obmedzuje dusíkové starnutie. Obsah fosforu sa u nízko a stredne-kremíkových ocelí používa na dosiahnutie požadovanej pevnosti. Ocele by mali byť čo najčistejšie, pretože na elektromagnetické vlastnosti pôsobia negatívne všetky nečistoty vrátane ich precipitátov. Dynamo ocele sa vyrábajú a dodávajú zo studených valcovní v dvoch stavoch: 1. V stave finálne žíhanom; 2. Bez finálneho žíhanie (tzv. semifiniš; žíhanie prebehne u výrobcu magnetických obvodov). Normy dynamo ocelí neobsahujú žiadny predpis chemického zloženia. Je na technologických možnostiach výrobcu studeného pásu aké zvolí chemické

zloženie, aby dosiahol požadované magnetické resp. iné vlastnosti predpísané normou.

VALCOVANIE V CRYO PODMIENKACH

Plastické deformácie pri kryo podmienkach tj. (-190°C), sú podstatnou súčasťou moderného spracovania kovov, ktoré je predmetom výskumu na viacerých vedec-ko-výskumných zahraničných inštitúciách. Na chladenie materiálu je bežne používaný tekutý dusík. Ochladením molekulárnej štruktúry dosiahneme zníženie tvorby zvyškových napätí, znížením kinetickej energie častíc. Po tepelnej úprave majú ocele určité percento zvyškového austenitu, ktorý môže byť transformovaný na martenzit cez kryogénne spracovanie [1-7]. Kryogénne spracovanie je rozšírenie tepelného spracovania, proces ktorý ďalej zlepšuje vlastnosti kovov nasledujúcimi spôsobmi: zmiernením pnutí, podporením jednotnej mikroštruktúry, precipitáciou karbidov v oceli, vedúcej k zvýšeniu odolnosti voči opotrebeniu.

EXPERIMENTÁLNE METODIKY A MERANIA

Na experiment bola použitá ocel' o chemickom zložení uvedenom v tab. 1.

Tab. 1 Chemické zloženie dynamo ocele

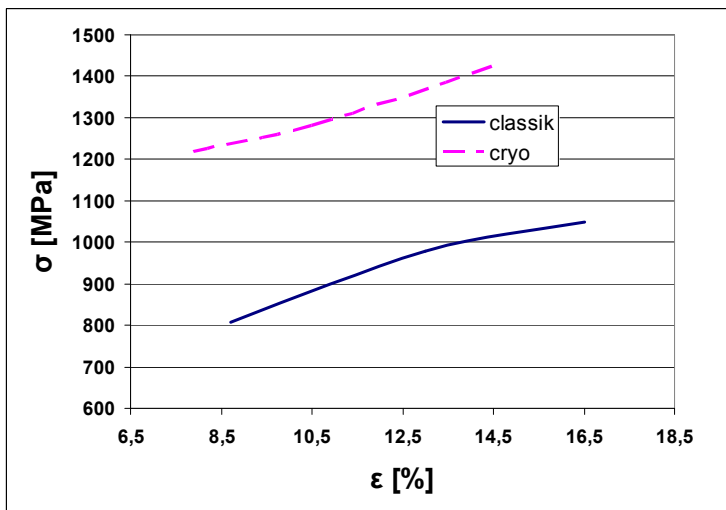
Fe	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Al
95,84	<0,003	3,323	0,253	0,016	0,004	0,021	0,013	0,433

Vzorky boli narezané na rozmer $l_0 \times b_0 \times h_0 = 162 \times 30,5 \times 1,85\text{mm}$. Prvá skupina vzoriek bola ochladená ponorením do tekutého dusíka na teplotu -60°C , ktoré boli následne valcované pri rôznych stupňoch deformácie. Druhá skupina vzoriek bola valcovaná s rôznym stupňom deformácie za studena pri teplote okolia. Po vyhodnotení napätí pri valcovaní boli odobraté vzorky pre následnú metalografickú analýzu.

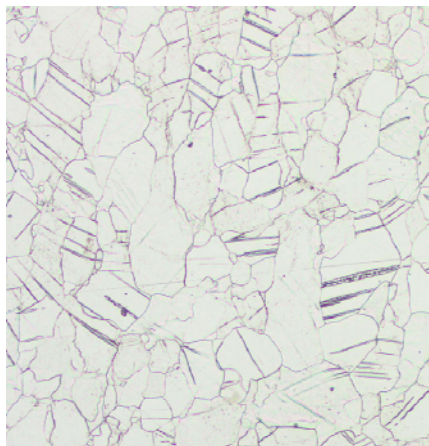
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na skúmaných vzorkách boli sledované mechanické vlastnosti pri valcovaní v cryo podmienkach a teplote okolia s dopadom na finálnu štruktúru. Obr. Č.1 dokumentuje porovnanie napätí pri valcovaní dynamo ocelí pri cryo a klasických podmienkach. Z grafickej závislosti vyplýva, že dynamo ocele pri valcovaní v cryo podmienkach dosahujú výrazne vyššie pevnostné vlastnosti ako pri klasických podmienkach. Je to spôsobené tým, že pri kryovalcovaní nedochadza k odpevneniu štruktúry. Na Obr. 2a je porovnaná mikroštruktúra ocelí po valcovaní v kryo podmienkach so štruktúrou po valcovaní za studena (Obr. 2b). Na štruktúre po valcovaní v cryo podmienkach sú viditeľné charakteristické pásy, ktoré sa vytvorili na povrchu a aj po hrúbke materiálu. Jedná sa o súbor rovnobežných sklzových rovín na ktorých sa realizoval sklz (dislokáciami). Na miestach vzniku rovnobežných pásov v rámci

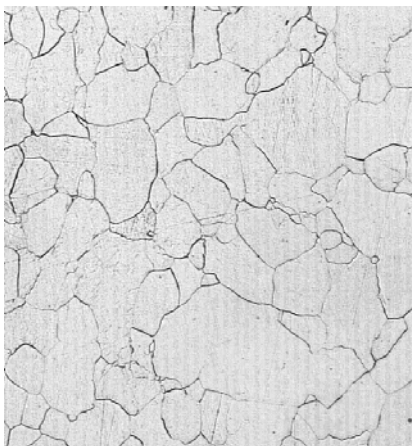
zrna je možné pozorovať náznaky dvojčatenia. Na štruktúre po valcovaní za studena charakteristické pásy neboli pozorované.



Obr. 1 Porovnanie napätí pri valcovaní ocele v cryo a klasických podmienkach



a)



b)

Obr. 2 Štruktúra dynamo ocele po valcovaní:
a) v cryo podmienkach b) po valcovaní za studena

ZÁVER

Z výsledkov zistených pri meraniach je možné vysloviť nasledujúce závery: dynamo ocele pri valcovaní v cryo podmienkach dosahujú výrazne vyššie napätia pri valcovaní ako po valcovaní v klasických podmienkach, z čoho je možné následne usudzovať o ich vyšších pevnostných vlastnostiach. V oceli pri cryo valcovaní sa na povrchu a po hrúbke materiálu vytvárajú sklzové pásy a náznaky tvorby dvojčatenia. Na štruktúre po valcovaní za studena sa charakteristiké pásy, ani náznaky tvorby dvojčatenia nevyskytovali.

PodĎakovanie

„Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: Centrum výskumu účinnosti integrácie kombinovaných systémov obnoviteľných zdrojov energií, s kódom ITMS: 26220220064, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.“

LITERATÚRA

- [1] R. Z. VALIEV, I.V. ALEXANDROV, Y.T. ZHU, T.C. LOWE: Paradox of Strength and Ductility Processed Bysevere Plastic Deformation. In: Journal of Materials Research. roč.17, 2002, s. 5-8
- [2] Y.M. WANG, M.W. CHEN, F. ZHOU, E. MA: High tensile ductility in a nanostructured metal. In: Nature. roč. 419 , 2002, s. 912
- [3] L. LU, Y.F. SHEN, X.H. CHEN, L.H. QIAN, K. LU: Ultrahigh Strength and High Electrical Conductivity in Copper. In: Science roč. 304, 2004, s. 422
- [4] K. M. YOUSSEF, R.O. SCATTERGOOD, K.L. MURTY: Ultrahigh strength and high ductility of bulk nanocrystalline copper. In: Appl. Phys. Lett. roč. 87, 2005, č. 091904
- [5] X. X. HUANG, N. HANSEN, N. TSUJI: Effect of thermal annealing on mechanical properties of a nanostructured copper prepared by means of dynamic plastic deformation. In: Science, roč. 312, 2006, s. 249
- [6] Y.H. ZHAO, J.F. BINGERT, ET AL: Simultaneously increasing the ductility and strength of ultra-fine-grained pure copper. In: Adv. Mater. roč. 18 , 2006, s. 22
- [7] Y. H. ZHAO, J.F. BINGERT, Y.T. ZHU, ET AL.: Tougher ultrafine grain Cu via high-angle grain boundaries and low dislocation density. In: Appl. Phys. Lett. roč. 92, 2008, č. 081903.

VÝROBA A VLASTNOSTI PENOVÉHO HLINÍKA

PRODUCTION AND PROPERTIES OF ALUMINIUM FOAM

Lukáš Dragošek, Andrea Kováčová, Róbert Kočiško, Juraj Tiža, Ján Sas
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta
Katedra tvárnenia kovov

ABSTRACT

The aim of this paper is to describe the most current used technologies for aluminium foams production. These technologies are applied to produce the foams with various shapes and sizes of pores which have impact on final foam mechanical and physical properties. Since properties of the aluminium foams are different to compact materials, they can be involved in a group of progressive materials.

ÚVOD

Kovové peny síce nie sú materiálom s ktorým sa v bežnom živote stretávame v miere porovnateľnej s kompaktnými kovovými materiálmi, no ich výnimočné vlastnosti im v porovnaní s kompaktnými materiálmi predurčujú zásadné postavenie medzi progresívnymi materiálmi. Aj napriek ich stochastickej pórovitosti, ktorá sa pri niektorých spôsoboch výroby dá regulovať len v určitom rozsahu a vyskytujúcim sa otvoreným pórom, ktoré môžu vplyvom zaťaženia spôsobovať vrubový účinok, majú tieto materiály (v prípade hliníka) vysokú tuhosť, schopnosť absorbovať veľké množstvo deformačnej energie pri nízkych napätiach, schopnosť tlmenia hluku, vibrácií a tlmenia elektromagnetického vlnenia [1]. Tieto vlastnosti ovplyvňuje napr. chemické zloženie, pórovitosť, distribúcia pórov, tvar pórov, hrúbka stien atď. V súčasnosti existuje viacero spôsobov výroby kovových pien, ktorými je možné vyrobiť peny rôzných tvarov a vlastností.

Metódy výroby penového hliníka

Penenie z tekutých kovov

Kovová tavenina môže byť vypenená vytváraním plynových bublín v kvapaline, za predpokladu že tavenina bola pripravená tak, aby bolo možné procesom penenia vytvoriť pomerne stabilné bubliny. To možno zabezpečiť napr. pridaním jemných keramických práškov, alebo legujúcich prvkov [2].

Vstrekovanie plynu do roztaveného kovu (CYMAT, HYDRO).

Pri tomto spôsobe sa pre zvýšenie viskozity taveniny (najčastejšie hliníkových zliatin), používajú karbid kremíka, oxid hlinitý alebo oxid horčíka. Objemový podiel spevňujúcich častíc sa väčšinou pohybuje v rozmedzí od 10 do 20% so strednou veľkosťou častíc od 2 do 20 μm. Tavenina je vypenená vstrekaním plynov (vzduch, dusík, argón), ktoré sú do taveniny injektované pomocou špeciálneho rotora alebo vibračnej trysky, ktoré vytvárajú bublinky plynu a rovnomerne ich distribuujú

[2]. Výsledná viskózná zmes bublín a kovovej taveniny pláva až k povrchu kvapaliny, kde vyteká ako pomerne suchý tekutý kov. Vďaka prítomnosti keramických častíc je pena relatívne stabilná. Na hladine môže byť ťahaná dopravným pásom, kde následne chladne a tuhne. Veľkosť týchto bublín je ovplyvnená rýchlosťou prúdu plynu, rýchlosťou rotora, frekvenciou vibračnej trysky a inými parametrami. Z povrchu taveniny je pena následne na dopravníkovom páse ponechaná chladnutiu a následnému stuhnutiu. Pórovitosť takto vyrábaných pien je medzi 80 – 98 %, čo reprezentuje ich mernú hmotnosť medzi 0,069 až 0,54 g/cm³. Priemerná veľkosť buniek je medzi 3 – 25 mm a hrúbka ich stien je 50 – 85 µm. Hrúbka kontinuálne vyrobenej dosky je približne 10 cm [3].



Obr. 1 Hliníková pena vyrobená metódou vstrekovania plynu do taveniny [9]

Priame penenie pomocou speňovadla (Alporas®)

Pri tomto spôsobe výroby kovovej peny sa do taveniny pridáva prísada (najčastejšie TiH₂, prípadne ZrH₂), ktorá sa vplyvom tepla rozkladá pričom sa uvoľňuje plyn, ktorý poháňa proces speňovania. Tavenina sa mieša po dobu niekoľkých minút počas ktorých jej viskozita neustále rastie z dôvodu vzniku oxidu vápenatého (CaO), hlinitanu vápenatého, prípadne Al₄Ca intermetalík, ktoré zahusťujú tekutý kov. Tavenina pomaly expanduje a vypeňuje objem formy. Penenie prebieha pri konštantnom tlaku. Po ochladnutí peny pod bod topenia, sa pena ďalej spracováva. Pri typickej dávke trvá celý proces penenia približne 15minút. Z takejto dávky sa vyrobí pena s rozmermi 2050 x 650 x 450 mm. Hmotnosť jedného bloku liatej peny je približne 160 kg. Pri priemernej veľkosti pórov v rozmedzí od 2 do 10mm sa hustota po orezaní stien bloku, pohybuje medzi 0,18 až 0,24 g/cm³ [4]. V literatúre sa uvádza gradient hustoty v horizontálnom a vertikálnom smere bloku s najnižšou hustotou v hornej časti v strede bloku. Bloky sú ďalej rezané do tabúl požadovaných hrúbok (5 – 250 mm) [5].

Penenie z kovových prekurzorov

Namiesto taveniny sa vypeneňuje priamo z prekurzora, ktorý obsahuje rovnomerne rozložené častice nadúvadla. Pena je vytvorená v druhom kroku tavením prekurzo-

ra, počas ktorého sa vytvárajú bubliny plynu a nafukujú sa. Výhodou tohto procesu je možnosť výroby komplexných tvarov vyplnením formy.

Alulight®

Donedávna sa touto metódou takmer žiadne súčiastky nevyrábali čo sa zásadne zmenilo vyvinutím nových technologických postupov Ústavom materiálov a mechaniky strojov SAV v Bratislave, ktoré zároveň znížili náklady. Túto technológiu ďalej využíva Rakúska firma Alulight International GmbH so sídlom v Ranshofene [6]. Metóda zahŕňa suché miešanie práškových kovov (hliník alebo jeho zliatiny), s časticami speňovadla (najčastejšie TiH_2 a ZrH_2), ďalej izostatické lisovanie za studena a následné pretlačovacie lisovanie za tepla pri cca 400 – 480°C. Speňovadlo sa takto stáva rovnomerne rozloženým a plyn pevne zakotvený v kovovej matici [1]. Z takto upravenej zmesi sa vyrobí speniteľný polotovár v podobe tyčí, drôtu rôznych otvorených alebo uzavretých profilov. Po roztavení polotovaru sa začína zo speňovadla v dôsledku jeho tepelného rozkladu uvoľňovať vodík, ktorý vytvára v hliníkovej tavenine póry. Stabilizáciu takto vytvorenej hliníkovej peny v tekutom stave zabezpečuje množstvo rozdrobených tenkých vrstiev oxidu hlinitého, ktorý tvoril pôvodne povrchovú vrstvu častíc hliníkoveho prášku. Ochladením peny pod teplotu tavenia hliníka (prípadne pod teplotu solidu hliníkovej zliatiny) sa získa tuhý penový hliník so súvislou povrchovou vrstvou a poréznu vnútornou štruktúrou. Ak sa speniteľný polotovár vloží do speňovacej formy a v nej sa ohreje nad teplotu tavenia, hliníková pena vyplní dutinu formy a po jeho ochladení sa získa súčiastka z penového hliníka, ktorej tvar kopíruje vnútornú dutinu formy [6].

Penenie thixo-liatím materiálu prekursora Thixofoam®

Namiesto konsolidácie v tuhom stave možno vykonať zahustenie Thixo-liatím v polotuhom stave. Zmes prášku sa najprv pred-zhutní do profilov (s hustotou asi 80 %) izostatickým lisovaním. Tieto profily sa zohrievajú na teplotu, pri ktorej je príslušná zliatina polotuhá a potom sa odlievajú do rôznych tvarov v tlakovom lejacom stroji. Výsledný prekursor môže byť penený (rovnako ako u Alulight) pretavením prekursora. Výhodou tejto metódy je že prekursor môže mať zložitý tvar a nemusí byť ďalej spracovaný. Odlievanie vedie k izotropnému prekursoru a teda k pene s veľmi jednoduchou štruktúrou pórov [2].

Vlastnosti a aplikácie penového hliníka

Hliníkové peny ponúkajú unikátnu kombináciu vlastností ako je nízka hustota, vysoká tuhosť, pevnosť, schopnosť absorpcie nárazovej energie, tlmenie vibrácií, pohlcovanie zvuku a tienenie elektromagnetického vlnenia [7]. Hlavnou oblasťou použitia je absorpcia energie a tepla pre pasívne bezpečnostné systémy. Hliníkové peny majú vynikajúce charakteristiky pokiaľ ide o pohlcovanie energie porovnaní s polymérnymi penami a to aj napriek väčšej váhe na jednotku objemu. Jednou z výhod použitia kovových pien rovnako ako hliníkových pien je širší rozsah povolených teplôt (pre polyméry je limit okolo 100°C, zatiaľ čo pre hliníkové peny je limit päť krát väčší). Jedným z hlavných rozdielov mechanického správania bunkových materiálov v porovnaní s kompaktnými materiálmi je to že porušenie peny je nezávislé od hydrostatického stavu napätosti. Preto nie je možné popísať porušenie na základe jednej mechanickej skúšky [8].

Príklady aplikácií penového hliníka

Pohlcovanie energie: crash tlmíče pre vozidlá, bezpečnostné podložky pre zdvíhačie a dopravné systémy, ochranné kryty, zmierňovanie explózie.

Znižovanie hmotnosti: pre konštrukcie s požiadavkou pre vysokú tuhosť a nízku hmotnosť.

Dizajn a architektúra: nábytok a príslušenstvo, steny a stropné panely, teplu odolné ohňu vzdorné a izolačné panely.

Redukcia hlučnosti, vibrácií, elektromagnetického poľa: kryty, krycie dosky, výplň profilov, absorpcia za nepriaznivých podmienok (vysoká teplota, vlhkosť, prašnosť, vibrácie, atď.), absorpcia v aseptických miestnostiach.

Záver

Výnimočné vlastnosti zaradzujú hliníkové peny medzi progresívne materiály. Vo svete je známych viacero metód ktoré prinášajú rôzne druhy a vlastnosti AL pien spracovaných z taveniny. Na Slovensku sa v súčasnosti vývoj hliníkových pien zameriava na výrobu metódou práškovej metalurgie z aplikáciou dolegovaných kovových pilín ako vychodiskového materiálu.

Pod'akovanie

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: Kompetenčné centrum pre priemyselný výskum a vývoj v oblasti ľahkých kovov a kompozitov, s kódom ITMS: 26220220154, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

LITERATÚRA

- [1] SIMANČÍK, F. – RAJNER, W. – JERZ, J.: Alulight – Highly porous foamed aluminium panels with outstanding properties at low density. In: European automotive congress EAEC 2001: Zborník z konferencie, konanej v dňoch 18. – 20. Júna 2001 v Bratislave. Bratislava: EAEC, 2001, SAITS 01112-1/6.
- [2] BANHART, J.: Aluminium foams for lighter vehicles. In: International Journal of Vehicle Desing. roč. 37, 2005, č. 2/3, s. 114-125.
- [3] Ashby, M.F. – EVANS, A.G. – FLECK, N.A. – GIBSON, L.J. – WADLEY, H.N.G. HUTCHINSON, J.W.: Metal Foams: A Desing Guide. Butterworth-Heinemann, 2000. 251 s. ISBN: 978-0-7506-7219-1.
- [4] MIYOSHI, T. – ITOH, M. – AKIYAMA, S. – KITAHARA, A.: ALPORAS Aluminium Foam: Production Process, Properties, and Applications. In: Advanced engineering materials. Roč. 2, 2000, č. 4, s. 179 – 183.
- [5] BANHART, J.: Manufacture, characterization and application of cellular metals and metal foams. In: Progress in material science. roč. 46, 2001, č. 6, s. 559 – 632.
- [6] MICHNA, Š. – LUKÁČ, I. – OČENÁŠEK, V. – KOŘENÝ, R. – DRÁPALA, J. – SCHNEIDER, H. – MIŠKUFOVÁ, A. – a kol.: Encyklopedie hliníku. Prešov: Adin, 2005. 700 s. ISBN 80-89041-88-4
- [7] <http://www.matnet.sav.sk/data/files/906.pdf>
- [8] Peroni, L. – Avalue, M. – Peroni, M.: Mechanical behaviour of aluminium foam structures in different loading conditions. In: International journal of impact engineering. roč. 35, 2008, s. 644 – 658
- [9] <http://www.cymat.com/Article.aspx?cid=19&pid=9>

Vplyv plastických deformácií v ($\alpha + \gamma$) oblasti na mechanické vlastnosti HSLA ocele

Influence of plastic deformation on ($\alpha + \gamma$) area in mechanical properties HSLA steel

Ján Sas, Tibor Kvačkaj, Jana Bidulská, Peter Bella, Juraj Tiža

Katedra tvárnenia kovov, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, Slovensko

ABSTRACT

The paper deals with the influence of finishing rolling temperature and time annealing in the low-temperature two-phase ferrite + austenite structure for development. Steel based on Nb-V was investigated for the evolution of mechanical properties through the controlled rolling. For the experimental materials the first 50% deformation was applied at 1030 °C. The second deformation was 50%. Finish rolling temperatures was of 850°C to 700°C by time annealing of 20 to 160 s. After the experimental rolling samples were immediately quenched due to fixation of the real structure required for determination of flat share ferrite.

ÚVOD

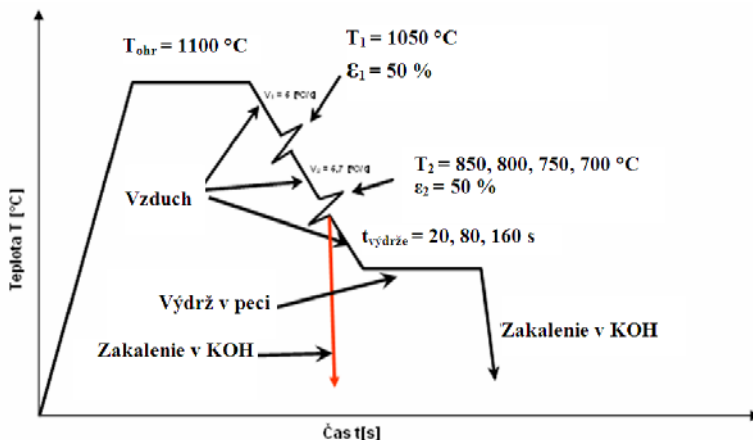
Na niektorých trhoch, ako je napríklad automobilový priemysel je potrebné zvyšovať pevnostné vlastnosti ocele na dosiahnutie vysokej tvarovej presnosti a zníženia hmotnosti polotovaru. Jednou z možností je použitie High strength low alloy (HSLA) mikrolegovaných ocelí, ktorým sa v posledných dvoch desaťročiach venovala veľká pozornosť z dôvodu nahradenia konvenčnej uhlíkovej ocele. HSLA oceľ je kombináciou výborných pevnostných vlastností, húževnatosti a zveriteľnosti, ktoré sa používajú najmä na vysokopevné súčasti jednoduchších tvarov [1-5].

Experimentálne metodiky a použitý materiál

Experiment bol realizovaný pre C-Mn-Nb-V oceľ s charakteristickým chemickým zložením zobrazeným v Tab. 1. Priebeh experimentálneho plánu je schematicky znázornený na Obr. 1. Skúšobné vzorky boli narezané na rozmer 26 x 31 x 50 mm. Následne boli ohriate na teplotu $T_{0hr} = 1100$ °C s časovou výdržou 25 minút. Prvá deformácia bola realizovaná pri teplote $T_1 = 1050$ °C so stupňom deformácie $\varepsilon_1 = 50$ %, po ktorej nasledovalo ochladenie vzoriek na dovalcovacie teploty ($T_2 = 850, 800, 750$ a 700 °C) pri ktorých bola realizovaná druhá deformácia $\varepsilon_2 = 50\%$. Po experimentálnom valcovaní nasledovalo žihanie v peci pri teplote T_2 a čase výdrže v peci $t_{výdrže} = 20, 80$ a 160 s po ktorých boli vzorky z dôvodu fixáciu reálnej štruktúry kalené.

Tab. 1 Chemické zloženie [%]

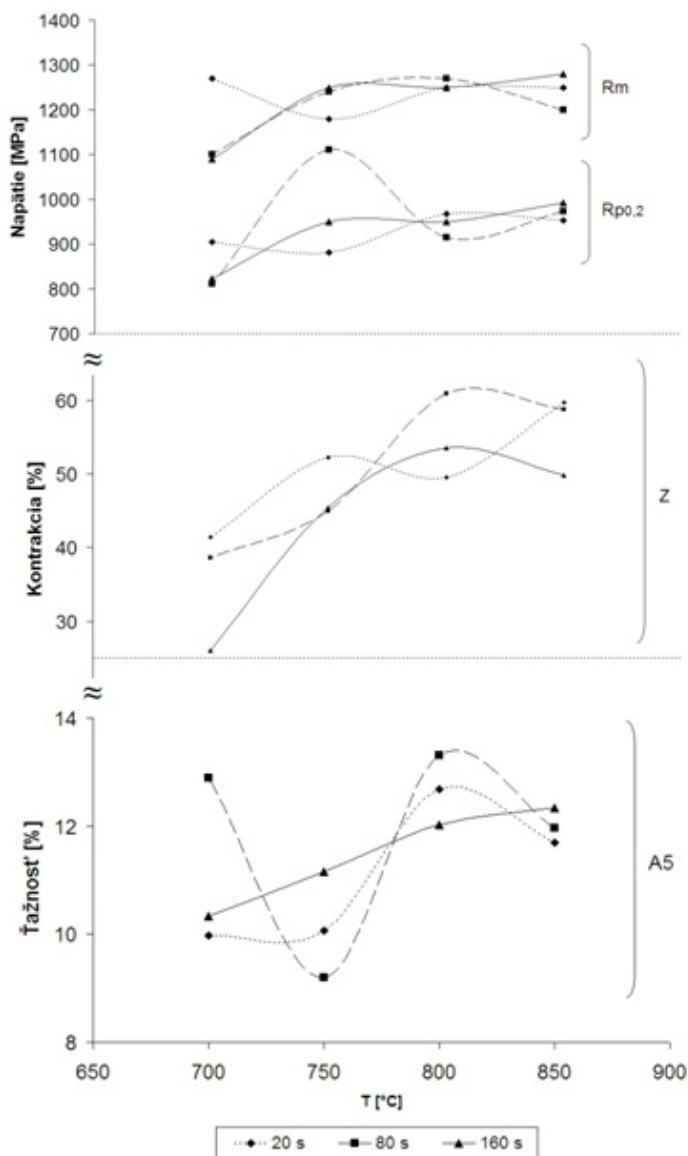
C	Mn	Si	P	S	V	Nb	Ti	Al	B	N	O
0,12	1,54	0,12	0,004	0,001	0,18	0,048	0,01	0,01 5	0,000 5	0,004 2	0,001 5



Obr. 1 Schéma experimentálneho plánu

Výsledky a diskusia

Na skúmaných vzorkách bol sledovaný vplyv dovalcovacích podmienok v dvojfázovej oblasti ($\alpha + \gamma$) na mechanické vlastnosti. Na Obr. 2 sú znázornené, medza pevnosti (R_m), zmluvná medza pružnosti ($R_{p0,2}$), kontrakcia (Z) a ťažnosť (A_5) v závislosti na dovalcovacích teplotách a časoch výdrže v peci. Maximum a minimum $R_m = <1280; 1090>$ MPa pre dané vzorky bol dosiahnutý pre čas výdrže v peci $t_{ohr} = 160$ s pri dovalcovacích teplotách $T_2 = <850; 700>$ °C. Pri zmluvnej medzi klzu bol maximum $R_{p0,2} = 1110$ MPa namerané pri $t_{ohr} = 160$ s a $T_2 = 750$ °C, minimum $R_{p0,2} = 811$ MPa bol dosiahnutý pri $t_{ohr} = 80$ s a $T_2 = 700$ °C. Najlepšie výsledky kontrakcie $Z = 60,9$ % boli namerané pri $t_{ohr} = 80$ s a $T_2 = 800$ °C, najnižšie hodnoty $Z = 26,1$ % sú pri $t_{ohr} = 20$ s a $T_2 = 700$ °C. Ťažnosť bola dosiahnutá $A_5 = <9,19; 13,31>$ % pri $t_{ohr} = 80$ s a $T_2 = <750; 800>$ °C.



Obr. 2 Medza pevnosti (R_m), zmluvná medza pružnosti ($R_{p0.2}$), kontrakcia (Z) a ťažnosť (A_5) v závislosti na dovalcovacie teploty a časy výdrže v peci

ZÁVER

Z výsledkov zistených pri meraniach je možné vysloviť nasledujúce závery:

- najvyššie hodnoty pre R_m boli namerané pri teplote dovalcovania T_2
= 850°C a teplote výdrže v peci $t_{ohr} = 160$ s
- najvyššie hodnoty pre $R_{p0,2}$ boli namerané pri teplote dovalcovania T_2
= 750°C a teplote výdrže v peci $t_{ohr} = 80$ s
- najvyššie hodnoty pre Z boli namerané pri teplote dovalcovania T_2
= 850°C a teplote výdrže v peci $t_{ohr} = 160$ s
- najvyššie hodnoty pre A_5 boli namerané pri teplote dovalcovania T_2
= 800°C a teplote výdrže v peci $t_{ohr} = 80$ s

Pod'akovanie

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: Centrum výskumu účinnosti integrácie kombinovaných systémov obnoviteľných zdrojov energií, s kódom ITMS: 26220220064, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

LITERATÚRA

- [1] GORNI, A. A., MEI, P. R.: Development of alternative as-rolled alloys to replace quenched and tempered steels with tensile strength in the range of 600-800 MPa. Journal of Materials Processing Technology, Volume 162-163, 2005, 298-303
- [2] BALART, M.J., DAVIS, C.L., STRANGWOOD, M.: Mater. Sci. Eng. A328 (2002), 48-57
- [3] GARCIA, C.I., LIS, A.K., PYTEL, S.M., DEARDO, A.J.: Ironmak. Steelmak. 18 (1991) 97-106
- [4] HULKA, K., HESTERKAMP, F., NACHTEL, L.: Processing microstructure and properties of HSLA steels. TMS, Warrendale, 1988, pp. 153
- [5] ILLESCAS, S., FERNÁNDEZ, J., ASENSIO, J., SÁNCHEZ SOTO, M., GUILLEMANY, J.M.: Study of the mechanical properties of low carbon content HSLA steels. Revista de metalurgia, 45 (6), 2009, pp. 424-431

KRITÉRIUM LIMITNEJ PLASTIČNOSTI PRE HSLA OCEĽ

DUCTILE FRACTURE CRITERIA FOR HSLA STEEL

Juraj Tiža, Martin Vlado, Július Bacso, Lukáš Dragošek, Peter Bella
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta
Katedra tvárnenia kovov

ABSTRACT

The aim of this work was to obtain a value of ductile fracture criteria for HSLA steel. At first calculation was made on the basis of compression test. Three different roughness of anvil were used. Measured frictions were 0,18; 0,21 and 0,35. The next method was simulation of compression test and obtaining the value of the criteria by mathematical simulation in software Deform 3D. It was confirmed that both methods provide similar results.

ÚVOD

Poznanie plasticity pri tvárnení kovov hraje veľmi dôležitú úlohu pri procesoch plastickej deformácie v samotnej praxi ale aj pri vývoji nových technológií tvárnenia kovov. Nápomocné sú, v mnohých smeroch využiteľné, matematické simulácie, ktoré môžu dopomôcť k zjednodušeniu a zrýchleniu uvedenia nového výrobku na trh. Simulácie sa takto nepriamo podieľajú na mnohých parametroch procesov a nakoniec aj na hodnotu výslednej ceny výrobkov. Na grafické zobrazenie plasticity materiálu je možné použiť diagram limitnej tváriteľnosti. Plasticitu možno vyjadriť taktiež pomocou kritérií limitnej tváriteľnosti. Najpoužívanjšie kritéria sú spomínané v prácach[1-5]. Hodnota tváriteľnosti predstavuje stav materiálu, ktorého prekročenie spôsobí porušenie materiálu. Často používané je práve kritérium Cockcroft – Latham(CL). Vyjadruje kritickú ťahovú deformačnú energiu pre dané podmienky zaťaženia. Autori [4] vyjadrili toto kritérium v základnom matematickom tvare:

$$CL = \int_0^{\bar{\varepsilon}_{fract}} \sigma_1 d\bar{\varepsilon} \quad (1)$$

Kde σ_1 [MPa] - je maximálne hlavné napätie,
 ε [-] - je efektívna deformácia,
 ε_f [-] - je efektívna deformácia pri porušení,
 C [MPa] - hodnota CL kritéria.

Toto kritérium bolo použité na predikciu tváriteľnosti pre ocele, titán, hliník, meď a ich zliatiny[6-9].

Oh et al. modifikovali Cockcroft-Latham kritérium pomocou maximálneho efektívneho napätia. Toto kritérium bolo pomenované normalizované CL kritérium (nCL) [10]:

$$nCL = \int_0^{\bar{\varepsilon}_{fract}} \frac{\sigma_1}{\bar{\sigma}} d\bar{\varepsilon} \quad (2)$$

Kde σ [MPa] - je maximálne efektívne napätie,
nCL [MPa] - hodnota nCL kritéria.

Numerické riešenie uvedeného integrálu(3) pre výpočet hodnôt nCL kritéria na základe tlakovej skúšky poskytli autori [2]:

$$nCL = \frac{1 + 2a}{\sqrt{3(1 + \alpha + \alpha^2)}} \frac{K\bar{\varepsilon}^{(n+1)}}{n+1} \frac{\varphi_{\Theta}}{|\varphi_{\Theta}|} \frac{1}{\bar{\sigma}_{fract}} \quad (3)$$

Kde K [-] - pevnostná konštanta materiálu,
 n [-] - koeficient deformačného spevnenia,
 $\alpha = \varphi_{\Theta}/\varphi_z$, φ_{Θ} - radiálna deformácia, φ_z - axiálna deformácia.

$$\varphi_{\theta} = \ln\left(\frac{w_1}{w_0}\right) \quad (4)$$

$$\varphi_z = \ln\left(\frac{b_1}{b_0}\right) \quad (5)$$

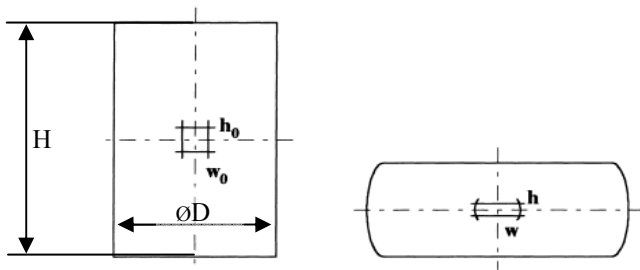
Cieľom príspevku je stanoviť limitnú tvárnosť HSLA ocele pri teplote okolia a ohodnotiť ju pomocou normalizovaného Cockcroft-Lathamovho kritéria plastického lomu.

MATERIÁL A EXPERIMENTÁLNE METÓDY

Na experiment bola použitá HSLA oceľ s chemickým zložením uvedeným v **Tab.1**. Na chemickú analýzu bol použitý spektrometer Belec compact port. Skúšobné vzorky boli v tvare valca s rozmerom $H = 20\text{mm}$, $D = 10\text{mm}$. Vzorky uvedených rozmerov sa postupne pechovali až do porušenia súdržnosti povrchu vzorky. Stupeň deformácie v axiálnom a radiálnom smere bol sledovaný pomocou deformačnej siete s rozmerom $3 \times 3 \text{ mm}$, ako to zobrazuje **Obr. 1**. Experiment bol realizovaný na hydraulickom lise o sile 1000 kN pri teplote okolia. Na experiment boli použité hladké a zdrsnené kovadlá. Koeficient kontaktného trenia bol určený pomocou prstencovej tlakovej skúšky [11].

Tab. 1 Chemické zloženie [%]

C	Si	Cr	S	Mn	P	V	Nb	Sb
0,1	0,2	0,05	0,016	1,35	0,02	0,11	0,07	0,07

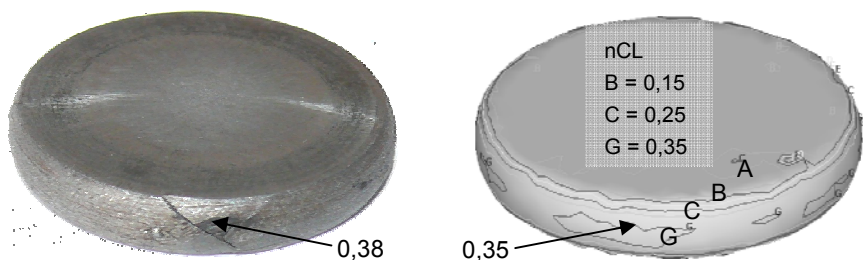


Obr. 1 Experimentálna vzorka s deformačnou sieťou pre výpočet deformácií

Hodnoty nCL kritéria boli počítané podľa (2). Druhou metódou na získanie kritickej hodnoty nCL bola matematická simulácia v programe na analýzu plastických deformácií Deform 3D. Procesne parametre ako teplota, deformácia, deformačná rýchlosť, trenie a geometrické rozmery ako aj napäťová krivka skúmaného materiálu bola definovaná na základe vykonaného kompresného experimentu. Konečno-prvková sieť vzorky pre výpočet hodnôt nCL kritéria obsahovala 8000 elementov.

VÝSLEDKY

Z prstencovej kompresnej skúšky bolo zistené, že hladké kovadlá majú koeficient kontaktného trenia podľa Sheara $f = 0,15$ a zdrsnené kovadlá $f = 0,35$. Na základe vykonanej kompresnej skúšky boli vyhodnotené axiálne ε_z a radiálne ε_θ deformácie na povrchu vzorky, koeficient deformačného spevnenia $n = 0,15$ a pevnostný koeficient $K = 940$. Na Obr.2a je zobrazená vzorka po kompresnom teste s trhlinou na povrchu. Výpočtom kritickej hodnoty nCL podľa (2) bola získaná hodnota nCL = 0,38. Obr.2b predstavuje simulovaný model kritického stavu deformácie v ktorom vo fyzikálnom experimente dochádzalo k tvorbe trhlín.



Obr. 2 Kriticky deformované vzorky: a - fyzikálny model, b - simulovaný model

Rozloženie hodnôt nCL kritéria po vzorke poukazuje na miesta najpravdepodobnejšieho porušenia. Sú to miesta s najvyššími hodnotami nCL kritéria. Fyzikálny experiment potvrdil toto tvrdenie iniciáciou trhlín po obvode.

ZÁVERY

Na základe vykonaných skúšok bolo zistené, že:

- Kritické hodnoty získané výpočtom silno korelujú so simulovanými.
- Matematická simulácia spoľahlivo poukazuje na miesto s najvyššou hodnotou nCI kritéria.
- Matematická simulácia nepoukazuje na charakter ani smer lomu.
- Hodnota vypočítaného normalizovaného Cockcroft – Lathamovho kritéria plastického lomu je pre skúmanú konštrukčnú oceľ $nCL=0,38$.
- Hodnota simulovaného normalizovaného Cockcroft – Lathamovho kritéria plastického lomu je pre skúmanú konštrukčnú oceľ $nCL=0,35$.

POĎAKOVANIE

„Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: Centrum výskumu účinnosti integrácie kombinovaných systémov obnoviteľných zdrojov energií, s kódom ITMS: 26220220064, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.“

LITERATÚRA

- [1] S.E. Cliff et al. Int. J. Mech. Sci., (1990), 32, 1–17.
- [2] A.S. Wafi, N. El-Abbasi, A. Abdel-Hamid: A study of workability criteria in bulk forming processes. in Materials processing defects (1995) 333-356.
- [3] J. Landre et al. Finite Elements in Analysis and Design 39, (2003), 175 – 186.
- [4] M.G. Cockcroft, D.J. Latham. Ductility and workability of materials. in Journal of the Institute of Metals 96 (1968) 33-39.
- [5] J. Bidulská et al. Acta Metallurgica Slovaca, 12, (2006), 1, 78 – 82.
- [6] F. Ozturk, D. Lee: Journal of Materials Engineering and Performance. Vol. 16, no. 2, (2007) 224-228.
- [7] M.A. Shabara, A.A. El-Domiaty, A. Kandil: Journal of Materials Engineering and Performance, (1996); 5(4), 478-88.
- [8] P. Kumar, U. Chakingal: Materials Science Forum 584-586, (2008), 275-280.
- [9] B.P.P.A. Gouveia, J.M.C. Rodrigues, P.A.F. Martins: International Journal of Mechanical Sciences, (1996),
- [10] S.I. Oh, C.C. Chen and S. Kobayashi: Trans. ASME, J. Eng. Indus. Vol. 101, (1979), 36.
- [11] H. Sofuoglu, H. Gedikli: Determination of friction coefficient encountered in large deformation processes, Tribology International 35, (2002), 27–34.

DATA MINING MODEL PRE SEGMENTÁCIU ELEKTROLYTICKÝCH PECÍ PRE VÝROBU PRIMÁRNEHO HLINÍKA

DATA MINING MODEL FOR SEGREGATION OF ELECTROLYTIC POTS FOR PRIMARY ALUMINIUM PRODUCTION

Matúš Horváth, Edita Virčíková

TUKE, Hutnícka fakulta, Katedra integrovaného manažérstva

ABSTRACT

The Hall-Héroult process is the most widely used industrial process for the production of primary aluminium. For efficiency reasons is the production process divided to approximately 300 or more pots that are operating simultaneously. Quality control of such process is a serious challenge. The aim of this paper is to briefly introduce a new data mining model for segregation of electrolytic pots to groups with similar behavior. These groups can be used for quality control purposes.

ÚVOD

Elektrolytická výroba primárneho hliníka je proces s mnohými premennými a zahŕňa zložité mechanizmy ako bilancie hmotnosti a energie, elektrochemické reakcie, vsádzkovanie materiálov a udržiavanie zloženia reakčnej zmesi.[1] Základom všetkých komerčne prevádzkovaných procesov je Hall-Héroultov proces, vynájdený v roku 1886. Samotná výroba prebieha v jednotlivých peciach s výmurovkou na báze uhlíka, v ktorom je Al_2O_3 rozpúšťaný v roztavenom kryolite (Na_3AlF_6). Jednosmerný elektrický prúd je privádzaný do pecného priestoru grafitovými anódami a preteká elektrolytom pri nízkom napätí, ale vysokých hodnotách prúdu (typicky od 200 do 350 kA) smerom ku katóde nachádzajúcej sa na dne pece. Roztavený hliník sa vylučuje z elektrolytu pri katóde, v spodnej časti pece, z ktorej je v periodických intervaloch odoberaný. Na základe štúdia povahy prebiehajúcich fyzikálno-chemických dejov je možné konštatovať, že tento proces je veľmi nestabilný a ovplyvňovaný mnohými faktormi. Riadenie takejto pece vyžaduje neustále monitorovanie premenných, rýchle reakcie na ich zmeny a hlboké znalosti o prebiehajúcich dejoch. Samotné riadenie celého procesu ale sťažuje fakt, že z dôvodu efektívnosti prebieha výroba vo viacerých peciach súčasne, ktoré sú v sériovom zapojení spoločne napájané elektrickým prúdom. Takto zapojené pece tvoria tzv. sériu s priemerným počtom 300 zapojených pecí. Ročná produkcia jednej pecí je okolo 150 000 ton hliníka. Vzhľadom na postupné opotrebovanie výmuroviek pecí a zníženie prestojov z dôvodu odstavenia a opráv sú jednotlivé pece v rámci série spúšťané postupne. V praxi je pritom ešte často v rámci jedného závodu súčasne v prevádzke viacero pecných sérií.

Následkom uvedených faktorov sa proces vyznačuje vysokou heterogenitou výrobných jednotiek, pričom generuje veľké množstvo informácií. Spracovanie tohto

množstva informácií je ale možné považovať za výzvu pre ľudskú myseľ. Preto sa v praxi často aj pri splnení všetkých predpokladov nedosahujú optimálne úrovne procesu vzhľadom na produktivitu a efektivitu. Z týchto dôvodov je dlhodobá badateľný veľký tlak na čo najvyššie zautomatizovanie prevádzky, ale aj riadenia elektrolytickej výroby primárneho hliníka. Avšak z technologických dôvodov nie je úplné zautomatizovanie tohto procesu možné. Vo všeobecnosti veľmi dobré výsledky sa dosiahli napríklad automatizáciou riadenia dávkovania Al_2O_3 a AlF_3 na základe sledovania úrovne napätia na jednotlivých peciach.

DATA MINING MODEL

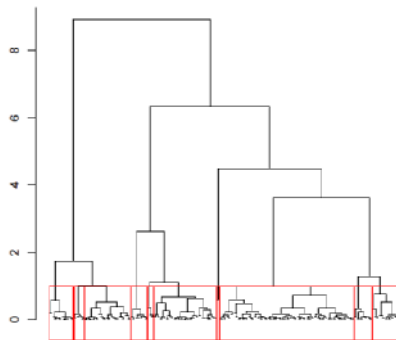
Tento príspevok sa zaoberá stručným predstavením návrhu metodiky pre segregáciu elektrolytických pecí pomocou data mining metód do skupín s analogickým správaním, tzv. riadiacich skupín, pomocou ktorých by bolo možné zjednodušiť predikciu správania sa a sledovanie pecí. Tento problém nie je možné považovať za triviálny vzhľadom na vysokú heterogenitu parametrov pecí a ich nestabilitu, ktorá znemožňuje použitie klasických prístupov bez enormného zvýšenia chyby predikcie. Cieľom predstavovaného data mining modelu je teda identifikovať skupiny pecí s analogickým správaním s čo najvyššou odolnosťou voči odľahlým hodnotám alebo lokálnym nestabilitám.

Metódy data mining je možné popísať ako metódy objavovania zmysluplných nových korelácií, vzorov a trendov pomocou prehľadávania vo veľkých množstvách údajov uložených v databázach pomocou použitia technológií na rozpoznávanie vzorov (ang. pattern recognition technologies), ako aj štatistických a matematických techník [2]. Data mining model popisuje postupnosť a prípadne konfiguráciu jednotlivých metód data mining až konkrétnych algoritmov. Predstavovaný data mining model sa skladá zo 4 krokov. Vstupom do tohto modelu sú hodnoty nameraných denných priemerov sledovaných premenných pre každú elektrolytickú pec za sledované obdobie.

1. Fáza: predpríprava údajov. Keďže ide o kontinuálny proces, namerané hodnoty nie je možné považovať za nezávislé. Z pohľadu cieľa tejto práce je možné sa pozerieť na správanie pecí za jednotlivé mesiace, pričom by ale pri použití obvyklého prístupu výpočtu len aritmetického priemeru a smerodajnej odchýlky došlo k strate dôležitých informácií o štatistickej distribúcii danej premennej počas sledovaného mesiaca. Preto som sa rozhodol pre každý mesiac a sledovanú premennú vypočítať 7 parametrov štatistickej distribúcie a to: aritmetický priemer, medián, horný a dolný kvartil a najmenšiu a najväčšiu hodnotu. Pomocou týchto parametrov je možné oveľa presnejšie popísať štatistickú distribúciu transformovaných údajov. Ďalšou výhodou je výrazná redukcia počtu spracovávaných údajov bez významnej straty presnosti. Pre ilustráciu v prípade segmentácie 226 elektrolytických pecí a pri sledovaní 13 základných parametrov každej pece ide o 1 072 370 údajov. Transformáciou týchto údajov predstaveným spôsobom sa zredukuje počet údajov na 246 792, čo znamená viac ako štvornásobnú redukciu počtu údajov.

2. Fáza: hierarchická zhluková analýza upravených údajov vykonávaná samostatne pre každý mesiac. Cieľom zhlukovej analýzy je zhlukovať analyzované údaje do skupín podľa ich príbuznosti, pričom hierarchické metódy zhlukovej analýzy vytvárajú vnorenú sekvenciu zhlukov v rozmedzí od jedného zhluku k N zhlukom pre

súbor údajov s N údajovými bodmi [3]. Výsledok tejto analýzy je zvyčajne zobrazovaný formou dendrogramu, pomocou ktorého je možné znázorňovať vzťahy medzi jednotlivými zhlukmi. Príklad náhľadu dendrogramu pre jeden mesiac a 226 pecí je na obr. 1. Na základe odhadu počtu kontrolných skupín sa následne zvýraznia zhluky (na obr. 1 zvýraznené obdĺžnikom) a vyexportuje príslušnosť pecí k jednotlivým identifikovaným zhlukom. Tento postup sa zopakuje pre každý mesiac.



Obr. 1 Príklad dendrogramu pre 226 pecí pre vybraný mesiac

3. Fáza: Z dôvodu rôznych vplyvov počas sledovaného obdobia (počasie, zmena vstupných surovín a pod.) je možné sledovať zmeny v rozdelení sledovaných elektrolytických pecí do zhlukov. Preto je potrebné použiť opäť určitý spôsob sumarizácie rozdelení. Z tohto dôvodu prebieha v 3. fáze generovanie asociačných pravidiel z údajov o príslušnosti k jednotlivým zhlukom počas celého sledovaného obdobia. Tým sa odhalia asociačné pravidlá popisujúce skupiny elektrolytických pecí nachádzajúcich sa so zvolenou mesačnou pravidelnosťou v rovnakých zhlukoch. Asociačné pravidlo je implikácia vo forme $X \Rightarrow Y$ pričom X a Y sú dve disjunktné položkové množiny t.j. $X \subseteq I, Y \subseteq I, X \cap Y = \emptyset$ [4]. To, čo vyjadruje silu vzťahu daného asociačného pravidla, je jeho podpora $X \Rightarrow Y$ v D . Ide o podporu zjednotenia $X \cup Y$, t.j. ide o relatívnu početnosť spoločného výskytu všetkých položiek, ktoré sa vyskytujú v asociačnom pravidle [4]. Pomocou nastavenej hodnoty pre podporu je možné vygenerovať asociačné pravidla, ktoré predstavujú skupiny pecí s rovnakým správaním sa napr. v 8 mesiacoch z 12 alebo viac. V takomto prípade by bola hľadaná spoľahlivosť pri hľadaní 10 kontrolných skupín každý mesiac 12 možných výskytov / (10 zhlukov x 12 mesiacov) = 0,1 a viac.

4. Fáza: Množstvo vygenerovaných asociačných pravidiel je vzhľadom na nestabilitu procesu relatívne vysoké, pričom mnohokrát sa elektrolytické pece nachádzajú vo viacerých pravidlách. Z tohto dôvodu je ešte potrebné znovu použiť zhlukovú analýzu, s cieľom zoskupovať elektrolytické pece z vygenerovaných asociačných pravidiel do zhlukov na základe pravidiel čo najčastejšieho výskytu v rovnakom zhluku. Takto použitá hierarchická zhluková analýza generuje najväčšie možné skupiny elektrolytických pecí, pri zohľadnení nastavenej úrovne podpory z fázy generovania asociačných pravidiel. Keďže ide o hierarchickú metódu na základe skúmania vygenerovaného dendrogramu, je možné určiť aj mieru s akou daná

elektrolytická pec patrí do daného zhluku. Táto miera sa pri zápise prvkov zhluku premieta do ich poradia zľava doprava. Výsledok tejto fázy sú teda zhluky elektrolytických pecí s minimálne definovanou podporou, teda počtom mesiacov, v ktorých sa dané pece nachádzali v rovnakom zhluku. Ich poradie v týchto zhlukoch hovorí o miere tejto analógie. Výsledkom sú teda skupiny elektrolytických pecí, ktoré sumarizujú správanie sa týchto pecí počas celého sledovaného obdobia.

ZÁVER

Predstavovaný data minig model je súčasťou dizertačnej práce s názvom *Využitie data mining metód v manažérskych systémoch* a jeho úlohou je segmentácia elektrolytických pecí do kontrolných skupín, pre ktoré bude následne možné vytvoriť presnejšie modely predikcie vybraných parametrov. Z praktického hľadiska riadenia skúmaného procesu môže byť prínosom aj analýza dôvodov, pre ktoré sa pece správajú analogicky. Takáto analýza môže odhaliť skryté vzťahy, či už z pohľadu rozdielnosti v použitých materiáloch alebo postupoch, ktoré majú významný vplyv na správanie sa elektrolytickej pece. Je potrebné podotknúť, že odhalené vzťahy budú vygenerované na základe vstupných údajov konkrétneho výrobného procesu za dané časové obdobie a preto nie je možné výsledky bez ďalšieho overenia generalizovať, resp. chápať ako časovo nezávislé aj v prípade výrobného procesu s identickou technológiou, keďže napriek tomu môžu existovať rozdiely v postupoch, vstupných surovinách alebo použitých materiáloch.

LITERATÚRA

- [1] Chen, J.J.J., Taylor, M.P.: Control of Temperature and Aluminium Fluoride in Aluminium Reduction, Aluminium. International Journal of Industry, Research and Applications 81,678–682 (2005)
- [2] The Gartner Group. [online]. [cit 2010-21-03]. www.gartner.com.
- [3] D. T. Pham, A. A. Afify: Clustering techniques and their applications in engineering. Proc. IMechE Vol. 221 Part C: J. Mechanical Engineering Science s 1445-1459.
- [4] Paralič, J.: Objavovanie znalostí v databázach: Košice, FEI TUKE, 2003, s.88, ISBN: 80-89066-60-7.

SIMULÁCIA VÝROBNÉHO PROCESU S CIEĽOM ZVÝŠENIA SPOLÁHLIVOSTI PRODUKTU

SIMULATION OF THE MANUFACTURING PROCESS TO INCREASE RELIABILITY PRODUCT

*Michal Hovanec, Hana Pačaiová
TUCE, Hutnícka fakulta, Letná 9, 042 00 Košice*

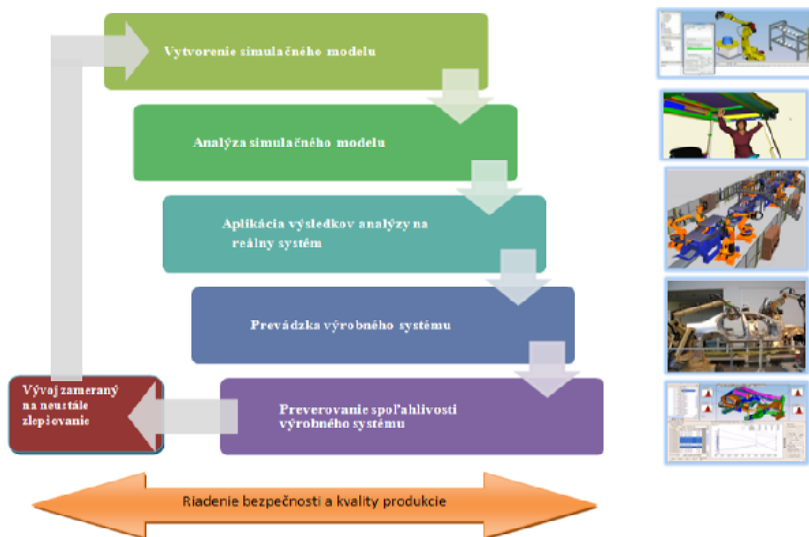
ABSTRACT

Simulation of the production process (VP), (Fig. 1) consists of creating a conceptual design through 3D modeling, rendering and animation of its individual components. Based on the animation VP is possible to define bottlenecks that limit the system and suggest remedial measures so that the required quality of production, and hence its results you want a quality product for the customer. Reliability of the proposed production system optimal solution can be achieved if the process is supported by integrating quality management and risk management at each step.

ÚVOD

Podstatnými informáciami – získanými zo simulačných experimentov – sú informácie o využívaní jednotlivých prvkov modelu (strojov, zásobníkov, dopravníkov, pracovníkov a iné), o priebehoch vytvárania frontov, o rozdelení priebežných časov výrobkov a rôzne ďalšie informácie, ktoré umožňujú určiť, kde sú v modelovanom systéme úzke miesta a ktoré zariadenia systému sú nevyužívané [1]. Zároveň však simulácia slúži pri predbežnej analýze rizika, ako aj analýze možností starostlivosti jednotlivých technologických zariadení. Najdôležitejším prvkom, ktorý je potrebné zohľadniť v pracovnom procese je človek - zamestnanec v organizácii. Neustále zlepšovanie a trvalo udržateľný rozvoj v rámci manažérstva kvality v organizácii je možné uskutočňovať dvomi spôsobmi:

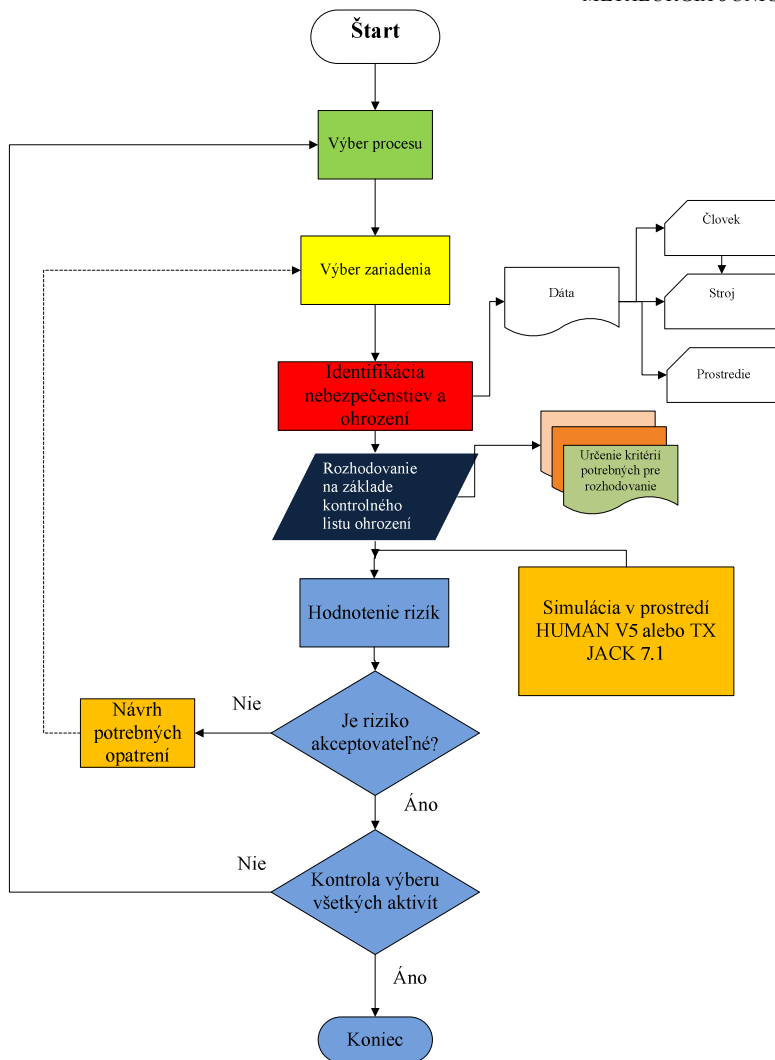
- zlepšenia s využitím existujúcich metód a techník,
- zlepšenia aplikáciou nových metód a techník/ využitím progresívnych nástrojov pre optimalizáciu pracovného procesu zohľadnením ergonomických požiadaviek vzhľadom na zamestnanca v systéme človek - stroj - prostredie (Č-S-P) - aplikáciou simulačných nástrojov ako napríklad HUMAN V5 a TX JACK pre predikciu alebo nápravné opatrenia v rámci pracovného procesu.



Obr. 1 Priebeh simulácie výrobného procesu

Na vznik nezhôd a nekvality produktov vplyvajú aj individuálne obmedzenia, ktoré sú závislé na schopnosti daného jedinca ako funkcie špecifických charakteristík (napr. vek, pohlavie, či antropometria).

Ergonomické aspekty pracovných podmienok predstavujú nezanedbateľnú časť podieľajúcu sa na kvalite a spoľahlivosti pracovného procesu a tým aj na jeho výstupe v podobe požadovaného výrobku. Tieto aspekty sú orientované na človeka, tak aj na jeho spôsob vykonávania pracovnej činnosti. To znamená, že nie každý pracovný proces, ktorý je nastavený správne musí byť aj správne realizovaný. Medzi rizikové faktory, na tejto úrovni patria: biomechanické faktory sily, nevhodné pozície a opakované úkony. Nižšie, na obr. 2 je uvedený postup identifikácie rizík vyplývajúcich z nevhodných pracovných polôh v podobe vývojového diagramu.



Obr. 2 Algoritmus pre identifikáciu ergonomických rizík vyplývajúcich z VP

Hodnotenie podľa platnej legislatívy

Pre hodnotenie pracovných polôh je okrem ostatných spôsobov a metód signifikantným dokumentom platná vyhláška [2], ktorá je zároveň zhodná s Európskou normou EN 1005. Predmetná norma bola navrhnutá na základe požiadaviek konštruktérov, ktorí navrhujú v rámci projekčnej metodiky rôzne stroje a technické zariadenia. Pri vypracovaní tejto normy participovala Technická komisia pre ergonómiu. Pre kvalitu pracovných podmienok a pre kvalitu pracovných činností je

potrebné identifikovať rizikové pracovné podmienky a hlavne vykonať intervencie v podobe nápravných opatrení. V praxi to znamená správne prevedenie pracovného procesu, t.j. nastaviť pracovnú polohu konkrétneho pracovníka v súvislosti s obsluhou strojov. Európska norma EN 1005 obsahuje spôsob hodnotenia pracovných polôh, v ktorej sa diverzifikujú na tri základné polohy:

- prijateľná,
- podmienenene prijateľná,
- neprijateľná.

Kritériom pre zaradenie do kategórie je rozsah pohybov v niekoľkých stupňoch pre krk/hlavu, horné a dolné končatiny. Podmienenosť je daná aj ďalšími okolnosťami ako sú:

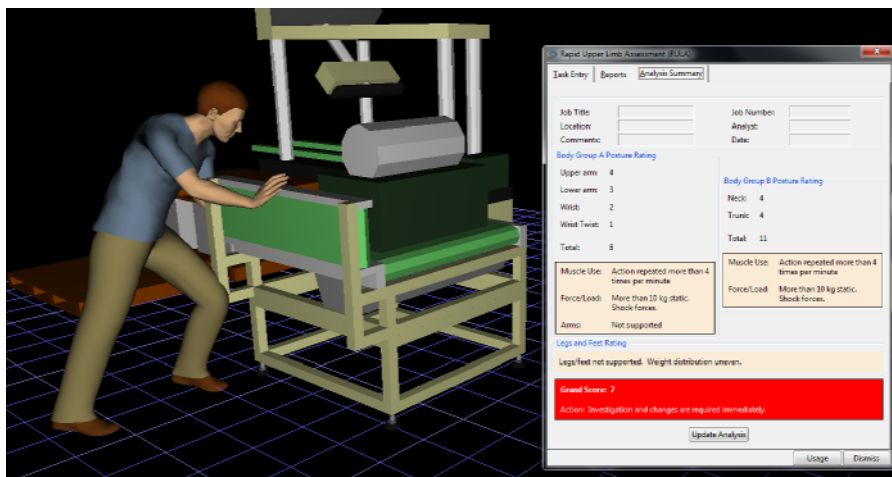
- trvanie pohybu,
- frekvencia pohybu,
- hmotnosť bremena.

Modelovanie pracovného prostredia v softvérovom prostredí Technomatix Jack alebo Delmia HUMAN V5 umožňuje sledovanie vzťahu ergonomických faktorov vplývajúcich na človeka aj s pohľadu pracovnej polohy v návaznosti na obsluhu strojového zariadenia v pracovnom procese. Možnosť zmeny antropometrických charakteristík navyše poskytuje jasnejšiu predstavu o rozdielnych potrebách, možnostiach a obmedzeniach zamestnancov v rôznych vekových kategóriách. Táto dispozičná vlastnosť softvérového portfólia z radu PLM produktov umožňuje včas identifikovať riziká v pracovných procesoch a zároveň poskytuje možnosť nastavenia či správneho priradenia toho ktorého zamestnanca k obsluhu stroja alebo naopak prispôbiť stroj k možnostiam daného zamestnanca, viď obr. 3 vizualizácia konkrétneho zamestnanca v prostredí Technomatix JACK 7.1 a obr. 4 vizualizácia konkrétneho zamestnanca v prostredí HUMAN Builder V5 R21.

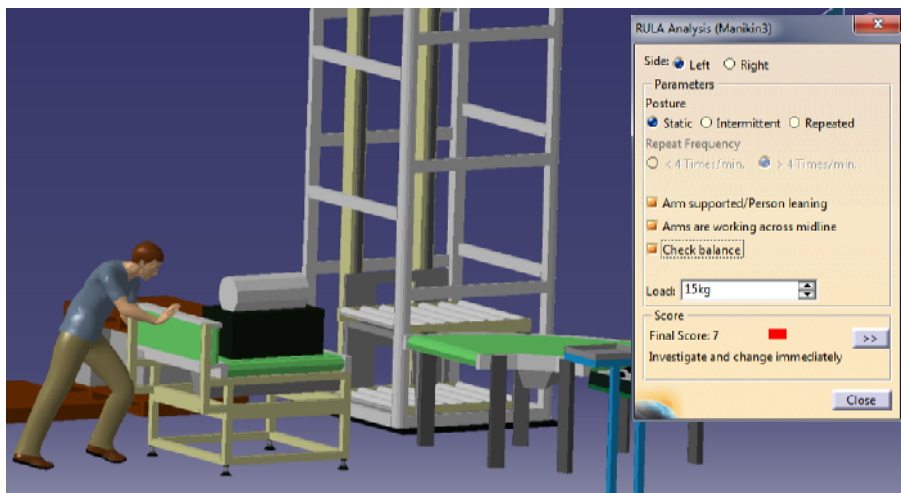


Obr. 3 Zdokumentovaný pracovný proces s možnosťou identifikácie rizík

To značí navrhnuť také technické opatrenia, ktoré zabezpečia optimálne využitie antropometrických dispozícií zamestnanca za účelom jeho maximálnej možnej produktivity a efektivity bez ohrozenia poškodenia jeho zdravia. Prispôbiť pracovné prostredie človekovi s dôrazom na kvalitu vykonanej pracovnej činnosti.



Obr. 4 Vyhodnotenie ergonomického rizika v prostredí Technomatix Jack 7.1



Obr. 5 Vyhodnotenie ergonomického rizika v prostredí HUMAN Builder V5 R21

Na základe vyhodnotenia ergonomického rizika so zameraním na horné končatiny prostredníctvom metódy RULA v prostredí Technomatix Jack ako aj v prostredí

HUMAN V5 od Delmie je možné identifikovať konkrétnu časť najviac postihnutú daným procesom. Zároveň je tu priestor pre komparáciu výsledkov zamestnanca pri výkone tej istej pracovnej činnosti od dvoch nezávislých producentov softvérových produktov.

ZÁVER

Neustály vývoj v oblasti IKT a softvérové možnosti sú predpokladom nárastu a opodstatnenia simulácie pri výrobných procesoch v organizáciách. Aplikácia progresívnych nástrojov pre optimalizáciu pracovného procesu zohľadnením ergonomických požiadaviek umožňuje neustále zlepšovania manažérstva kvality a zároveň je predpokladom spoľahlivého pracovného procesu s výstupom kvalitného produktu. Pomocou softvérového riešenia je možná včasná identifikácia rizík, redukcia nespoľahlivosti procesu, nepodarkovosti produktov a prevedenie nápravných opatrení bez poškodenia zdravia.

LITERATÚRA

- [1] JERZ, V.: *Simulácia pri projektovaní výrobných systémov*: [cit. 11.02.2012]. [s.a.]Online:<http://www.autopriemysel.sk/index.php?option=com_content&task=view&id=104&Itemid=118 >.
- [2] Vyhláška č. 542/2007 Z.z. o podrobnostiach o ochrane zdravia pred fyzickou záťažou pri práci
- [3] EUROPEAN FOUNDATION FOR THE IMPROVEMENT OF LIVING AND WORKING CONDITIONS: *Working conditions of an ageing workforce, 2008, Luxembourg*: Office for Official Publications of the European Communities ISBN 978-92-897-0815-9.

TVORBA PFC EMISIÍ Z ANÓDOVÉHO EFEKTU PRI VÝROBE ELEKTROLYTICKÉHO HLINÍKA

FORMATION OF THE PFC EMISSIONS FROM ANODE EFFECT IN PRIMARY ALUMINIUM PRODUCTION

*Zuzana Jurčišinová, Edita Virčíková
Hutnícka fakulta Technickej univerzity v Košiciach
Katedra integrovaného manažérstva*

ABSTRACT

This article describes the generation of two perfluorinated compounds (PFC), tetrafluoromethane (CF_4) and hexafluoroethane (C_2F_6) which are produced periodically during primary aluminum production by the Hall-Héroult process.

ÚVOD

Prímárny hliník sa v súčasnosti vyrába výhradne Hall-Héroultovým elektrolytickým procesom, v priebehu ktorého vznikajú 2 plnofluorované uhľovodíky (PFC):

- tetrafluórometán CF_4 ,
- hexafluóroetán C_2F_6 .

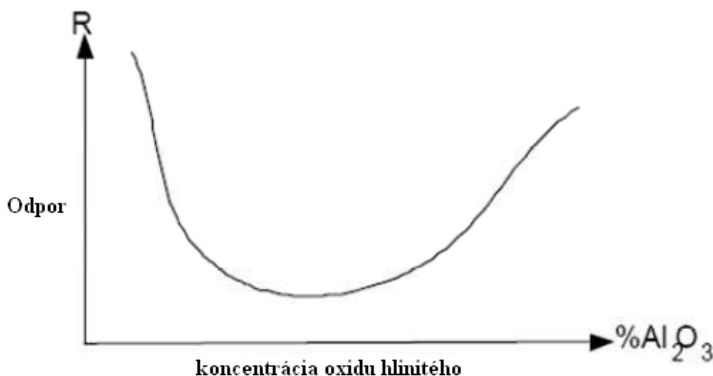
Tieto vznikajú diskontinuálne len v tých prípadoch, keď obsah Al_2O_3 v roztavenom soľnom kúpeli dosiahne kritickú hustotu prúdu (kritickú hodnotu). Pod touto hodnotou rastie napätie a z roztavenej zmesi solí sa začínajú pri elektrolýze emitovať PFC emisie. Počas elektrolýzy hliníka sa koncentrácia Al_2O_3 v elektrolyte znižuje a v prípade, že klesne asi na 1 %, nastáva anódový efekt. Pri elektrolytickej výrobe hliníka má anódový efekt principiálne dvojaký význam:

- a. Uľahčuje kontrolu procesu a je ukazovateľom normálneho chodu.
- b. Zvyšuje spotrebu elektrickej energie a fluoridov, z čoho vyplýva, že je nutné znížiť počet anódových efektov na minimum (cca na 0,3 - 0,6 efektov na elektrolýzer na deň).

Anódový efekt je periodicky sa opakujúci iskrový výboj, pri ktorom sa na anóde objaví svietiaci kruh malých iskrových výbojov charakteristický pre elektrolýzu hliníka. Napätie na vani elektrolýzera stúpne zo 4,5 na 30 - 40 V [1,2].

Zo štúdia celého radu výskumných prác je možné mechanizmus anódového efektu opísať nasledovne: Pri normálnom obsahu Al_2O_3 zmáča tavenina dobre povrch anódy a pomáha bublinkám vznikajúcich plynov, aby sa rýchlo odtrhli a unikli. So znižovaním obsahu Al_2O_3 klesá zmáčanlivosť elektrolytu a pri prekročení určitej hodnoty (asi 1 %), prestane tavenina zmáčať anódu úplne. Preto bublinky plynu zostanú na povrchu anódy, vzrastie odpor na rozhraní anódy a elektrolytu, prekročí sa kritická hustota prúdu a nastane anódový efekt.

Anódové efekty môžu trvať od niekoľkých sekúnd, po niekoľko minút. Sú primárnym dôvodom zvyšovania napätia v peci a následnej tvorby emisií PFC z procesu.



Obr. 3 Závislosť odporu elektrolyzéra od koncentrácie oxidu hlinitého

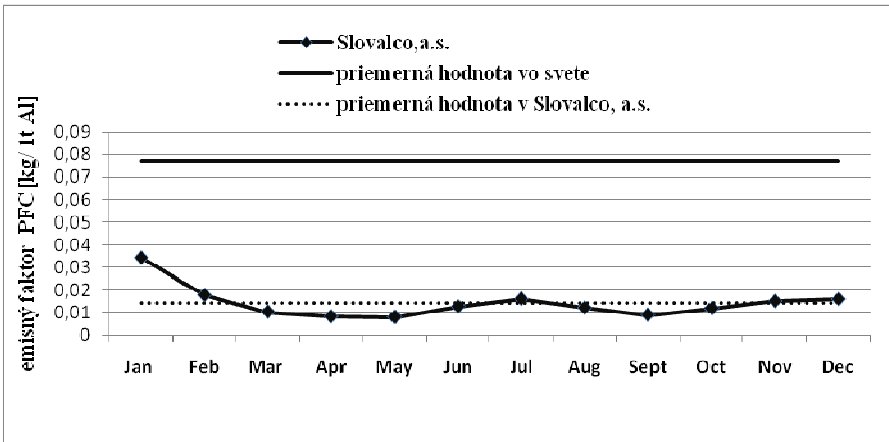
Špecifické sekvencie reakcií, ktoré vedú k vytvoreniu a uvoľneniu CF₄ a C₂F₆ sú stále predmetom štúdií. Vo vedeckých štúdiách sa vyskytujú rôzne názory, ktoré sú často protichodné. Niektorí výskumníci vyslovili domnienku, že na povrchu anódy sa môže vytvoriť odporová vrstva C-F, ktorá pri rozklade vytvorí zložky PFC. V každom prípade údaje z meraní ukázali, že pri výskyte anódového efektu sa okamžite uvoľňujú obidve zlúčeniny (CF₄ a C₂F₆). Uvoľňovanie pokračuje až do okamihu uhasenia anódového efektu. Počas anódového efektu je množstvo emisií PFC vysoko variabilné. Množstvo emisií a tým aj koncentrácia PFC počas anódového efektu prudko rastie a potom po uhasení anódového efektu opäť rýchlo klesá na úroveň bežnú v atmosfére. Je potrebné zdôrazniť, že technika merania emisií PFC musí byť schopná tieto výkyvy presne zohľadňovať.

Prečo merať emisie PFC?

Ústredným prvkom akejkoľvek štúdie o klimatických zmenách je vývoj inventarizácie emisií, ktoré identifikujú a kvantifikujú antropogénne zdroje a miesta výskytu skleníkových plynov. Najpresnejšie odhady emisií PFC z elektrolytickej výroby hliníka využívajú špecifické emisné faktory pre daný závod, založené na meraniach v jednotlivých výrobných prevádzkach. Priemysel a vlády vo všeobecnosti používajú inventarizačnú analýzu na podporu troch hlavných iniciatív:

1. Benchmarking a zlepšovanie procesov:

Benchmarking je dôležitým riadiacim nástrojom, ktorý organizáciám a vládám pomáha posudzovať emisie, stanovovať ciele a vytvárať stratégie pre znižovanie emisií. Poznatky získané z merania emisií PFC v jednotlivých závodoch môžu byť základom dobre sformulovaného plánu na zlepšovanie procesov. Presná inventarizácia emisií PFC je dôležitá aj pri benchmarkingu práce/výkonnosti voči iným výrobcam, ktorí pracujú podobnými technológiami.



Obr. 4 Benchmark vyprodukovaných emisií PFC na 1 tonu primárneho hliníka v roku 2010 [3]

2. Rámcová dohoda OSN o klimatických zmenách:

Krajiny, ktoré sú signatármi Rámcovej dohody OSN o klimatických zmenách sú zodpovedné za zverejňovanie ročnej inventarizácie emisií skleníkových plynov. Signatármi rámcovej dohody je viac ako stoosemdesiat krajín, ktoré v rámci svojej národnej inventarizácie ročne zbierajú údaje o emisiách z priemyselných procesov. Meranie emisií PFC umožňuje vytvoriť presnejšiu inventarizáciu tak, že namiesto predvolených hodnôt sa použijú špecifické emisné faktory pre daný závod.

3. Trhové mechanizmy:

Kjótsky protokol obsahuje viaceré trhové mechanizmy, vrátane obchodovania s emisiami, mechanizmu čistého rozvoja a spoločnej implementácie, ktoré poskytujú flexibilitu a znižujú celkové náklady pre dosiahnutie zníženia emisií skleníkových plynov. Tieto flexibilné mechanizmy sú založené na pridelovaní finančnej hodnoty zníženiam emisií (napr. USD za tonu zníženého uhlíkového ekvivalentu). Účasť na predaji kreditov generovaných v rámci týchto programov vyžaduje presné a overiteľné zníženia emisií. Špecifické merania v závodoch poskytujú najpresnejšiu dokumentáciu o množstvách emisií PFC. Na verifikáciu zníženia emisií a umožnenie obchodovania sú dôležité akceptované a schválené meracie postupy.

Medzinárodný hliníkársky inštitút (International Aluminium Institute - IAI) podporuje globálne prieskumy správania sa anódových efektov a emisií PFC. V USA sa výrobcovia primárneho hliníka zaviazali znížiť emisie PFC prostredníctvom Dobrovoľného hliníkárskeho priemyselného partnerstva, ktoré je dobrovoľným partnerstvom medzi jednotlivými výrobcami primárneho hliníka a americkou EPA (Environmental Protection Agency). Aj iné krajiny sa priemyselnými a vládovými iniciatívami zaväzujú znížiť emisie PFC z výroby hliníka. Multilaterálne Ázijské pacifické partnerstvo obsahuje ďalšiu iniciatívu zameranú na zníženie emisií PFC z výroby primárneho hliníka.

ZÁVER

Otázka riešenia problematiky prudkého nárastu skleníkových plynov za posledné desaťročia, s tým spojené klimatické zmeny a fakt, že plnofluórované uhľovodíky pribudnú v roku 2013 do Európskej schémy obchodovania s emisnými kvótami sú hlavnými vážnymi dôvodmi zamyslenia sa veľkých znečisťovateľov životného prostredia nad znižovaním týchto emisií.

LITERATÚRA

- [1] Marks, J. & EPA – U.S. Environmental Protection Agency & International Aluminium Institute, “Protocol for Measurement of Tetrafluoromethane (CF₄) and Hexafluoroethane (C₂F₆) Emissions from Primary Aluminium Production”, EPA č. 68-W7-0069, April 2008.
- [2] International Aluminium Institute, „Result of the 2009 Anode Effect Survey, Report on the Aluminium Industry’s Global Perfluorocarbon Gases Emissions Reduction Programme“, London, July 2010.
- [3] Interné dokumenty Slovalco, a.s. Žiar nad Hronom, 2011.

KPI V MANAŽÉRSKÝCH PROCESOV V PODMIENKACH SLOVENSKEHO PRIEMYSLU

KPI IN MANAGEMENT PROCESSES IN SLOVAK INDUSTRY CONDITIONS

Jana Namešanská, Hana Pačiová

Katedra integrovaného manažérstva HF/Katedra bezpečnosti a kvality produkcie SjF

ABSTRACT

A major reason why performance measurement processes is the assurance that they meet all requirements at all stages of production to be able to identify non-compliant process as soon as possible, thus opening the way for corrective action and continuous improvement. Most attention is given to the primary process, but this approach is not correct, because a significant proportion of managerial processes affect the overall performance of the organization.

ÚVOD

Jednou zo základných požiadaviek súčasných systémov manažérstva je meranie výkonnosti procesov. Pod meraním výkonnosti procesov sa rozumejú aktivity, ktoré poskytujú presné a hlavne objektívne informácie o jednotlivých procesoch tak, aby mohli byť priebežne riadené. Preto je potrebné určiť kľúčové ukazovatele výkonnosti (KPI - Key Performance Indicators), ktoré budú objektívne charakterizovať výkonnosť procesov. V organizáciách sa najväčšia pozornosť venuje hlavne meraniu výkonnosti výrobných procesov prostredníctvom počtu vyrobených kusov alebo počtom nepodarkov a pod. V súčasnosti druhou oblasťou, v ktorej sa navrhujú, merajú a vyhodnocujú ukazovatele výkonnosti je ekonomická, resp. finančná oblasť. Tieto ukazovatele sú zamerané hlavne na zisk a straty organizácie. Takýto prístup v meraní výkonnosti zameraný len na tieto oblasti nie je správny, pretože aj výkonnosť nevýrobných procesov (manažérske a podporné) ako napr. návrh a vývoj nového produktu, údržba, marketing a pod. sa významným spôsobom podieľajú na celkovej výkonnosti organizácií.

POTREBA DEFINOVANIA MANAŽÉRSKÝCH PROCESOV

Žiadna norma, predpis ale iný medzinárodné uznávaný dokument presne nedefinuje, čo to manažérske procesy vlastne sú. Viacero autorov sa zhodlo na definícii: Manažérske procesy sú prvky podnikového vedenia, riadenia a rozhodovania manažmentu organizácie. Táto definícia vychádza zo skúseností z delenia procesov hlavne v oblastiach systémoch manažérstva, avšak nie je potvrdená nijakým relevantným medzinárodné uznávaným dokumentom. Je iba všeobecne známa. Preto sa objavuje otázka, čo to vlastne manažérske procesy sú? Je minimálne pozoruhodné, že delenie procesov na manažérske, hlavné a podporné sa objavuje hlavne v oblasti Systému manažérstva kvality, avšak súbor noriem ISO 9000 nedefinuje ani jednu z týchto skupín. Ba čo viac, v týchto normách sa ani nenachádza takéto rozdelenie procesov, pričom v praxi je takéto rozdelenie bežná vec. Odkiaľ sa teda

berie delenie procesov na tieto tri oblasti? Každá organizácia si môže zadefinovať manažérske procesy podľa svojich potrieb a uváženia. Platí to nie len pre manažérske, ale taktiež aj pre hlavné a podporné procesy, pričom organizácia si môže rozdeliť procesy aj do viacerých oblastí, resp. skupín a taktiež môže tieto skupiny aj inak nazvať. Ďalší autori definujú manažérske procesy nasledovne: Manažérske procesy zahŕňajú plánovanie, organizovanie, personálne zabezpečenie, riadenie a kontrolu činností podniku. Z daných dostupných definícií a absencie jednoznačného definovania manažérskych procesov, vyplýva, že nemožno s istotou povedať aký proces jednoznačne patrí do skupiny manažérskych procesov a aký nie. Jednoznačné pridelenie procesu k nejakej skupine je obtiažné aj z toho hľadiska, že všetky procesy spolu súvisia a sú previazané.

KPI A ICH VYUŽITIE

Každá organizácia by si mala na základe monitorovania a merania zvoliť skupinu ukazovateľov, prostredníctvom ktorých dokáže jasne identifikovať stav daných procesov, resp. organizácie, ktorú tieto procesy reprezentujú. Tieto ukazovatele sa všeobecne označujú ako kľúčové ukazovatele výkonnosti, označované ako KPI.

KPI (Key Performance Indicator) je meraná charakteristika (alebo súbor charakteristík) javu, ktorá podľa daného vzorca hodnotí vývoj (ukazovatele súvisia s cieľmi!) [3]. Ide o ukazovateľ, ktorý kvantifikuje výkonnosť konkrétneho procesu s ohľadom na tvorbu výstupov a pridanej hodnoty.

Existuje viacero definícií KPI. Jedna z nich hovorí, že KPI možno chápať ako komplexné veličiny, ktoré presne informujú vlastníka procesu o vývoji a výkonnosti procesu. KPI musia mať zmysel, je potrebné presne určiť prečo vlastník potrebuje sledovať práve túto veličinu [1]. Vlastníkovi musí byť zrejmé čo sleduje a aký má sledovaný priebeh zmysel. Je dôležité brať do úvahy fakt, že hodnoty ukazovateľov sa v čase menia.

VYUŽÍVANIE KPI V SLOVENSKÝCH ORGANIZÁCIÁCH

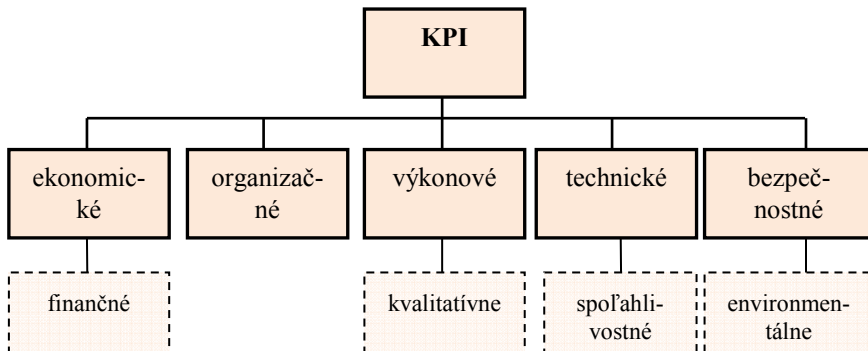
Z dostupných materiálov z daných organizácií je možné aktuálne využívané KPI na manažérskej úrovni rozdeliť do nasledujúcich oblastí:

Nielen v podmienkach slovenského priemyslu, ale ani v celosvetovom ponímaní neexistuje jednotná štruktúra ukazovateľov, ktorá by plnila úlohu určitého „návodu“ ako správne implementovať a využívať KPI v organizáciách. Každá organizácia sama navrhne ukazovatele, ktorých meranie má pre ňu význam ako aj ich počet. Keďže každá organizácia má individuálne potreby, čo sa týka merania výkonnosti procesov, absenteje jednotná štruktúra týchto ukazovateľov, avšak aj v tejto oblasti už vznikajú podnety na vytvorenie takejto štruktúry, ktorá by bola aspoň základom pre správne zvolenie ukazovateľov merania výkonnosti procesov a na základe ktorej by už organizácie jednotlivé ukazovatele rozvíjali, príp. prispôbovali svojim potrebám (napr. EN 15341 Údržba. Kľúčové ukazovatele výkonnosti).

V podmienkach slovenského priemyslu bola na základe týchto podnetov vykonaná analýza zavedených a aktuálne používaných KPI v piatich rôznych organizáciách:

- výrobca hliníka,
- výrobca ocele,
- prepravca plynu,
- jadrová elektráreň,
- vodná elektráreň.

Z dostupných materiálov z daných organizácií je možné aktuálne využívané KPI na manažerskej úrovni rozdeliť do nasledujúcich oblastí:



Obr. 1 Rozdelenie KPI

- **ekonomické** (predstavujú tú časť ukazovateľov, ktoré zohľadňujú ekonomický efekt/dôsledok, môžu sem patriť aj finančné),
- **organizačné** (predstavujú ukazovatele vychádzajúce z riadenia činnosti),
- **výkonové** (ukazovatele, ktoré poukazujú na samotné procesy/činnosti, môžu sem patriť aj KPI v oblasti kvality),
- **bezpečnostné/environmentálne** (predstavujú tú časť ukazovateľov, ktoré zohľadňujú efekt v oblasti BOZP, môžu sem patriť aj environmentálne),
- **technické** (patria sem aj spoľahlivostné KPI).

ANALÝZA KPI V JEDNOTLIVÝCH OBLASTIACH

- **ekonomické/finančné** (Porovnávané organizácie: Vodná elektrárň – Prepravca plynu)

Z danej analýzy vyplýva, že KPI u týchto organizácií sa prekrývajú iba minimálne a to v oblasti nákladov na údržbu. Najviac zhody, resp. spoločných znakov boli pri ukazovateľoch z oblasti údržby. Dôvodom toho môže byť existencia normy EN 15341 Údržba. Kľúčové ukazovatele výkonnosti.

- **organizačné** (Porovnávané organizácie: Vodná elektrárň – Prepravca plynu)

Z analýzy vidieť, že počet organizačných ukazovateľov v analyzovaných organizáciách je nepostačujúci, a preto výsledky analýzy nie sú dostatočne objektívne: neexistujú rovnaké KPI ani spoločné znaky pre túto skupinu ukazovateľov.

- **výkonové/kvalitatívne** (Porovnávané organizácie: Výrobca ocele – Prepravca plynu)

Z vykonanej analýzy nevidieť zhodu ani v jednom ukazovateli. Nasledujúce ukazovatele boli použité iba v jednej organizácii. Čo je zarážajúce, pretože tento typ ukazovateľov by mal byť (je možné použiť) použitý v každej organizácii, teda aspoň v tých, ktoré sú certifikované podľa ISO 9001, pretože jedna z požiadaviek ISO 9001 je monitorovanie spokojnosti zákazníkov podľa článku 8.2.1.

- **technické/spoľahlivostné** (Porovnávané organizácie: Vodná elektrárň – Prepravca plynu)

Z danej analýzy vidieť zhodu v troch používaných KPI a to v oblastiach údržby. Dôvodom toho môže byť už spomínaná norma EN 15341 Údržba.

- **bezpečnostné** (Porovnávané organizácie: Výrobca hliníka – Výrobca ocele – Prepravca plynu – Jadrová elektrárň)

V porovnávaných organizáciách je táto skupina KPI najviac zastúpená. Z danej analýzy vyplýva, že aj napriek dostatočnému počtu ukazovateľov sa v týchto organizáciách nevyskytuje ani jedno rovnaké KPI.

- **environmentálne** (Porovnávané organizácie: Výrobca hliníka – Výrobca ocele – Prepravca plynu)

Z danej analýzy vyplýva, že environmentálne ukazovatele nie sú rovnaké v daných organizáciách.

ZÁVERY Z ANALÝZY

Z analýz vykonaných po jednotlivých skupinách ukazovateľov v piatich rôznych organizáciách vyplývajú tieto všeobecné závery:

- dané ukazovatele sú príliš špecificky a úzko orientované pre potreby daných organizácií,
- nedostatočná pozornosť zo strany organizácií na organizačné ukazovatele,
- pomerne dobré zastúpenie bezpečnostných a environmentálnych ukazovateľov,
- jedinou organizáciou, ktorá využíva ukazovatele zo všetkých spomínaných piatich oblastí je Prepravca plynu,
- najviac zhody, resp. spoločných znakov boli pri ukazovateľoch z oblasti údržby. Dôvodom toho môže byť existencia normy EN 15341 Údržba. Kľúčové ukazovatele výkonnosti.

Pri bezpečnostných a environmentálnych ukazovateľoch je zarážajúce, že každá organizácia má iné KPI, keďže sú to oblasti, ktoré upravujú aj zákony a vyhlášky (napr. Štatistika úrazovosti – povinný údaj pre štatistiky EÚ). Aj preto je dobré sa zamyslieť nad potrebou vytvorenia jednotnej štruktúry ukazovateľov použiteľnej pre meranie výkonnosti rôznych manažérskych procesov.

Avšak nie len pre túto oblasť by bolo vhodné vytvoriť štruktúru KPI a tým zjednotiť meranie výkonnosti procesov. Zároveň by bolo možné porovnať hodnoty medzi organizáciami (benchmarking). Samozrejme, táto štruktúra by obsahovala iba všeobecné a základné ukazovatele, na základe ktorých by si organizácie navrhli ďalšie ukazovatele, ktoré by boli prispôbené podmienkam danej organizácie.

ZÁVER

Z vyššie uvedených dôvodov sa čoraz častejšie ozývajú hlasy odborníkov z tejto oblasti a upozorňujú na nutnosť vytvorenia globálnej štruktúry ukazovateľov merania výkonnosti procesov. Cieľom tejto štruktúry by bolo definovať relevantné ukazovatele a následne ich štruktúru, ktoré budú použiteľné vo všetkých organizáciách na manažérskej úrovni. Dôležité je najprv zmapovať procesy a pre jednotlivé pro-

cesy vytvárať KPI. Nie je cieľom vytvoriť pre každý proces ukazovateľ z každej skupiny (ekonomické, organizačné, výkonové, technické, bezpečnostné a environmentálne), ale vytvoriť štruktúru relevantných KPI pre daný proces.

Z tejto štruktúry ukazovateľov si potom organizácie vyberú tie ukazovatele, ktoré sú pre nich relevantné a použiteľné (t. z. nie všetky KPI k danému procesu sa hodia pre všetky organizácie, aj keď tento proces majú zavedený). Danou problematikou sa zaoberajú aj rôzne diplomové a dizertačné práce.

Výsledky uvedené v tomto príspevku boli vypracované v rámci 7 RP ([7RP/2007-2013][Európskeho spoločenstva]) na základe grantovej dohody č. CP-IP 213345-2 a súčasne boli dofinancované Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. DO 7RP-0019-08.

LITERATÚRA

- [1] NENADÁL, J.: Měření v systémech managementu jakosti, 2. doplnkové vydání, Management Press, Praha 2004, 335 s, ISBN 80-7261-110-0.
- [2] GIRMANOVÁ, L. – MIKLOŠ, V. – PALFY, P. – PETRÍK, J. – SÜTŐOVÁ, A. – ŠOLC, M.: Nástroje a metody manažérstva kvality, TU v Košiciach HF, Košice 2009, 145 s, ISBN 978-80-553-0144-0.
- [3] STN EN 15341:2007 Údržba. Kľúčové ukazovatele výkonnosti. SÚTN, Bratislava 2007.
- [4] Dostupné na internete: <<http://www.ipesoft.sk/web/guest/systemsmes-a>>, citované 2010-11-20.

PROCES TVORBY RIADENEJ DOKUMENTÁCIE V SÚČINNOSTI SO ZÁKAZNÍKOM V SMK

THE PROCESS OF CONTROLLED DOCUMENTATION IN ACCORDANCE WITH CUSTOMERS IN QMS

*Ľubomír Rusinko
TU Košice HF, KbaKP*

ABSTRACT

Managers of organizations are forced to deal with the quality and stability of their processes, their management and continuous improvement to be able to meet customer needs at a reasonable price.

The aim of this paper was to present an effective process management and archiving of documentation asked how the output unit for the organization, both for the customer.

ÚVOD

Vývoj ľudstva v uplynulých desaťročiach priniesol okrem mnohých pozitív aj veľa protirečení, nepriaznivých procesov a trendov. Na organizácie je kladený čoraz väčší dôraz zo strany zákazníkov a štátnych inštitúcií zameraných na kvalitu produktov a služieb.

1. SYNERGIA SMK K ZÁKAZNÍKOVI

Nové moderné teórie manažérskeho myslenia a konania kladú na prvé miesto uplatnenie synergického efektu synergia – súčinnosť, spolupráca.

Závazok manažérstva predstavuje riadiaci proces v závislosti od uplatňovania a rozvíjania SMK (Systém manažérstva kvality) a TUR pre efektívnosť trvalou aplikáciou 8 zásad manažérstva kvality, ako sú:

- zameranie sa na zákazníka,
- vodcovstvo,
- zapojenie zamestnancov,
- procesný prístup,
- systémový prístup k manažérstvu,
- neustále zlepšovanie,
- rozhodovanie na základe faktov,
- vzájomne výhodné vzťahy.

Vstupom do procesu SMK je preskúvanie manažmentom (záväzkov manažmentu), kde sú identifikované požiadavky zákazníkov, požiadavky zainteresovaných strán (vlastník, okolie/ legislatíva, zamestnanci), požiadavky normy ISO 9001.

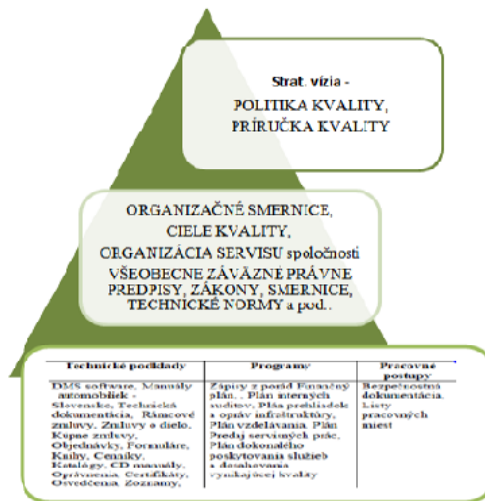
SMK je tvorený súborom organizačných, technických, ekonomických a právnych predpisov vzájomne prepojených, ktoré zabezpečujú kvalitu služieb zákazníkom vo všetkých fázach procesov [1].

1.1 DOKUMENTÁCIA SMK

Dokumentácia SMK je rozdelená na základe týchto skúmaných parametrov do jednotlivých úrovní, pozri Obr.1.

Jej používanie prispieva:

- k identifikovateľnosti procesov potrebných pre SMK,
- k efektívnemu fungovaniu a riadeniu procesov,
- k zaisteniu potrebných zdrojov,
- k podpore fungovania procesov a pre ich monitorovanie,
- k dosahovaniu zhody s požiadavkami zákazníka a k zlepšovaniu kvality,
- k poskytovaniu primeranej prípravy zamestnancov,
- k opakovateľnosti a sledovateľnosti,
- k poskytovaniu objektívneho dôkazu,
- k vyhodnocovaniu efektívnosti a trvalej vhodnosti SMK.

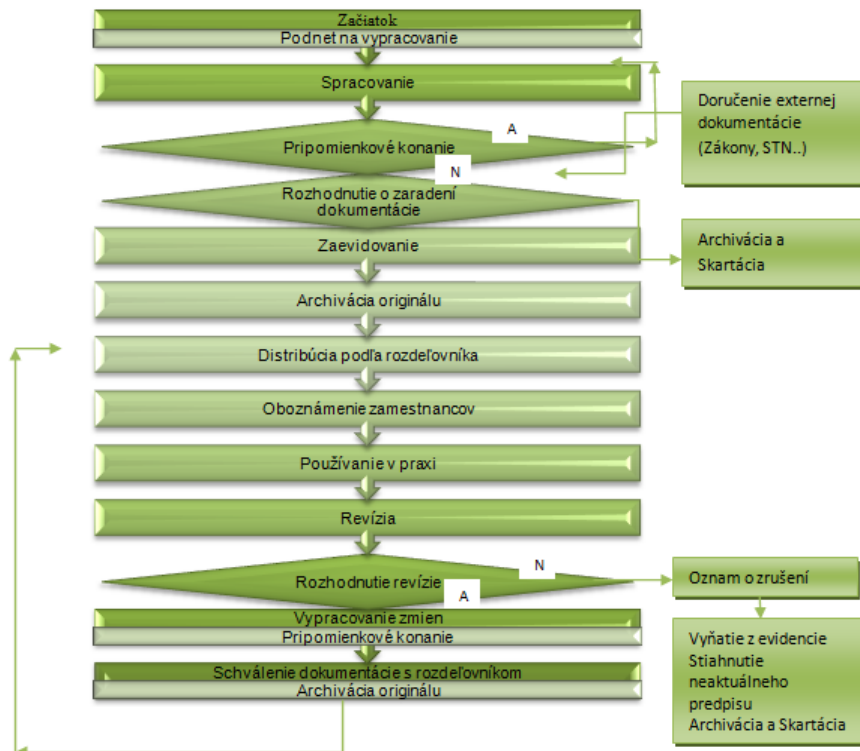


Obr. 1 Systém dokumentácie - SMK

Systém dokumentácie je efektívny pre vedenie organizácie, ak sú zabezpečené jednotlivé procesy dokumentácie v zhode s požiadavkami zákazníkov - cieľovou skupinou.

1.2 TVORBA DIAGRAMU RIADENEJ DOKUMENTÁCIE

Záznamy o kvalite vznikajú pri zabezpečovaní jednotlivých procesov. Sú preukázateľnou dokumentáciou o zhode so špecifikovanými požiadavkami kladenými na procesy a ich výstupy, v rámci jednotlivých organizačných jednotiek. Sú to všetky záznamy, ktoré sú potrebné k dostatočnému vedeniu dôkazov o plnení požiadaviek na kvalitu procesov, produktov ako aj o účinnosti systému manažerstva kvality. Záznamy o kvalite obsahujú potrebné identifikačné údaje, na základe ktorých je možné určiť ich pôvod, kto záznam vystavil, schválil atď. Záznamy sú vedené písomnou, aj elektronickou formou. Tento proces je charakterizovaný v diagrame, na Obr.2.



Obr. 2 Postupový diagram riadenia dokumentácie v zhode s požiadavkami zákazníkov

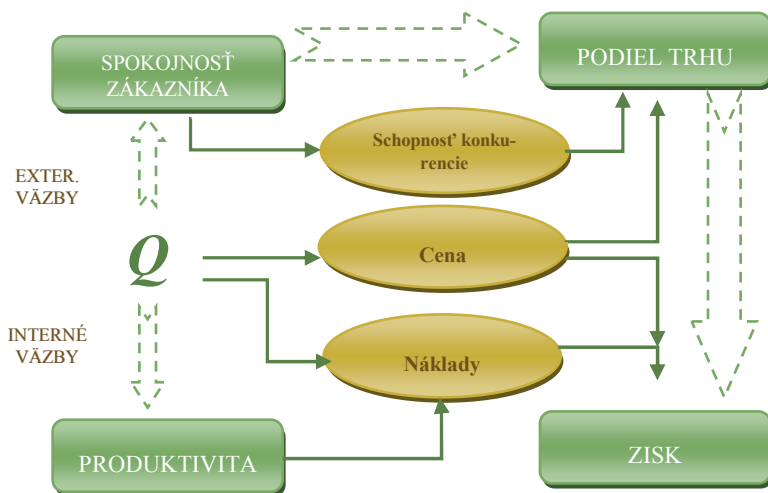
2. VPLYV KVALITY NA SPOKOJNOSŤ ZÁKAZNÍKA

Rozhodujúcim krokom k spokojnosti zákazníkov je kvalita práce, ktorá vyplýva z efektívnosti a účinnosti procesov, ktoré ju tvoria. Preto tejto oblasti je venovaná zo strany organizácie maximálna pozornosť, s cieľom zabezpečiť trvalé zlepšovanie uspokojovania potrieb a očakávaní zákazníkov [2].

Podkladom pre hodnotenie spokojnosti sú napr.:

- zistenia z dotazníka spokojnosti zákazníka,
- informácie z osobných stretnutí,
- závery z reklamačných konaní so zákazníkom,
- závery zo stretnutí (workshop), z konferencií ...,
- správy a hodnotenia z auditov a hodnotení dodávateľskej spôsobilosti atď.

Kvalita má teda na ekonomiku organizácie dôležité väzby, ktoré môžu byť externého ako aj interného charakteru [1], čo je znázornené na Obr. 3.



Obr. 3 Externé a interné väzby kvality na ekonomiku organizácie [2]

Ekonomickými aspektmi kvality v interakcií s väzbami, premietnutou výslednou cenou k zákazníkom, vedúcej k spokojnosti na strane prvej, a zisku, produktivite pracovníkov organizácie i konkurencieschopnosti na strane druhej, sa však v praxi často zužujú len na sledovanie a vyhodnocovanie nákladov vzťahujúcich sa ku kvalite. Rovnako aj proces vedenia, evidencie či archivácie dokumentácie v zhode s požiadavkami zákazníka musia byť obsiahnuté v samotných dokumentoch, ako sú – ponuka pre zákazníka, objednávka, faktúra a iné. Pri ekonomických podmienkach súčasnosti sú tieto aspekty nevyhnutnou súčasťou prieskumu trhu, ktorý môže pozitívne, ale aj negatívne ovplyvniť rozhodnutie zákazníka.

ZÁVER

Informácie a podnety zo zisťovania spokojnosti zákazníkov sú preskúmané a sú predmetom hodnotenia funkčnosti a účinnosti SMK vrátane návrhov nápravných, resp. preventívnych opatrení. Organizácií to prináša nielen možnosť vedenia databázy zákazníkov, ale má prospech aj pre následné riešenia (napr. servis so zákazníkom), čo pre organizáciu zviditeľní kvalitu mena, je konkurencieschopná na trhu, pretože sa zákazník vráti opäť. V súčasných moderných teóriách zaoberajúcich sa kvalitou, kvalita znamená vyhovieť očakávaniam a požiadavkám zákazníka.

LITERATÚRA

- [1] HRUBEC, J. a kol.: Integrovaný manažérsky systém. In SPU Nitra.2009.ISBN 978-80-552-0231-0
- [2] Rusinko, L.: Environmentálne, bezpečnostné a kvalitatívne aspekty, vplyvy a riziká priemyselných činností. Košice. In Písomná práca k dizertačnej skúške. 2010.

STABILITA SÚSTAVY $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{X}$

STABILITY OF $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{X}$ SYSTEM

Jana Bujdová, Ladislav Fröhlich

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra keramiky

ABSTRACT

Water glass is a colloidal solution with different degrees of polycondensation of silicate anions. Particle SiO_2 creates individual basis separated by dispersive environment. The interface of phases is considerable thermodynamically unstable because of big surface energy. In alkaline environment, micelle of colloidal solution of water glass has a negative charge. Individual particles repel each other and solution is relatively stable [1]. The main aim of this work is to examine the change in behaviour of different types of silicate solutions diluted by adding distilled water with and without calcium ions.

ÚVOD

Sodno-kremičité koloidné roztoky sú vodné sklá s rôznym stupňom polykondenzácie silikátových aniónov. Patria medzi fázové disperzné systavy, kde častice predstavujú ich samostatnú časť oddelenú disperzným prostredím. Nakoľko toto fázové rozhranie má veľkú povrchovú energiu, pomerne ľahko ovplyvniteľnú, sú značne termodynamicky nestále [1]. Ich stabilitu možno narušiť rôznymi faktormi, ako napr. zmenou charakteru solvatačnej vrstvy, prítomnosťou rôznych druhov iónov s rôznym nábojom v disperznom prostredí, a inými. Pováčšine stabilita je dôležitá vo fáze výroby a dlhodobého skladovania týchto roztokov.

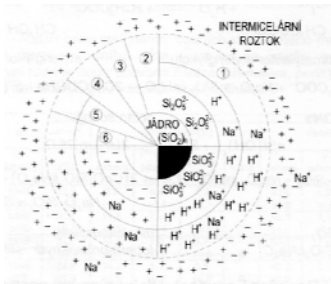
TEORETICKÁ ČASŤ

Koloidný roztok vodného skla je tvorený časticami SiO_2 , na ktoré sú adsorbované ióny, čím vznikajú tzv. micely (obr.1). Micela vodného skla má v zásaditom prostredí záporný náboj, pričom dochádza k tomu, že sa jednotlivé častice - micely odpudzujú a roztok je relatívne stabilný. [1]

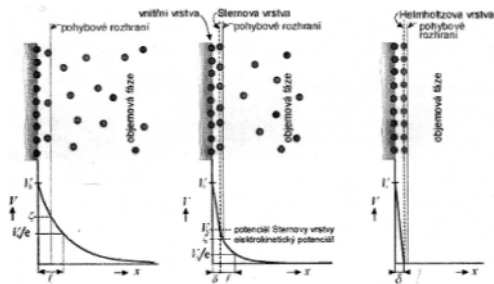
Stabilitou heterogénnych sústav sa rozumie schopnosť týchto sústav brániť sa priebehu dejov, ktoré by mohli viesť k zmene ich štruktúry, stupňa disperzity alebo k zmene rozdelenia častíc podľa rozmerov.

Stabilitu koloidných roztokov ovplyvňuje okrem iného aj prítomnosť rôznych druhov iónov v disperznom prostredí. Pri veľkých zriedeniach koloidných roztokov stúpa význam difúznej časti dvojvrstvy (obr. 2). Stav difúznej vrstvy je daný rovnováhou medzi elektrostatickými silami a tepelným pohybom iónov. Koncentrácia iónov v tejto vrstve plynulo klesá so vzdialenosťou od nabitého povrchu. So zvyšujúcou sa koncentráciou elektrolytu v objemovej

fáze, prechádzajú ióny z difúznej do adsorpčnej časti vonkajšej vrstvy. Pri vysokej koncentrácii je náboj vnútornej vrstvy úplne neutralizovaný nábojom vrstvy vnútornej – Sternovej. [2]



Obr. 1 Koloidná častica SiO_2 v alkalickej kremičitane (1 – difúzna vrstva, 2 – kompenzačná vrstva, 3 – elektrická dvojvrstva, 4 – micela, 5 – častica) [1]



Obr. 2 Schématické znázornenie prekryvania elektrických dvojvrstiev pri približovaní dvoch guľových častíc s nabitými povrchmi, ponorenými vo veľkom množstve roztoku elektrolytu [2]

Stabilizácia heterogénnych sústav nemusí byť vždy úplná. Pri čiastočnej destabilizácii systémom strácajú faktor stability len niektoré časti povrchu častíc a týmito miestami sa vzájomne spájajú. Vzniká priestorová sieť, v medzerách ktorej je disperzné prostredie (obr. 3). Dochádza k vzniku gélu. [3]

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

V rámci experimentálnej časti bola sledovaná zmena stability roztokov vodných skiel prídavkom vody. Zmeny stability jednotlivých koloidných roztokov boli sledované na základe optických a elektrických vlastností. Optické vlastnosti boli vyhodnocované zmenou absorbancie svetla prechádzajúceho cez vzorku a elektrické vlastnosti zmenou zetapotenciálu, teda rozdielom potenciálov na pohyblivom rozhraní (medzi prelínajúcou vrstvou a kvapalinou). Použité materiály a ich vlastnosti sú uvedené v tab. 1. Jednotlivé navážené suroviny boli zmiešané v skúmavke s príslušným množstvom destilovanej vody (podľa jednotlivých pomerov riedenia), premiešané na dosiahnutie homogenity a preliate do kyvety. Kyveta bola v závislosti od príslušného merania vložená do nadstavca prístroja. Zmena absorbancie bola sledovaná na prístroji SPEKOL pri vlnovej dĺžke 700 nm a zmena elektrokinetického potenciálu na prístroji ZETA SIZER Nano-Z. Pre zabezpečenie presnosti a hlavne porovnateľnosti jednotlivých meraní zmeny absorbancie sa všetky merania realizovali od 30. sekundy po zmiešaní reagentov.

Tab. 1 Suroviny použité v experimente a ich vlastnosti

	Označenie	Hustota (g/cm ³)	Modul SiO ₂ /Na ₂ O	pH
Kremičitan sodný	NaSi	1,24	1,69	13,00
Kremičitan sodný modifikovaný hliníkom	NaSiAl	1,22	1,57	13,01
Kremičitan sodný modifikovaný fosforom	NaSiP	1,21	2,31	12,92
Destilovaná voda	H ₂ O	1,00	-	6,96

V prípade meraní zmeny elektrokinetických potenciálov bola príprava vzorky náročnejšia a preto sú jednotlivé merania zrealizované približne od druhej minúty po zmiešaní reagentov. Je nutné dodať, že hodnoty zetapotenciálov nepredstavujú absolútne hodnoty. Jedná sa len o zobrazenie ich tendencií v čase.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Závislosti absorpcie jednotlivých druhov vodných skiel riedených destilovanou vodou v rôznom pomere na čase sú uvedené formou grafov znázornených na obrázkoch 3a, b, c. V počiatočnej fáze vykazovala väčšina roztokov nestabilitu, čo v grafe odpovedá nárastu absorpcie, čo možno vysvetliť ako zmeny v štruktúre sústavy. V prípade systémov obsahujúcich nižší podiel vody bola doba zmeny štruktúry (vzniku zhlukov) dlhšia ako v prípade systémov s vyšším podielom vody. Nárast absorpcie na krivke súvisí so vznikom určitej prechodovej sústavy, ktorej väzby sú slabé nato, aby sa tento stav stal stabilným a tak po istom čase, ktorý je pre rôzne systémy rôzny, sa táto prechodová štruktúra rozpadá. V prípade sústavy s obsahom hliníku (obr. 3b) sa táto situácia významne mení. Pri vyšších obsahoch vody v systéme došlo k vzniku novej stabilnej sústavy, čo sa prejavilo vznikom gélu.

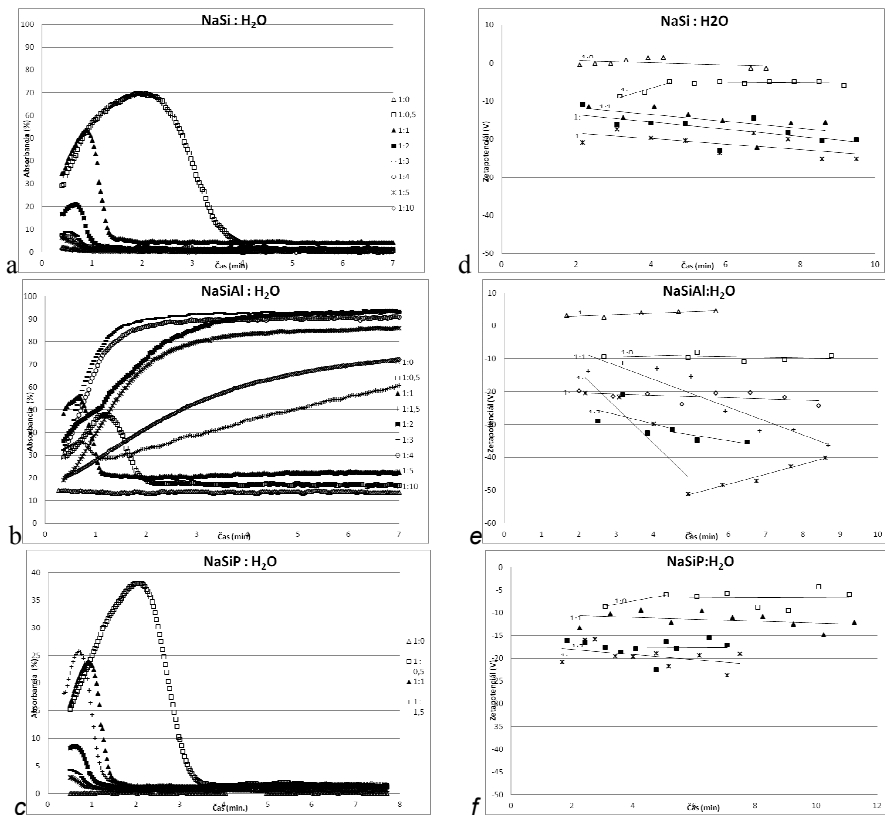
Vznik zhlukov je zapríčinený zrejme tým, že dipólová molekula vody sa otočí kladným znamienkom k povrchu častice. Dochádza k vzniku hydratačných obalov a stabilným stavom je nahydratovaná častica. Častice zväčšujú svoje rozmery, nastáva zakalenie sústavy čo sa prejavuje nárastom absorpcie svetla cez vzorku. Avšak následne nastáva odbúravanie týchto hydratačných vrstiev a systém sa opäť stáva nestabilným.

Závislosť zetapotenciálu (obr. 3 d, e, f) má opačný priebeh ako závislosť absorpcie. V prípade, že má krivka absorpcie stúpajúci charakter, tak potom zetapotenciál klesá. Súvisí to s teóriou, že znamienko zetapotenciálu je opačné ako znamienko iónov na vonkajšej vrstve elektrickej dvojvrstvy. Prídavkom vyššieho množstva vody do systému nadobúda zetapotenciál zápornejšie hodnoty.

ZÁVER

Prídavkom vody do sústavy Na₂O - SiO₂ - H₂O - X dochádza k porušeniu stability týchto systémov. Zrejme sú častice obaľované hydratačnými obalmi, pričom sú sily väzieb slabé a po určitom čase dochádza k odbúravaniu týchto obalov. V prípade sústavy obsahujúcej hliník sa situácia výrazne mení. Dochádza k vzniku novej stabilnej gélovej sústavy.

Predmetom ďalšieho štúdia bude použiť tieto sústavy ako alkalický aktivátor v geopolymérnej zmesi.



Obr. 3 a, b, c – závislosť absorbancie rôznych druhov vodných skiel na čase, d, e, f – závislosť zetapotenciálu rôznych druhov vodných skiel na čase.

Táto práca vznikla s podporou grantu VEGA č. 1/0884/11.

LITERATÚRA

- [1] P. JELÍNEK: Pojivové soustavy slévárenských formovacích směsí (Chemie slévárenských pojiv), 2004
- [2] L. BARTOVSKÁ: Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav, VŠCHT Praha, 2005
- [3] S. S. VOJUCKIJ: Kurz koloidní chemie, SNTL, Praha 1984

LÚHOVANIE PÁLENÉHO MAGNEZITU V KYSELINE OCTOVEJ

LEACHING OF DEAD-BURNED MAGNESITE IN ACETIC ACID

*Marianna Čitáková Špáková, Pavel Raschman, Gabriel Sučík
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra keramiky
Park Komenského č. 3, 040 00 Košice, SR*

ABSTRACT

The aim of the present work was to study the effect of temperature, acetic acid concentration and phase composition of the sample of high-calcium dead-burned magnesite on the rate of chemical dissolution of Mg, Ca and Fe and thus on the selectivity of the leaching process.

ÚVOD

Z hľadiska chemického spracovania slovenských magnezitov majú najväčší význam chloridové technologické postupy využívajúce kyselinu chlorovodíkovú alebo chlorid amónny ako lúhovacie činidlá. Existujú však aj štúdie venované využitiu organických kyselín akými sú napr. kyselina mravčia alebo šťaveľová. Bolo zistené, že najvyššiu selektivitu v procese lúhovania je možné dosiahnuť použitím roztokov slabých kyselín alebo hydrolyzujúcich solí [1] v kombinácii s vysoko reaktívnou kaustickou magnéziou získanou žihaním magnezitu pri cca 700 °C[2].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

V experimentálnej časti sme sa zaoberali štúdiom vplyvu reakčnej teploty, koncentrácie kyseliny octovej a vplyvu žihania vzorky na priebeh uvoľňovania Mg, Fe a Ca do výluhu a na selektivitu procesu lúhovania. Priebeh lúhovania bol sledovaný na vzorke magnézie z produkcie SMZ, a.s. Jelšava (označenie OSJE) s chemickým zložením v tabuľke 1 a racionálnym zložením v tabuľke 2, ktorá bola pripravená na lúhovacie experimenty mletím vo vibračnom mlyne a triedením na zrnitosť 0,050 – 0,090 mm. Taktiež sa sledoval priebeh rozpúšťania jednotlivých zložiek žihanej magnézie označenej Ž-OSJE, ktorá bola pripravená žihaním pôvodnej vzorky (predtým pomletej na zrnitosť <0,045 mm) v muflovej elektrickej odporovej peci pri teplote 1550°C. Vzorka pre lúhovacie testy bola ďalej upravená drvením a mletím na zrnitosť 0,050 – 0,090 mm.

Lúhovacím činidlom bola kyselina octová s koncentráciou 1, 3 a 5 mol.dm⁻³, pričom experimenty prebiehali pri teplotách 30, 45 a 60°C. V prípade oboch vzoriek sa lúhoval 1 g vzorky v 1,1 l vsádzkovom reaktore za stáleho miešania po dobu 60 minút, počas ktorej boli odobraté vzorky výluhu s objemom cca 25 ml v 2., 5., 10., 20., 40. a v 60. minúte. Vo výluhoch boli následne stanovené koncentrácie Mg, Ca a Fe metódou ICP.

Tab. 1 Chemické zloženie vzorky magnézie OSJE

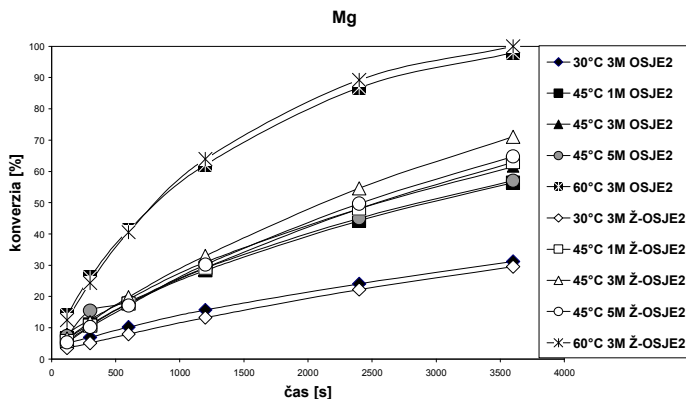
Chemické zloženie [hm. %]				
SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO
0,50	7,20	0,30	6,60	85,40

Tab.2 Racionálne (vypočítané) zloženie vzorky magnézie OSJE

Racionálne zloženie [hm. %]				
dikalciumsilikát C ₂ S	brownmillerit C ₄ AF	dikalciumferit C ₂ F	(voľné) vápno CaO	periklas MgO
1,4	1,4	10,8	1,2	85,2

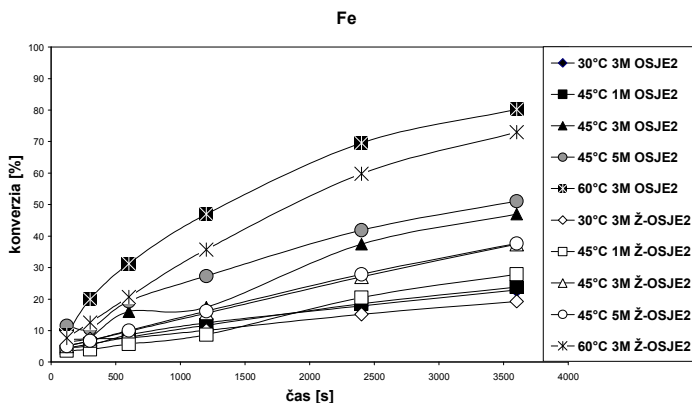
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Z grafu na obrázku 1 vyplýva jednoznačný vplyv teploty na rýchlosť uvoľňovania horčíka do výluhu a taktiež vidíme vplyv koncentrácie kyseliny octovej, kde pri teplote 45 °C boli uskutočnené lúhovacie experimenty v 1, 3 a 5 mol.dm⁻³ kyseline. Najvyššia konverzia Mg sa dosiahla pri lúhovaní v 3M kyseline octovej, a to pri oboch vzorkách – pôvodnej aj žihanej. Pri lúhovaní vzoriek v 1 a 5 mol.dm⁻³ kyseline bola rýchlosť rozpúšťania horčíka približne rovnaká.



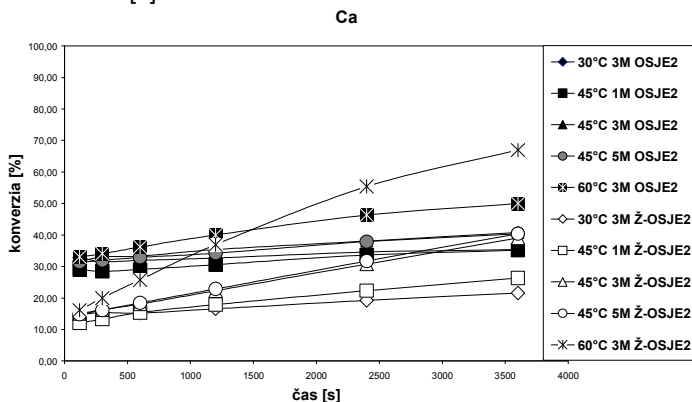
Obr.1 Vplyv podmienok na konverziu horčíka v závislosti od času pri lúhovaní vzoriek OSJE a Ž-OSJE

Zvýšenie reakčnej teploty malo za následok urýchlenie uvoľňovania železa do výluhu. Ak sledujeme vplyv koncentrácie kyseliny octovej, je zjavné, že s rastúcou koncentráciou sa zvýšila konverzia Fe pri lúhovaní pôvodnej vzorky OSJE. Čo sa týka vzorky Ž-OSJE, tak rýchlosť rozpúšťania Fe bola pri koncentraciách 3 a 5 mol.dm⁻³ takmer rovnaká. Vplyvom žihania vzorky došlo k miernemu spomaleniu uvoľňovania železa do výluhu (Obr. 2).



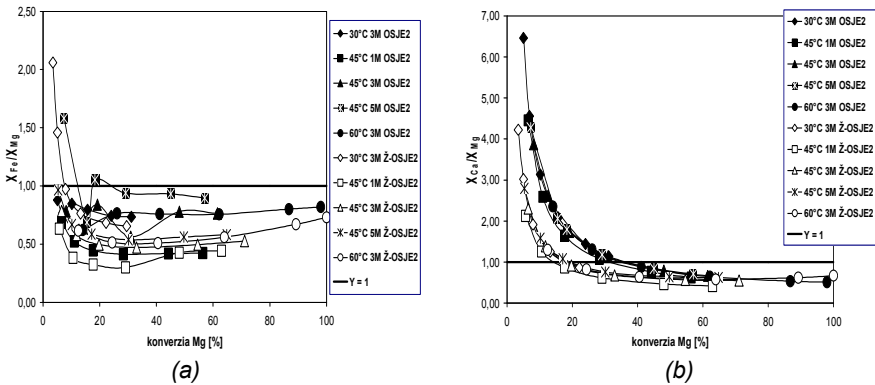
Obr.2 Konverzia železa v závislosti od času pri lúhovaní vzoriek magnézie OSJE a Ž-OSJE v kyseline octovej

Vplyv teploty na priebeh uvoľňovania vápnika sa zreteľne prejavil pri lúhovaní žihanej vzorky, zatiaľ čo pri pôvodnej vzorke je vplyv teploty menej výrazný. Pri daných reakčných podmienkach je možné sledovať mierny urýchľujúci efekt nárastu koncentrácie kyseliny octovej na rýchlosť uvoľňovania vápnika do výluhu. Vplyv homogenizácie a žihania vzorky sa badateľne prejavil zmenou charakteru rozpúšťania vápnika. Kým pri pôvodnej vzorke dosahovala počiatočná konverzia vápnika cca 30% a počas celej doby lúhovania sa len mierne zvyšovala, tak pri žihanej vzorke bola počiatočná konverzia len približne 15% a kontinuálne rástla až po hodnotu 67% (táto konverzia Ca bola dosiahnutá pri reakčných podmienkach: 60°C, $c(\text{kys. octová}) = 3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Táto zmena môže byť spôsobená zmenou fázového zloženia vplyvom žihania vzorky. Kým pri pôvodnej vzorke OSJE predpokladáme, že všetko železo nebolo úplne viazané len na vápnik, tak pri vzorke Ž-OSJE mohlo dôjsť k takmer úplnému viazaniu železa na vápnik a tým k zníženiu množstva voľného CaO vo vzorke [3].



Obr.3 Konverzia vápnika v závislosti od času pri lúhovaní vzoriek magnézie OSJE a Ž-OSJE v kyseline octovej

Grafy (a), (b) na obr. 4 poukazujú na skutočnosť, že lúhovanie vzoriek magnézie v kyseline octovej prebieha selektívne iba pri určitých reakčných podmienkach procesu, pričom rozpúšťanie železa vzhľadom k horčíku nie je selektívne takmer v žiadnom zo študovaných prípadov. Vplyv žihania vzorky sa prejavil poklesom hodnot pomeru konverzií Ca : Mg, práve kvôli zmene charakteru rozpúšťania vápnika.



Obr.4 Vzťah konverzie železa ku konverzii horčíka (a) a konverzie vápnika ku konverzii horčíka (b) pri lúhovaní v kyseline octovej

ZÁVER

Experimentálne bol potvrdený vplyv teploty, koncentrácie lúhovacieho činidla a fázového zloženia vzorky na priebeh rozpúšťania jednotlivých zložiek magnézie v kyseline octovej. Výsledky ukázali, že homogenizáciou vzorky magnézie sa spomalilo chemické rozpúšťanie železa aj rozpúšťanie vápnika viazaného prevažne vo forme dikalciumferitu, najmä v pokročilom štádiu procesu.

Pod'akovanie

Táto práca vznikla s podporou operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja (projekt ITMS 26220220053 „Slovenská výskumno-inovačná platforma pre trvalo udržateľné surovinové zdroje“).

LITERATÚRA

- [1] Erşahan H., Ekmekyapar A., Sevim F.: Flash calcination of magnesite ore in a free-fall reactor and leaching of magnesite, Int. J. Miner. Process. 42, 1994, str. 121 – 136.
- [2] Ranjitham A. Mercy, Khangaonkar P. R.: Leaching behaviour of calcined magnesite with ammonium chloride solutions, Hydrometallurgy 23, 1990, str. 177 – 189.
- [3] Raschman P., Fedoročková A., Sučík G.: Applicability of kinetic leaching data to the phase analysis of complex oxides, Acta Metallurgica Slovaca 4, Special Issue 4, 2001, str. 140 – 147.

SELEKTIVITA LÚHOVANIA SERPENTINITU V KYSELINE CHLOROVODÍKOVEJ A OCTOVEJ

SELECTIVITY OF LEACHING OF SERPENTINITE IN HYDROCHLORIC ACID AND ACETIC ACID

Martin Hreus, Pavel Raschman, Gabriel Sučík

*Katedra keramiky, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach,
Letná 9, Košice*

ABSTRACT

The influence of temperature (from 30°C to 60°C) and acid concentration (from 1 M to 5 M) on the rate of chemical dissolution of magnesium, iron, nickel and silica and thus on the selectivity of calcined serpentinite leaching in solutions of hydrochloric and acetic acid was investigated. The leaching process was found to be mostly selective when acetic acid was used to dissolve iron and nickel from serpentinite. The process of dissolution of SiO₂ was more selective when HCl was used. The selectivity of dissolution of SiO₂ highly depends on the concentration of hydrochloric acid.

ÚVOD

Serpentinit je hornina pozostávajúca zo serpentínov, magnetitu, chromitu, granátu, pyroxénov, amfibolov a zvyškov primárnych nepremenených minerálov ako je olivín. Štruktúru serpentinitu (vzorec Mg₃[Si₂O₅](OH)₄) charakterizujú dve striedajúce sa chemicky aj štruktúrne odlišné vrstvy. Vrstva zložená z dvojíc tetraéderov [Si₂O₅]²⁻ s kyslým charakterom strieda vrstvu oktaédrov typu brucitu [MgO₂(OH)₄]⁶⁻ so zásaditým charakterom. Acidobazický charakter týchto vrstiev spomaľuje rozpúšťanie surového serpentinitu v roztokoch kyselín a silných zásad. Termickou aktiváciou serpentinitu sa dosiahne výrazné zrýchlenie rozpúšťania prvkov ako je horčík, vápnik, železo a nikel. Jednotlivé zložky serpentinitu sa však rozpúšťajú rôznymi rýchlosťami, čo v konečnom dôsledku určuje zloženie a charakter výluhov a tým aj technologickú náročnosť pre získanie čistých produktov. Selektívne rozpúšťanie zložiek je ovplyvnené charakterom lúhovacieho činidla, teplotou, koncentráciou a podmienkami termickej úpravy serpentinitu.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Pre experimentálne účely bola vybratá vzorka serpentinitu z odpadovej haldy Dobšiná. Experimenty boli realizované so vzorkou s vybranou frakciou 315 - 500 µm. Chemická analýza surového serpentinitu je uvedená v tabuľke 1. Pred lúhovaním v kyseline chlorovodíkovej a octovej sa vzorky termicky aktivovali pri teplote 640 °C, po dobu 90 minút výdrže na teplote. Lúhovanie vzoriek prebiehalo v silnom prebytku kyseliny chlorovodíkovej, kvôli zachovaniu stabilného pH. Koncentrácia kyseliny sa menila v rozsahu od 0,5M, 1M, 3M, do 5M. Rozpúšťanie prebiehalo pri teplotách 30,45,60°C. Lúhoval sa 1g termicky aktivovanej vzorky s presne nasta-

venou veľkosťou častíc 315 - 500 μm . Suspenzia bola miešaná miešadlom s intenzitou 500 min^{-1} . Počas lúhovania boli odoberané vzorky vyluhu v čase 2,5,10,20,40 a 60 minút. Následne boli analyzované metódou AAS.

Tab. 1 Chemická analýza použitého serpentinitu

SiO_2	MgO	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	NiO	strata žiňaním
37,4	36,8	2,4	1,4	8,5	0,3	13,0

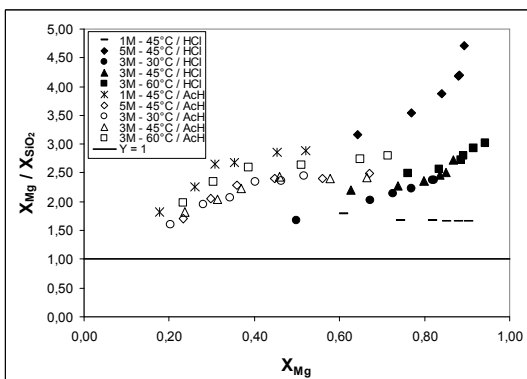
Selektivitu lúhovania sme v tejto práci vyjadrili pomocou nasledovných parametrov – pomerov konverzií:

$$Y_{\text{Mg-SiO}_2} = X_{\text{Mg}}(t) : X_{\text{SiO}_2}(t) \quad (1)$$

$$Y_{\text{Mg-Fe}} = X_{\text{Mg}}(t) : X_{\text{Fe}}(t) \quad (2)$$

$$Y_{\text{Mg-Ni}} = X_{\text{Mg}}(t) : X_{\text{Ni}}(t) \quad (3)$$

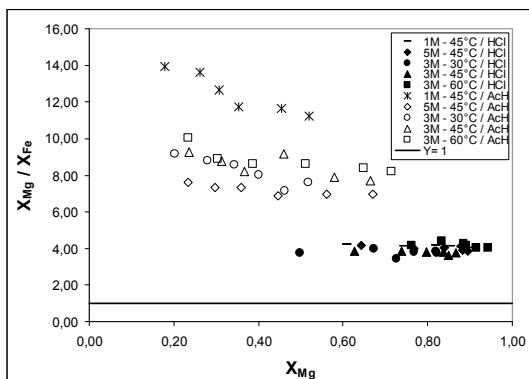
kde $X_{\text{Mg}}(t)$, $X_{\text{Fe}}(t)$, $X_{\text{Ni}}(t)$, $X_{\text{SiO}_2}(t)$ predstavujú konverzie horčíka, železa, niklu, a oxidu kremičitého pri daných reakčných teplotách a koncentráciách kyseliny v určitej dobe lúhovania, v čase t . Konverzie predstavujú percentuálny podiel prvkov, ktoré sa rozpustili z tuhej fázy do roztoku kyselín. V grafoch je znázornená čiara $Y = 1$. Bodom, ktoré ležia na tejto čiare prislúcha rovnaká rýchlosť rozpúšťania daného prvku akú má horčík.



Obr.1 Selektívne rozpúšťanie SiO_2 pomerne k Mg

Rozpad SiO_2 tetraéderov serpentinitu a ich následný prechod do roztoku pri lúhovaní v kyseline chlorovodíkovej aj octovej prebieha selektívne (obr.1). Pomer konverzií $X_{\text{Mg}} / X_{\text{SiO}_2}$ rastie v priebehu reakcie, pretože SiO_2 sa rozpúšťa najrýchlejšie na začiatku reakcie a v ďalšom priebehu sa rozpúšťa už len horčík. Výrazný vplyv koncentrácie bol pozorovaný pri lúhovaní v kyseline chlorovodíkovej, kde zvýšením koncentrácie klesá rýchlosť rozpúšťania SiO_2 , čím sa zvyšuje pomer SiO_2 k horčíku. Príkladom je lúhovanie v 1M HCl, kde pomer konverzií dosahuje hodnotu 1,8 prakticky v priebehu celej reakcie. Zvýšením koncentrácie na 3M a 5M HCl sa proces lúhovania stáva selektívnejším, čím sa zvýšia jednotlivé pomery. Pri lúho-

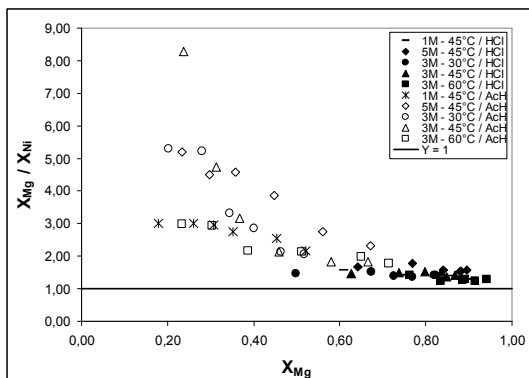
vaní v kyseline octovej dochádza v priebehu reakcie k zvýšeniu selektívnosti, no vplyv teploty ani výrazný vplyv koncentrácie nebol pozorovaný.



Obr.2 Selektívne rozpúšťanie Fe pomerne k Mg

Selektívne rozpúšťanie železa v HCl (obr. 2) potvrdili hodnoty pomerov X_{Mg}/X_{Fe} , ktoré sa pohybujú v užšom intervale a to od 3 až 5. Pomery konverzií sa v procese lúhovania pohybujú takmer vodorovne s osou x, čo naznačuje že sa železo rozpúšťa s horčíkom rovnako avšak s nižšou absolútnou rýchlosťou. Pomer ich konverzií je v priebehu procesu konštantný a len mierne klesá na konci reakcie. Tieto zistenia môžu naznačovať, že železo, ktoré sa rozpúšťa, tvorí súčasť serpentínových minerálov. Zvyšok železa ostáva viazané v nerozpustnom magnetite. Vplyv koncentrácie a teploty na selektívny priebeh lúhovania pri použití HCl nebol pozorovaný. V prípade použitia kyseliny octovej je vidieť, že selektívnosť lúhovania je vyššia oproti HCl, kde sa železo rozpúšťa v priemere 8- až 10-krát pomalšie ako horčík. Je to spôsobené tým, že sa železo v kyseline octovej rozpúšťa veľmi pomaly v pomere k horčíku, ktorého rozpúšťanie je rýchlejšie a kontinuálne. Vplyv koncentrácie je pozorovateľný pri použití 1M AcH, kde rozpúšťanie železa prebieha 14-krát pomalšie na začiatku reakcie. Pri použití 5M AcH naopak bol priebeh lúhovania s najmenšou selektivitou. Vplyv teploty na selektivitu lúhovania železa v AcH je minimálny, ako to vidieť z bodov ktoré prislúchajú 3M HCl, pri teplotách 30, 45 a 60°C.

Selektívne rozpúšťanie niklu v HCl (obr.3) prebieha prevažne pri hodnote 1,5 vo všetkých nameraných hodnotách, čo znamená, že sa vplyv teploty a koncentrácie nijako výrazne neprejavil a nikel sa rozpúšťa veľmi dobre spolu s horčíkom aj pri zmenách reakčných podmienok. Odlišný priebeh bol pozorovaný v prípade použitia AcH, kde je selektívnosť vysoká na začiatku lúhovania a s pribúdajúcim množstvom horčíka v roztoku postupne klesá. Najnižšia selektivita sa dosiahla pri použití 1M AcH pri 45°C a 3M AcH pri teplote 60°C. Možno konštatovať, že selektívnosť procesu lúhovania niklu rastie s klesajúcou teplotou. Taktiež je zjavné, že rozpúšťanie niklu v kyseline octovej prebieha selektívnejšie ako v kyseline chlorovodíkovej.



Obr.3 Selektívne rozpúšťanie Ni pomerne k Mg

PodĎakovanie

Táto práca vznikla s podporou operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja (projekt ITMS 26220220053 „Slovenská výskumno-inovačná platforma pre trvalo udržateľné surovinové zdroje“).

LITERATÚRA

- [1] McDONALD, R. G, WHITTINGTON, B. I: Atmospheric leaching of nickel laterites review, Part I, Sulphuric acid technologies. In: Hydrometallurgy, roč. 91, 2008, s.35-55.
- [2] TEIR, S., REVITZER, H., ELONEVA, S., FOGELHOLM, C.- J., ZEVENHOVEN, R.: Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids. In: Int. J. Miner. Process, roč. 83, 2007, s. 36 – 46.
- [3] SUČIK, G.: Možnosti spracovania serpentinitu. Habilitačná práca, Technická univerzita, Košice, 2008.
- [4] GUGGENHEIM, S., ZHAN, W.: Effect of temperature on the structures of lizardite - 1T and lizardite - 2H1. In: The Canadian Mineralogist , roč. 36, 1998, s. 1587-1594.
- [5] RASCHMAN P., FEDOROČKOVÁ A., SUČIK G.: Produkty termického rozkladu serpentinitu s riadenou reaktivitou. In: VI. Konferencia s medzinárodnou účasťou Partikulárne látky vo vede, priemysle a životnom prostredí, Herľany, 2009, s. 36-43.
- [6] BIRCHAL V. S. S., ROCHA S. D. F., CIMINELLI V. S. T.: The effect of magnesite calcination conditions on magnesite hydration. In: Minerals Engineering, roč. 13 (14-15), 2000, s. 1629-1633.

Korózia žiaruvzdorných materiálov v procese energetického spracovania alternatívnych palív

Corrosion of refractory materials in the process of energetic processing of alternative fuels

Dávid Medved', Pavol Vadász, Eva Grambálová

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra keramiky

ABSTRACT

This work deals about combustion process of the alternative fuels. In detail, there's a description about combustion process of the municipal waste and biomass. In next are mentioned refractory materials used in combustion process and also basic actions, which usually stress the linings.

ÚVOD

Ochrana životného prostredia sa stala jednou z hlavných politických tém vo vyspelých krajinách. Pri dominantnom postavení fosílnych palív nemôžeme úplne vyriešiť problémy so znečisťovaním životného prostredia a už vôbec nie problém s ohraničenosťou týchto zdrojov. V mnohých krajinách sveta sa preto upiera pozornosť na spaľovanie komunálneho odpadu a biomasy ako alternatívnych palív. Biomasa je základom obnoviteľných zdrojov energie. Dosahuje až 75 % v rámci všetkých obnoviteľných zdrojov, ako je voda, vietor, slnko apod. Preto je taktiež podrobovaná stále väčšiemu výskumu z hľadiska jej využívania. Sleduje sa nie len výhrevnosť a efektívnosť spaľovania, ale aj splodiny jej horenia - emisie. [3]

Spaľovaním komunálneho odpadu dokážeme vyrobiť tepelnú a elektrickú energiu, významne redukuje množstvo odpadov a súčasne zabraňujeme ukladaniu odpadov na skládky, ktoré časom spôsobujú ďalšie ekologické hrozby. Zloženie odpadov sa rozvojom ľudských činností mení, zvyšuje sa podiel plastov, ktoré pri spaľovaní zvyšujú korózne namáhanie agregátov, hlavne v oblasti použitia žiaruvzdorných materiálov. Práca je zameraná na popis procesov opotrebenia žiaruvzdorných materiálov v procese zhodnocovania alternatívnych palív.

1 BIOMASA

Biomasa v podobe rastlín je chemicky zakonzervovaná slnečná energia. Je to súčasne jeden z najuniverzálnejších a najrozšírenejších zdrojov energie na Zemi. Je ju možné využiť nielen na výrobu tepla ale aj na výrobu elektriny v moderných spaľovacích zariadeniach. Kvapalné a plyné formy biomasy (etanol, metanol, drevoplyn, bioplyn) je tiež možné použiť na pohon motorových vozidiel. Energia biomasy má svoj prapôvod v slnečnom žiarení a fotosyntéze, preto ide o obnoviteľný zdroj energie. Z hľadiska metódy výroby energie z biomasy sa dnes v praxi presadzujú nasledovné procesy:

- Priame spaľovanie.
- Termochemické spracovanie s cieľom zvýšenia kvality biopalivá. Sem patrí napr. pyrolyza alebo splyňovanie.

- Biologické procesy ako sú anerobické hnitie alebo fermentácia, ktoré vedú k produkcii plyných a kvapalných biopalív.

Bezprostredným produktom týchto procesov je teplo využívané v mieste výroby alebo v jej blízkosti. Teplo sa využíva buď priamo na prípravu teplej vody alebo na výrobu pary s následným pohonom elektro-generátora na výrobu elektriny. Inými produktmi sú napr. drevné uhlie alebo kvapalné biopalivá na pohon motorových vozidiel.

MOŽNOSTI ZHDNOCOVANIA BIOMASY:

a.) SPALŔOVANIE

Spaľovací proces v dreve prebieha v nasledujúcich fázach:

- Voda vo vnútri dreva začne vriť (aj veľmi staré a relatívne suché drevo obsahuje až 15% vody vo svojich bunkových štruktúrach).
- Z dreva sa postupne uvoľňuje plyn, pričom pre správne spaľovanie je potrebné, aby tento plyn horel a neunikal do komína.
- Vznikajúci plyn sa mieša s atmosférickým vzduchom a horí pri vysokej teplote.
- Zvyšok dreva (zväčša uhlík) horí tiež, pričom ako odpad vzniká popol.

Pre účinné spaľovanie je potrebné zabezpečiť: dostatočne vysokú teplotu; dostatok vzduchu a dostatok času, aby mohlo prebehnúť úplné spálenie biomasy.

b.) PYROLÝZA

Pyrolýza spočíva v zohrievaní biomasy (ktorá je často rozdrvená a dodávaná do reaktora) v neprítomnosti vzduchu na teplotu 300 - 500 °C, až do doby pokiaľ všetky prchavé látky z nej neuniknú.

Pyrolýza môže prebiehať aj v prítomnosti malého množstva vzduchu (splyňovanie), vody (parné splyňovanie) alebo vodíka (hydrogenácia). Moderné pyrolytické systémy sú schopné zhromažďovať prchavé produkty vznikajúce pri tomto procese. Jedným z veľmi užitočných produktov môže byť napr. metán, vhodný na výrobu elektriny v plynových turbínach. Kvapalné produkty pyrolýzy majú potenciál podobný rope avšak obsahujú niektoré kyseliny, a musia byť preto pred použitím upravené. Rýchla pyrolýza dreva pri teplote 800-900 °C vedie k produkcii len 10% drevného uhlia a až 60% materiálu sa mení na energeticky hodnotné palivo - plyn bohatý na vodík a oxid uhoľnatý.

V súčasnosti je pyrolýza považovaná za príťažlivú technológiu. Súvisí to aj s tým, že prebieha pri relatívne nízkych teplotách, čo vedie k nižšej emisii potenciálnych znečisťujúcich látok v porovnaní s úplným spaľovaním biomasy. Nižšie emisie pri tomto procese viedli aj k pokusom o pyrolýzu takých materiálov ako sú plasty alebo pneumatiky.

c.) SPLYŇOVANIE

Splyňovanie je proces, pri ktorom sú produkované horľavé plyny ako vodík, oxid uhoľnatý, metán a niektoré nehorľavé produkty. Celý proces prebieha pri nedokonalom (čiastočnom) horení a ohrievaní biomasy teplom vznikajúcim pri horení. Vznikajúca zmes plynov má vysokú energetickú hodnotu a môže byť použitá ako iné plynné palivá tak pri výrobe tepla a elektriny ako aj v motorových vozidlách.

Splyňovanie prebieha v kotli s obmedzeným prístupom vzduchu. Nedostatok kyslíka spôsobuje nedokonalé horenie. Pri úplnom horení uhľovodíkov (z ktorých sa

drevo skladá sa kyslík spája s uhlíkom pričom vzniká CO_2 a H_2O . Obmedzený prístup vzduchu ešte stále umožňuje mierne horenie, pri ktorom vzniká CO avšak vodík sa nespája len s kyslíkom za vzniku molekuly vody, ale uvoľňuje sa ako čistý plyn - H_2 . Pri procese sa uvoľňujú aj iné zložky ako napr. uhlík, ktorý tvorí dym. Zloženie plynov je nasledujúce: H_2 (18-20%), CO(18-20%), CH_4 (2-3%), CO_2 (8-10%) N_2 (47-54%) [2].

2 ODPADY

Na území Slovenskej republiky sa ročne vyprodukuje asi 19,8 mil. ton odpadov, z toho 10,1 mil. ton ostatných odpadov, 9,7 mil. ton zvláštnych odpadov, z toho 1,4 mil. ton nebezpečných a 1,7 mil. ton komunálnych odpadov [3].

MOŽNOSTI ZHODNOCOVANIA ODPADOV:

a.) SPAĽOVANIE ODPADOV

Je to najradikálnejší a hygienicky najviac účinný spôsob odstraňovania odpadov. Výsledkom spaľovania je redukcia objemu (až na jednu štvrtinu) a redukcia hmotnosti (asi na polovicu) podľa druhu odpadu. K nevýhodám spaľovania patria predovšetkým vysoké prevádzkové náklady. Odpady je možné spaľovať samostatne alebo prídavne spolu s hlavným palivom, prevažne s uhlím [1].

b.) PYROLÝZNE SPAĽOVANIE ODPADOV

Ide o termické rozloženie organických látok bez alebo obmedzeného prívodu kyslíka. Pyrolýza je endotermická reakcia, pri ktorej sa organický odpad rozkladá na jednoduchšie zložky (CO_2 , H_2O , C, H_2 , CO, CH_4 , aromáty a pod.) Pyrolýzou pri nízkych teplotách (okolo 500 °C sa vytvárajú primárne produkty rozkladu, predovšetkým pyrolytické oleje a decht, ktoré sa čiastočne premieňajú na koks a plyny.

Tab. 1 Porovnanie parametrov spaľovania a pyrolýzy [4].

Spaľovanie			Pyrolýza		
oxidácia, reakcia so vzdušným kyslíkom			tepelný rozklad, reakcia bez prístupu kyslíka		
spaľovacia teplota: 800 - 1000 °C			spaľovacia teplota: 500 - 1000 °C		
Produkty			Produkty		
prvok	tuhý zvyšok	plyn	prvok	tuhý zvyšok	plyn
C	C	CO_2 , CO, CH_4 , C_nO_m	C	C	CO_2 , CO, CH_4 , C_nO_m
H	-	H_2 , H_2O , CH_4 , C_nO_m	H	-	H_2 , H_2O , CH_4 , C_nO_m
S	síraný	H_2S	S	sulfidy	SO_2 , SO_3
Cl	NH_4Cl	HCl	Cl	chloridy	HCl
kovy	redukov. kovy	-	kovy	oxidy kovov	-
exotermická reakcia			endotermická reakcia		
citlivá na zmenené zloženie			málo citlivá na zmenené zloženie		
tuhé odpady			tuhé a pastovité odpady		

3 NAMÁHANIE ŽIARUVZDORNEJ VÝMUROVKY

Pri spaľovaní alternatívnych palív je žiaruvzdorná výmurovka vystavená pôsobeniu rôznych vplyvov, ktoré môžeme rozdeliť na termické, mechanické a chemické. Intenzita pôsobenia týchto faktorov ovplyvňuje vedľa ekonomických hľadísk výber vhodných žiaruvzdorných materiálov pre výmurovky spaľovacích pecí. Bežne sa používajú:

- klasické a vysokohlinité šamotové stavivá a konvenčné žiarobetoný pre pece s nižšou prevádzkovou teplotou a zaťaženie,
- korundové materiály obohatené oxidom chromitým pre najnáročnejšie podmienky komôr roštových pecí a zvlášť pre pece rotačné [5]
- SiC žiarobetoný s hydraulickou a fosfátovou väzbou,
- SiC dosky s nitridovou väzbou, SiC dusacie hmoty [6]

Chemické namáhanie vymurovky – pri spaľovaní biomasy a komunálneho odpadu vznikajú toxické plyny, hlavne NO_x, SO_x, HCl, HF, CO, ale tiež organické látky ako sú furany, dioxíny a polycyklické aromatické uhľovodíky. Tieto zlúčeniny pôsobia korozívne na vymurovku.

Tepelné namáhanie vymurovky – vymurovka je na pracovnom povrchu vystavená pomerne nízkym teplotám, zvyčajne do 900 °C, čo je hlboko pod teplotou použiteľnosti inštalovaných žiaruvzdorných materiálov. Vo vymurovke je ale značný teplotný spád. Žiaruvzdorné materiály vyznačujúce sa vysokou tepelnou vodivosťou, vysokou pevnosťou a nízkou teplotnou rozťažnosťou odolávajú bez problémov tomuto teplotnému spádu. Problémom sú hlavne teplotné zmeny, ktorým je vymurovka počas prevádzky vystavená.

Mechanické namáhanie vymurovky – k mechanickému namáhaniu dochádza predovšetkým vznikom napätí v dôsledku rozdielnej teplotnej rozťažnosti membránovej steny a na ňu uchytenej vymurovky [6].

Ciele dizertačnej práce:

- Popísať procesy opotrebenia žiaruvzdorných materiálov v procese spaľovania alternatívnych palív.
- Experimentálne práce sa zamerajú na skúmanie korózných procesov prebiehajúcich na kontakte žiarobetonov s produktmi energetického spracovania alternatívnych palív (plynov a popolovín). Zloženie korózneho média bude modelované na základe chemickej a fázovej analýzy reálnych vzoriek
- Korózne skúšky sa budú vyhodnocovať chemickou analýzou, makroskopickým a mikroskopickým vyhodnotením, prípadne fázovou RTG a lokálnou chemickou mikroanalýzou.

PodĎakovanie

Táto práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou MŠ SR a SAV grant č. 1/0643/11.

LITERATÚRA

- [1] VILIMEC, L.: Stavba kotlů I. FS Ostrava, 2002, s. 105 – 106.
 [2] www.inforse.dk
 [3] www.tzb-info.cz
 [4] www.kvt.sjf.stuba.sk
 [5] RYBÁK, L., PEŠEK, J., KORSA, B., FAJFR, P.: Vyzdívky spaloven průmyslových a komunálních odpadů, Žiaromateriály, pece a tepelné izolácie, Zborník referátov, 2004, Podbanské, s. 85 – 86.
 [6] TOMŠŮ, F.: Žiaruvzdorné výmurovky v spařovniach odpadov, Žiaromateriály, pece a tepelné izolácie, Zborník referátov, 2006, Štrbské Pleso, s. 157 – 158.

VPLYV KALCINÁCIE NA OTVORENÚ PÓROVITOSŤ SERPENTINITU

THE EFFECT OF CALCINATION ON SERPENTINITE OPEN POROSITY

Adriana Szabóová, Gabriel Sučík

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra keramiky, Park Komenského 3, 042 00 Košice

ABSTRACT

The aim of this work was study of the effect of serpentinite from locality Dobšina calcination on open porosity in order to determine the effect of porosity on the kinetics of leaching. According previous works dialed about thermal treatment of raw serpentinite and magnesite as well as kaolinite was chosen three calcination methods: temperature of 640 °C, 660 °C and 760 °C with dwell 150, 60 and 15 minutes respectively when the conversion achieved 80 %. Open porosity of raw and calcined serpentinite was studied by mercury porosimeter. Measured porosity of raw serpentinite was same as calcined, but with increasing temperature porosity increases.

ÚVOD

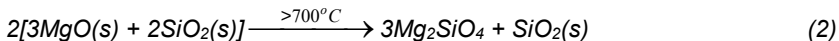
Serpentinit patrí medzi ultramafické horniny vzniknuté hydrotermálnou premenou z olivinických a forsteritových hornín, hlavne peridotitov (gabro, diabas) [1]. Odrody serpentinitu chudobnejšie na SiO₂ sa používajú ako surovina na výrobu forsteritových žiaruvzdorných materiálov. Spracovanie serpentinitu ako suroviny pre získavanie MgO a SiO₂ chemickými metódami je študované v prácach [1,2,3]. Okrem toho sú známe štúdie z oblasti sequestrácie CO₂ v serpentinizovaných podložiach. Tento príspevok je zameraný na hľadanie súvislostí podmienok kalcinácie s otvorenou pórovitosťou, pretože skutočnosť, že kalcinovaný serpentinit je ľahšie lúhovateľný ako nekalcinovaný. V tomto zmysle je užitočné rozhodnúť, ktorý faktor je rozhodujúci pre rýchlosť lúhovania v anorganických kyselinách. Či sa na výraznom zrýchlení lúhovania a tým aj celého hydrometalurgického procesu podieľa zmena štruktúry spôsobená termickou úpravou serpentinitu, zmena acidobázického charakteru, zmena zrnitosti alebo zmena pórovitosti a veľkosti povrchu, keďže sa jedná o heterogénnu reakciu.

TERMICKÝ ROZKLAD SERPENTINITU

Termický rozklad je endotermická heterogénna reakcia, pri ktorej dochádza k odštepovaniu hydroxylovej skupiny a k narušeniu až úplnej deštrukcii vrstvy brucitických oktaédrov [MgO₂(OH)₄]⁶⁻ a k vzniku dehydroxylátu podľa rovnice (1) [1]:



Nad teplotou 700 °C dochádza k exotermickej reakcii (2) v tuhej fáze medzi SiO₂ a MgO vedúcej k tvorbe forsteritu pri súčasnom vylúčení amorfného SiO₂(s).



ORTUŤOVÁ POROZIMETRIA

Pórovitým keramickým materiálom sa obvykle chápe také tuhé teleso, ktoré obsahuje póry, ktorých objem prevyšuje hranicu 45 % z celkového objemu tuhého telesa. Otvorené póry predstavujú dutiny a kanáliky, ktoré sú v kontakte s povrchom materiálu. Zatvorené póry sú izolované od kontaktu s povrchom materiálu. Póry, ktoré tvoria vnútornú časť častíc predstavujú intragranulárnu pórovitosť materiálu a póry medzi časticami materiálu určujú intergranulárnu pórovitosť.

Póry sú klasifikované podľa veľkosti do troch kategórií:

- mikropóry (priemer póru < 2 nm),
- mezopóry (priemer póru 2—50 nm),
- makropóry (priemer póru > 50 nm).

Na stanovenie veľkosti pórov s najmenším priemerom ~ 7 nm sa často používa ortuťová tlaková porozimetria. Metóda je založená na skutočnosti, že ortuť nezmáča povrch väčšiny anorganických látok a preto nevniká bez pôsobenia vonkajšieho tlaku do pórov týchto látok. Okrem toho ortuťová porozimetria poskytuje informácie o zastúpení jednotlivých pórov podľa veľkosti, celkovej pórovitosti, celkovom objeme pórov alebo informácie o zdanlivej hustote a mernom povrchu vzorky. Ortuťová porozimetria je však schopná postihnúť len otvorenú pórovitosť.

Kľúčovým predpokladom ortuťovej porozimetrie je tvar pórov. V podstate sa predpokladá cylindrický tvar pórov vo vzorkách. Polomer póru r je daný Washburnovou rovnicou (3) [4].

$$r = \frac{2\gamma \cdot \cos \Theta}{p} \quad (3)$$

r - kritický polomer cylindrického póru,

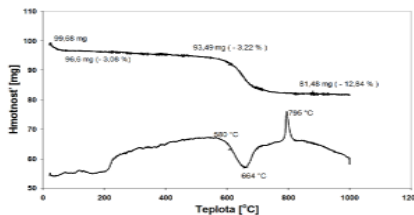
γ – povrchové napätie, povrchové napätie ortuti je $0,487 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$.

p – tlak pri naplňaní pórov,

Θ – uhol zmáčania ortuti, u keramických materiálov je 142° .

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Vstupným materiálom použitým v experimentoch bola serpentínová surovina z lokality Dobšiná v kusovom stave. Vzorky určené pre meranie pórovitosti boli pripravené v tvare kocky s objemom ~ $0,2 \text{ cm}^3$ z celistvej horniny rezaním na diamantovej píle. Pre termickú analýzu boli vzorky pripravené mletím. Zo záznamu termickej analýzy nekalcinovaného serpentinitu (Obr.1) vidieť, že podľa polohy endotermického píku možno počiatku dehydroxylácie prisúdiť teplotu 580°C s maximálnou rýchlosťou reakcie pri teplote 664°C . Ide o proces uvoľňovania chemicky viazanej vody a následný vznik medziproduktov s neusporiadanou štruktúrou podľa rovnice (1). Tento dej je pozorovateľný aj na TG krivke (Obr.1) na základe ktorej možno určiť množstvo fyzikálnej vody 3 % a chemicky viazanej vody 13 %. Nad teplotou 700°C dochádza k rekryštalizácii a výrazný exotermický pík začínajúci pri teplote 780°C svedčí o vzniku forsteritu podľa rovnice (2) [3].

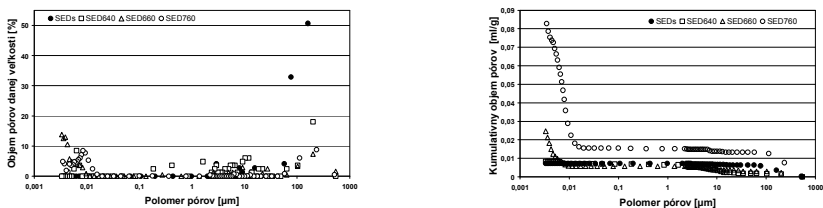


Obr.1 TG-DTA vzorky serpentinitu z Dobšinej

Kalcinácia serpentinitu prebiehala za riadených podmienok. Vzorky sa žihali v elektrickej muflovej peci pri definovaných teplotách 640 °C počas 150 minút (*SED640*), 660 °C počas 60 minút (*SED660*) a 760 °C počas 15 minút (*SED760*). Po žíhaní sa určila strata žíhaním ako miera dehydratácie vzorky. Teploty žíhania boli vybrané v závislosti od štrukturálnych zmien prebiehajúcich kalcinácií serpentinitu ako to vyplýva zo záznamu DTA (Obr.1). Pre meranie pórovitosti, objemu a veľkosti pórov boli vzorky surového (*SEDs*) a kalcinovaného serpentinitu (*SED640—760*) skúmané ortuťovým tlakovým porozimetrom Quantachrome Poremaster 33. Prvým krokom analýzy bolo určiť hmotnosť a vlhkosť vzoriek. Porozimeter je vybavený nízkotlakou a vysokotlakou sekciou, t.j. komoru s nízkym tlakom a vysokým tlakom. Pre meranie pórov s priemerom nad 4,3 μm sa používa duálna plniaca nízkotlaková komora a pre meranie objemu pórov s minimálnym priemerom 7 nm sa používa samostatná vysokotlaková komora. Vysušené vzorky sa najprv vložili do komory s nízkym tlakom, kde sa evakuovali, aby sa odstránila zvyšková vlhkosť a prípadné sorbované plyny v otvorených póroch. Následne bola komora so vzorkou zaplnená ortuťou a postupne tlakovaná dusíkom na tlak 350 kPa, pričom bol sledovaný objem vtláčanej ortuti. Po ukončení meracej sekvencie a vyrovnaní tlaku na úroveň atmosférického sa naplnené kyvety manuálne preniesli do komory s vysokým tlakom, kde boli vysokotlakovým hydraulickým systémom postupne zaplnené póry menšie ako 4,3 μm . Pri dosiahnutí maximálneho konštrukčného tlaku 231 MPa môžu byť zaplnené aj póry s priemerom nad 7 nm.

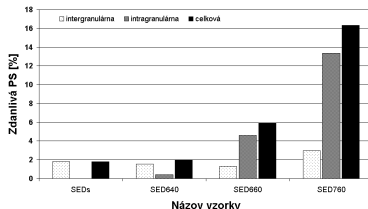
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Ortuťový porozimeter zaznamenáva objem vtláčanej ortuti do vzorky v závislosti od pôsobiaceho tlaku, pričom každému tlaku zodpovedá určitý priemer teoreticky valcovitých pórov. Z objemu vtláčanej ortuti pri jednotlivých hodnotách tlaku možno vypočítať objemy pórov rôznej veľkosti vo vzorke. Túto závislosť stručne označujeme aj termínom distribúcia veľkosti pórov vo vzorke (Obr.2).



Obr.2 Frekvenčné krivky pórov (vľavo) a kumulatívne krivky (vpravo)

Z grafov (Obr.2) vyplýva, že všetky vzorky serpentinitu obsahovali mezopóry s polomermi pórov v rozmedzí od 3,5 nm do 20 nm. Vzorky tvorené makropórmami zaujali oblasť polomermi pórov v rozmedzí od 20 nm do 540 μm . Väčšia časť makropórov bola tvorená oblasťou polomermi pórov od 2 μm do 64 μm . Zdanlivá pórovitosť π_a je vyjadrená v percentách pomerom objemu všetkých otvorených pórov pórovitého telesa k jeho celkovému objemu.



Obr.3 Porovnanie pórovitosti v závislosti od podmienok kalcinácie

Z výsledkov vidieť, že vzorka SED760 mala zdanlivú pórovitosť 16 %, vzorka SED660 6 % a vzorka SED640 iba 2 %. Zdanlivá pórovitosť surového serpentinitu bola 2 %. S teplotou kalcinácie sa zvyšuje celková a intragranulárna pórovitosť serpentinitu.

ZÁVER

Termická aktivácia serpentinitu ovplyvňuje okrem štruktúry a chemizmu aj pórovitosť, čo je jedným z kľúčových faktorov, ktoré ovplyvňujú jeho kinetiku lúhovania v anorganických a organických kyselinách. Výsledky merania pórovitosti študovaných vzoriek potvrdili predpoklady, že na aktivácii sa podieľa aj pórovitosť, ktorá môže kompenzovať čiastočnú pasiváciu prepalom pri teplote kalcinácie nad 700 °C, pretože s rastúcou teplotou kalcinácie sa pórovitosť zvyšuje. Podľa štruktúrnych zmien, ktoré počas kalcinácie prebiehajú je serpentinit termicky aktivovaný pri teplote 660 °C počas 60 minút najvhodnejší, pretože dochádza k vzniku dehydroxylátu zatiaľ čo termickou aktiváciou serpentinitu pri teplote 760 °C počas 15 minút už dochádza k čiastočnému vzniku forsteritu. Pórovitosť kalcinovaných vzoriek pri teplote 640 °C počas 150 minút sa v porovnaní so surovým serpentinitom nemení.

Táto práca vznikla s podporou operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja (projekt ITMS 26220220053 „Slovenská výskumno-inovačná platforma pre trvalo udržateľné surovinové zdroje“).

LITERATÚRA

- [1] SUČIK, Gabriel – HREUS, Martin: Dehydroxylácia serpentinitu pred jeho chemickým spracovaním. In: Acta Montanistica Slovaca. roč. 14, 2009, č.1, s. 33-37
- [2] HREUS, M.: Kinetika kyslého lúhovania serpentinitu, Písomná práca k dizertačnej skúške, TU-Košice, 2009.
- [3] HREUS, Martin: Štúdium lúhovania termicky aktivovaného serpentinitu kyselinou chlór vodíkovou. Košice: TU HF, 2011, s.6.
- [4] GIESCHE, Herbert: Mercury Porosimetry: a General (Practical) Overview. In: Part. Part. Syst. Charact. roč. 23, 2006, s. 1-11.

VPLYV REAKČNÝCH PODMIENOK NA ÚČINNOSŤ ODSTRAŇOVANIA NIKLU, MEDI A ZINKU Z VODNÝCH ROZTOKOV

EFFECT OF REACTION CONDITIONS ON THE EFFICIENCY OF NICKEL, COPPER AND ZINC REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Katarína Štefušová, Pavel Raschman

Katedra keramiky, Hutnícka fakulta, TU Košice, Letná 9, 042 00 Košice

ABSTRACT

In this study, calcined and uncalcined magnesite were experimentally tested as potential purification-filter materials for removal of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} from single-electrolyte water solutions. While calcined magnesite was found to be principally suitable for this purpose, the use of uncalcined magnesite was not effective. It was observed that the heavy-metal removal efficiency (higher than 80 %) can be increased up to 100 % by increase in temperature from 30 to 50°C.

ÚVOD

Priemyselné odvetvia, kde dochádza k manipulácii s ťažkými kovmi (Cd, Cr, **Cu**, **Ni**, As, Pb a **Zn**), sú najnebezpečnejšie z chemických priemyselných odvetví, pretože vypúšťajú veľké množstvo odpadovej vody kontaminovanej týmito kovmi. Vzhľadom k ich vysokej rozpustnosti vo vodnom prostredí dochádza ku kontaminácii vody. Ťažké kovy môžu byť absorbované živými organizmami a nahromadené v ľudskom tele. V prípade, že kovy sú prijímané nad prípustné koncentrácie, môžu spôsobiť vážne zdravotné poruchy [1]

Ióny ťažkých kovov ako meď, nikel a zinok sú už pri relatívne nízkej koncentrácii toxické pre všetky živé systémy, vrátane človeka. Nikel spôsobuje rakovinu pľúc, nosa a kostí, zatiaľ čo prítomnosť medi môže viesť k rôznym akútnym a chronickým ochoreniam [2]. Príjem veľkého množstva zinku spôsobuje bolesti žalúdka a zvracanie. Odstraňovanie týchto ťažkých kovov z odpadových vôd je preto veľmi dôležitou environmentálnou otázkou. Limitné koncentrácie uvedených troch ťažkých kovov vo vodách predpisuje legislatíva - v tabuľke 1 sú uvedené prípustné hodnoty emisných koncentrácií pre meď, nikel a zinok podľa platnej slovenskej legislatívy [3].

Tab. 1 *Prípustné hodnoty emisných koncentrácií pre meď, nikel a zinok*

druh vody	[mg/l]		
	Cu	Ni	Zn
všeobecné požiadavky na kvalitu povrchovej vody	0,02	0,02	0,10
povrchové vody určené na odber vody pre pitnú vodu	0,02	0,02	0,50
povrchové vody určené na závlahy	0,50	0,10	1,00

TEORETICKÁ ČASŤ

Tradičné postupy pre odstraňovanie ťažkých kovov z odpadových vôd využívajú rôzne procesy, ako je zrážanie, flotácia, adsorpcia, výmena iónov a elektrochemické vylučovanie. Výber metód je v prvom rade založený na ich výhodách a nevýhodách. Adsorpcia sa stala jednou z preferovaných metód pre odstraňovanie toxických kontaminantov z vody, keď sa zistilo, že je nielen veľmi efektívna, ale aj hospodárna, univerzálna a jednoduchá. Pre adsorpciu sa používa celý rad moderných aj prírodných sorpčných materiálov (oxid hlinitý, aktivovaný bauxit, kôra, popolček, aktívne uhlie, granulovaný hydroxid železitý, piesok, spinel, zeolity, íly, rašelina a iné) [4,5]. Vzhľadom na ekonomické aspekty sa hľadajú možnosti použitia ľahko dostupných prírodných materiálov. Takými sú aj magnezit a magnézia. V prípade použitia základných sorbentov (čo je prípad MgO, resp. produktov termického spracovania magnezitu) dochádza k odstraňovaniu ťažkých kovov z vodných roztokov v dôsledku adsorpcie spojennej so zrážaním.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Na experimenty bol použitý magnezitový koncentrát dodaný zo spoločnosti SMZ, a.s., Jelšava v pôvodnej zrnitosti 1 – 10 mm, ktorý bol pred vlastnými laboratórnymi pokusmi najprv pomletý (vzorka označená P) a následne vyžíhaný pri dvoch teplotách a dobách výdrže (vzorky 2 a 5). Fyzikálno-chemické vlastnosti takto pripravených produktov (kalcinátov) sú uvedené v tabuľke 2.

Tab. 2 Fyzikálno-chemické vlastnosti použitých sorbentov

vzorka	teplota kalcinácie [°C]	doba výdrže [min]	špecifický povrch [m ² /g]	úbytok hmotnosti [%]
2	760	10	11	33
5	640	30	73	40
P	-	-	4	-

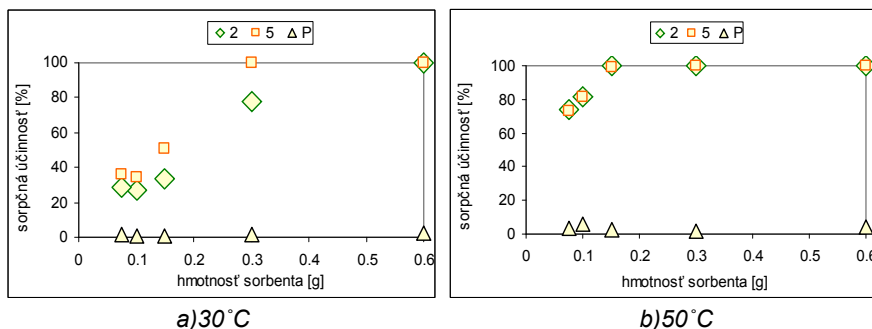
Modelové roztoky kationtov jednotlivých kovov boli pripravené rozpustením príslušných dusičnanov v destilovanej vode. Počiatočné koncentrácie jednotlivých roztokov boli 330 mg Cu²⁺/l, 295 mg Ni²⁺/l a 314 mg Zn²⁺/l. Pokusy boli realizované v laboratórnom izotermickom miešanom reaktore pri teplotách 30 a 50°C. Do miešaného roztoku bolo pridávané odvážené množstvo kalcinátu (0,60; 0,30; 0,15; 0,10 a 0,075 g) a miešané po dobu 1 hodiny. Následne bola suspenzia filtrovaná a koncentrácia iónov kovov v týchto prefiltrovaných roztokoch bola stanovená atómovou emisnou spektrálnou analýzou s budením v indukčne viazanej plazme (ICP-AESA). Potom bola vyhodnocovaná sorpčná účinnosť E [%] ako percentuálne odstránenie vybraných iónov ťažkých kovov z vodných roztokov zo vzťahu (1):

$$E = \frac{c_0 - c_r}{c_0} \cdot 100 \quad (1)$$

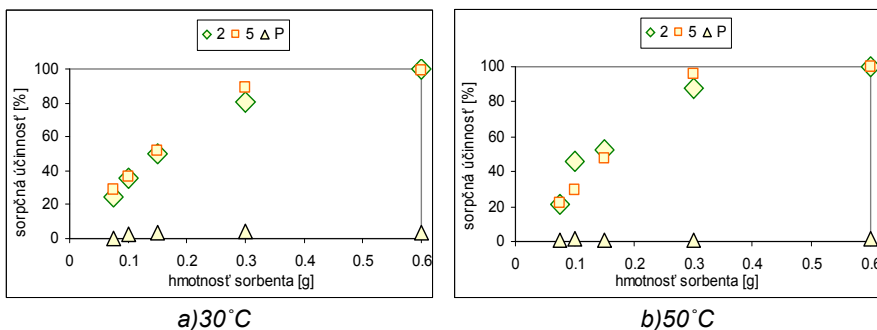
kde c_0 = východisková koncentrácia kationtu v roztoku [mg.l⁻¹], c_r = koncentrácia po dostatočne dlhej dobe kontaktu roztoku so sorbentom [mg.l⁻¹].

Z mnohých praktických aplikácií využitia sorpcie je známe, že na účinnosť odstránenia sorbátu má významný vplyv i množstvo použitého sorbenta. Vplyv použitého

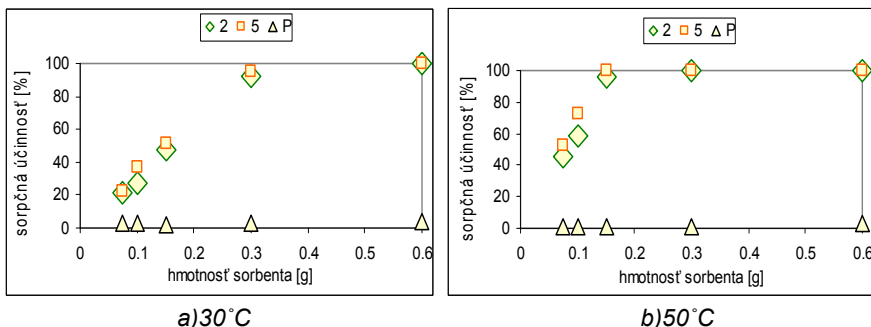
množstva sorbenta na stupeň odstránenia Cu^{2+} , Ni^{2+} a Zn^{2+} je uvedený na obrázkoch 1 až 3 pri 30 a 50°C. Môžeme pozorovať, že sorpčná účinnosť rastie so zvyšujúcou hmotnosťou použitého sorbenta pre všetky tri vybrané kovy, avšak v prípade sorpcií s použitím pôvodnej (nežíhanej) vzorky P boli účinnosti významne znížené. Dávka sorbenta 0,3 g/200 l roztoku vykazuje viac ako 80% účinnosť odstránenia Cu^{2+} , Ni^{2+} a Zn^{2+} pri experimentoch s použitím vzoriek sorbentov 2 a 5. Pri použití dávky sorbenta 0,6 g/200 l účinnosť odstránenia bola takmer 100%. Vplyv teploty sa výrazne prejavil pri sorpciách Cu^{2+} a Zn^{2+} kde 100% účinnosť bola dosiahnutá už pri dávke sorbenta 0,15 g/200 l roztoku s použitím sorbentov 2 a 5. V prípade Ni^{2+} boli dosiahnuté prakticky rovnaké sorpčné účinnosti pri 30 a 50°C.



Obr. 1 Závislosť účinnosti odstránenej medi na dávke sorbenta



Obr. 2 Závislosť účinnosti odstráneného niklu na dávke sorbenta



Obr. 3 Závislosť účinností odstráneného zinku na dávke sorbenta

ZÁVER

Na základe výsledkov uskutočnených experimentov sa dá konštatovať, že termicky spracovaný magnezit je účinným sorbentom pre odstránenie Cu^{2+} , Ni^{2+} a Zn^{2+} z vodných roztokov. Dávka kalcinovaného magnezitu od 0,3 g/200 l roztoku umožňuje dosiahnuť účinnosť odstránenia Cu^{2+} , Ni^{2+} a Zn^{2+} vyššiu ako 80%. Zvýšením teploty je možné dosiahnuť 100% účinnosť aj pri nižšej použitej dávke sorbenta v prípade Cu^{2+} a Zn^{2+} . Je možné dosiahnuť zvyškovú koncentráciu kationov kovov vo vode pre Cu^{2+} 0,1 mg/l, Ni^{2+} 0,5 mg/l a Zn^{2+} 0,2 mg/l.

Podakovanie

Táto práca vznikla s podporou operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja (projekt ITMS 26220220053 „Slovenská výskumno-inovačná platforma pre trvalo udržateľné surovinové zdroje“).

LITERATÚRA

- [1] Barakat M.A.: New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry* (2011) 4, 361-377.
- [2] Zhang, S., Cheng, F. et al.: Removal of nickel ions from wastewater by $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{MgO}$ nanostructures embedded in Al_2O_3 membranes, *Journal of Alloys and Compounds* 426 (2006) 281-285.
- [3] Nariadenie vlády SR č. 296/2005 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na kvalitu a kvalitatívne ciele povrchových vôd a limitné hodnoty ukazovateľov znečistenia odpadových vôd a osobitných vôd.
- [4] Genc-Fuhrman, H. et al.: Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni, and Zn from storm water: Experimental comparison of 11 different sorbents, *Water research* 41 (2007) 591-602.
- [5] Babel, S. - Kurniawan, T.: Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of hazardous materials B97* (2003) 219-243.

PRÍPRAVA MgO S VEĽKÝM MERNÝM POVRCHOM

SYNTHESIS OF MAGNESIA WITH HIGH SURFACE AREA

Martina Gliganičová, Agnesa Doráková, Alena Fedoročková, Beatrice Plešingerová, Gabriel Sučík**

*Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra chémie,
Letná 9, 04200 Košice, Slovenská republika*

**Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra keramiky,
Park Komenského 3, 04200 Košice, Slovenská republika*

ABSTRACT

Preparation of MgO powder with high surface area, low crystallinity and mesoporous texture from serpentinite (waste material from the production of chrysotile asbestos) was investigated. The optimum conditions for synthesis was obtained via study of thermal decomposition of three kinds of MgO-precursors ($\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$) prepared by the precipitation method from different Mg^{2+} salts. Calcination leading to a precipitation reaction between $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ and $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ leads to the formation of $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, from which MgO with the highest surface area (282 and 184 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ from model solution and acetate leachate of serpentinite, respectively) was obtained.

ÚVOD

Pórovitý oxid horečnatý nachádza vďaka vysokej tepelnej stabilite široké uplatnenie v katalýze, ako plniaci materiál vo výrobe plastov, pokročilých stavebných materiáloch, ako sorbent pre chemisorpciu a deštruktívnu adsorpciu rôznych polutantov [1,2]. Veľká pozornosť bola venovaná štúdiu povrchovej štruktúry MgO vo vzťahu k jeho katalytickým vlastnostiam. Komerčný MgO, používaný ako nosič katalyzátora, má merný povrch menší ako 100 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [3]. Zlepšenie adsorpcie a katalytických vlastností práškov MgO je možné dosiahnuť zväčšením jeho aktívneho povrchu.

Existuje niekoľko postupov prípravy MgO ($S_a > 100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ako napr. zrážanie, termický rozklad a pod. Avšak povrch väčší ako 300 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ sa dá dosiahnuť iba metódou sol – gel (napr. hydrolyzou $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ s následným superkritickým sušením a kalcináciou vo vákuu) [3,4]. Využitie uvedeného postupu v priemysle je obmedzené jeho nákladnosťou a zložitnosťou. Z uvedeného dôvodu je dôraz kladený na prípravu MgO s veľkým merným povrchom s použitím lacnejších a jednoduchších postupov.

Najrozšírenejším postupom prípravy pórovitého MgO pre komerčné účely je termický rozklad magnezitu (MgCO_3) alebo brucitu ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) [4]. Fyzikálne vlastnosti finálneho produktu (MgO) sú ovplyvnené typom prekurzora, prítomnosťou prímiesí, zložením plynného média, teplotou a dobou kalcinácie, atmosférou, v ktorej kalcinácia prebieha a rýchlosťou ohrevu a odstraňovania plynných produktov rozkladu [2,3,5].

Cieľom tejto práce je štúdium zmeny merného povrchu MgO v závislosti od typu prekurzora a podmienok jeho prípravy zo serpentinitu, s cieľom dosiahnutia maximálneho merného povrchu.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

a) Štúdium vplyvu typu prekursora na veľkosť merného povrchu MgO

V rámci štúdia uvedeného vplyvu boli pripravené 3 typy MgO – prekursorov ($\text{Mg}(\text{OH})_2$; $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$) zrážaním z roztokov rôznych horečnatých solí ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; MgCl_2 ; $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$). Precipitáty boli premyté destilovanou vodou, sušené pri 110°C počas 24 hodín a následne kalcinované pri teplotách v závislosti od prekursora v rozsahu $450 - 520^\circ\text{C}$ (viď. Tab. 1). Teplota kalcinácie bola určená na základe výsledkov diferenčnej termickej analýzy s cieľom dosiahnuť produkt s minimálnym podielom kryštalickej fázy periklasu (MgO). Kalcináty boli podrobené analýze merného povrchu metódou BET. Podmienky prípravy, hodnoty stupňa konverzie termického rozkladu X_{TD} uvedených prekursorov a merných povrchov syntetizovaných vzoriek MgO uvádza tabuľka 1.

Tab. 1 Podmienky prípravy a hodnoty merného povrchu MgO v závislosti od typu prekursora

Forma Mg^{2+} soli	Zrážacie činidlo	MgO-prekursor	Podmienky kalcinácie $^\circ\text{C}/\text{min}$	X_{TD} (%)	$S_{\text{a,MgO}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	NH_4OH	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	450 / 120	92,87	152
MgCl_2				93,81	196
$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$				99,61	43
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	520 / 120	84,61	150
MgCl_2				84,65	173
$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$				85,61	282
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	NH_4HCO_3	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	500 / 120	75,34	122
MgCl_2				63,07	169
$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$				83,78	162

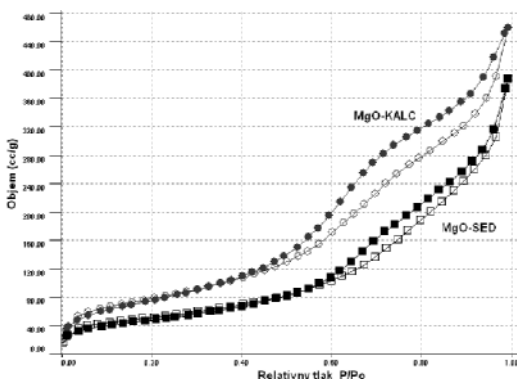
Z hodnôt v Tab.1 vyplýva, že maximálny merný povrch MgO ($282 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) sa docielí termickým rozkladom dihydrátu šťaveľanu horečnatého ($\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) pripraveného precipitáciou z roztoku octanu horečnatého ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) účinkom kyseliny šťaveľovej ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Uvedený postup bol aplikovaný aj pri syntéze pórovitého MgO zo serpentinitu (odpadu z ťažby a spracovania chryzotilového azbestu).

b) Syntéza pórovitého MgO zo serpentinitu

Pri lúhovaní prírodného serpentinitu spôsobuje acidobázický charakter prítomných serpentínov ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), ktoré sú zložené z dvojvrstiev kremičitých tetraédrov a horečnatých oktaédrov zvýšenú odolnosť horniny voči kyselinám aj zásadám. Cestou k vytvoreniu výhodnejších podmienok pre lúhovanie je termická aktivácia serpentinitu. Štúdiom vplyvu termickej aktivácie na rýchlosť rozpúšťania serpentinitu v kyselinách bolo zistené, že reaktivita žíhaných vzoriek so stupňom termického rozkladu, X_{TD} , plynulo rastie, dosahuje maximum pri $X_{\text{TD}} = \text{cca } 87\%$ a potom prudko klesá [6]. V tomto štádiu termického rozkladu pravdepodobne vznikajú produkty s najmenej usporiadanou štruktúrou a maximálnym obsahom horčíka (a kremíka) v reaktívnej forme.

Reaktívna vzorka serpentinitu (SED) z lokality Dobšiná bola pripravená kalcináciou frakcie 0 – 315 μm pri teplote 760 °C po dobu 20 minút ($X_{\text{TD}} = 86,7\%$). Aktivovaný serpentinit bol následne lúhovaný v koncentrovanej CH_3COOH pri teplote 75°C. Výluh zloženia: 201,9 mg Fe^{3+}/l ; 4,2 mg Al^{3+}/l ; 25,68 mg Ni^{2+}/l ; 12,22 mg Mn^{2+}/l ; 30,95 mg Cr^{3+}/l ; 2500 mg Mg^{2+}/l ; 12,44 mg Ca^{2+}/l bol zrážaný 10 %-ným roztokom kyseliny šťaveľovej. Precipitát bol následne premytý destilovanou vodou a sušený pri 110 °C počas 24 hodín. Kalcináciou precipitátu pri teplote 520 °C po dobu 2 hodín bol pripravený práškový MgO s čistotou 88,4%.

Merný povrch MgO, pripraveného kalcináciou $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zrážaného z modelového roztoku $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ a z octanového výluhu serpentinitu (označené MgO_KALC a MgO_SED), bol meraný analyzátorom povrchu Quantachrome NOVA 1000e. Vzorky boli pred meraním sušené 10 hodín vo vákuu ($p = 0,005 \cdot p_0$) pri teplote 200 °C. Merný povrch bol vyhodnocovaný z adsorpčnej izotermy metódou BET (obr. 1) viacbodovou (S_a , multi) a jednobodovou analýzou (S_a , single).



Obr. 1 Adsorpčné izotermie syntetizovaných vzoriek

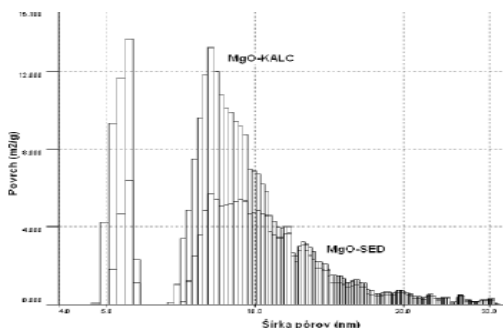
$V - t$ metódou bola vyšetrovaná mikro a mezopórovitosť meraných práškov a určený externý povrch mikropórov. Metódou DR (Dubinin – Radushkevich) bola vypočítaná energia adsorpcie (E_A) a priemerná veľkosť pórov, $\bar{d}$. Výsledky sú uvedené v tabuľke 2.

Tab 2 Fyzikálne charakteristiky syntetizovaných vzoriek MgO

Vzorky	S_a , single (0,2 p/p_0) [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	S_a , multi 0,05 – 0,32 p/p_0) [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	Externý povrch [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]	E_A [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]	$\bar{d}$ [nm]
MgO_KALC	272	282	282	5,8	4,48
MgO_SED	180	184	184	5,7	4,57

Z analýzy zastúpenia mikropórov a mezopórov v práškových vzorkách metódou DH (Dollimore-Heal) vyplnilo, že **vzorky možno zaradiť do kategórie mezoporovitých**

práškov s priemerom dominantných pórov 4 – 5 nm. Pre približenie rozdelenia veľkosti pórov priemeru 1,25 – 80 nm bola využitá DFT (Density Functional Theory). Zastúpenie pórov sa počítalo za predpokladu existencie cylindrických/sférických pórov (obr. 2).



Obr. 2 Zastúpenie pórov a ich podiel na veľkosti merného povrchu

Obrázok 2 dokumentuje, že aj napriek prakticky rovnakému rozloženiu zastúpenia pórov v oboch syntetizovaných vzorkách MgO je ich podiel na celkovej veľkosti merného povrchu rozdielny, čo je spôsobené v prípade MgO_KALC väčším množstvom pórov s veľkosťou v intervale 5 – 10 nm, ktoré sa v kľúčovej miere podieľajú na rozdiel merných povrchov v prospech syntetického MgO_KALC.

ZÁVER

Práca poukazuje na možnosť spracovania serpentinitu na využiteľný produkt v oblasti katalýzy (nosič) alebo v oblasti ochrany ŽP (sorbent rôznych polutantov).

LITERATÚRA

- [1] CHEN D., JORDAN E.H.: Synthesis of porous, high surface area MgO microspheres. In.: *Materials. Letters*, 63, 2009, 783-785.
- [2] MOROZOV S.A., MALKOV A.A., MALYGIN A.A.: Synthesis of porous magnesium oxide by thermal decomposition of basic magnesium carbonate. In.: *Russian Journal of General Chemistry*, 73 (1), 2003, 37-42.
- [3] GUAN H., WANG P., ZHAO B., ZHU Y., XIE Y.: Synthesis of high surface magnesia by solid-state chemical reaction. In.: *Front. Chem. China*, 2 (2), 2007, 204-208.
- [4] GULKOVÁ D., ŠOLCOVÁ O., ZDRAŽIL M.: Preparation of MgO catalytic support in shaped mesoporous high surface area form. In.: *Microporous and Mesoporous Materials* 76, 2004, 137-149.
- [5] ALVARO E., TORRES-MARTINEZ L.M., FUENTES A.F., QUINTANA P.: Preparation and characterization of MgO powders obtained from different magnesium salts and the mineral dolomite. In.: *Polyhedron* 19, 2000, 2345-2351.
- [6] FEDOROČKOVÁ A., HREUS M., RASCHMAN P., SUČIK G.: Dissolution of magnesium from calcined serpentinite in hydrochloric acid. In.: *Minerals Engineering*, 32, 2012, 1-4.

Podakovanie: Táto práca vznikla s podporou operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja (projekt ITMS 26220220144 "Hydrogenácie v kvapalnej fáze).

ZÍSKAVANIE ŽELEZA A HLINÍKA ZO SERPENTINITU SELEKTÍVNYM ZRÁŽANÍM

RECOVERY OF IRON AND ALUMINIUM FROM SERPENTINITE BY SELECTIVE LEACHING

Agnesa Doráková, Alena Fedoročková

*Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra chémie,
Letná 9 Košice, Slovenská republika*

ABSTRACT

At this work iron and aluminium recovery from serpentinite leachate by selective precipitation was studied. The precipitation experiments were carried out with sodium hydroxide and ammonium hydroxide in acidic and basic region. Based on the solubility of the referred metals, a three-step selective precipitation process was developed to recover high purity iron and aluminium as a separate hydroxide products.

ÚVOD

Haldy **serpentinitu** v Dobšinej (1,5 milióna m³) s množstvom zdraviu škodlivých látok, ktoré sú pozostatkom po ukončenej ťažbe chryzotilového azbestu, predstavujú tretiu najväčšiu ekologickú záťaž na Slovensku. Silikátové analýzy tejto horniny vykazujú obsah MgO ~ 36-40 hm.%, SiO₂ ~ 37-41 hm.%, Fe₂O₃ ~ 7-8 hm.% a malé množstvá sprievodných oxidov (CaO, Al₂O₃, NiO, MnO, Cr₂O₃ s obsahom pod 2 hm.%) [1]. Redukovať environmentálne nebezpečenstvo a zvýšiť stupeň využitia tejto sekundárnej suroviny je možné zavedením takých technologických postupov, ktoré by umožnili takmer bezodpadové spracovanie. Kritériám jednoduchého a finančne nenáročného postupu získania využiteľných čistých zlúčenín zo serpentinitového výluhu zodpovedá metóda selektívneho zrážania [2].

Cieľom tejto práce je overiť možnosť **získania železa a hliníka vo forme hydroxidov z chloridového výluhu serpentinitu selektívnou precipitáciou**.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Selektívne oddelenie iónov Fe³⁺ a Al³⁺ vo forme Fe(OH)₃ a Al(OH)₃ z výluhu, získaného lúhovaním serpentinitu v HCl, ktorého zloženie je uvedené v tab. 1, si vyžaduje informácie o vplyve reakčných podmienok na zrážanie uvedených iónov.

Tab 1 Chemické zloženie chloridového výluhu serpentinitu

	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Mn ²⁺
C _{Me^{z+}} [g.dm ⁻³]	72,64	4,54	1,74	0,36	4,59	0,39	0,20

Vplyv pH na vylučovanie Fe(OH)₃; Al(OH)₃ vyplýva z definície ich súčinu rozpustnosti (vzťah 1):

$$K_{s, \text{Me}(\text{OH})_3} = c_{\text{Me}^{3+}} \cdot (c_{\text{OH}^-})^3, \quad (1)$$

ktorý umožňuje výpočet pH pre začiatok zrážania a pH pre kvantitatívne vylúčenie hydroxidu podľa rovnice 2:

$$\text{pH} = 14 - \log_3 \sqrt{\frac{K_{s, \text{Me}(\text{OH})_3}}{c_{\text{Me}^{3+}}}}, \quad (2)$$

pričom za medznú koncentráciu pre kvantitatívne vyzrážanie môžeme považovať zvyškovú koncentráciu $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Príslušné hodnoty pre sledované málo rozpustné zlúčeniny sú uvedené v tab. 2

Tab 2 Teoretické hodnoty pH pre začiatok zrážania a kvantitatívne vylúčenie hydroxidov

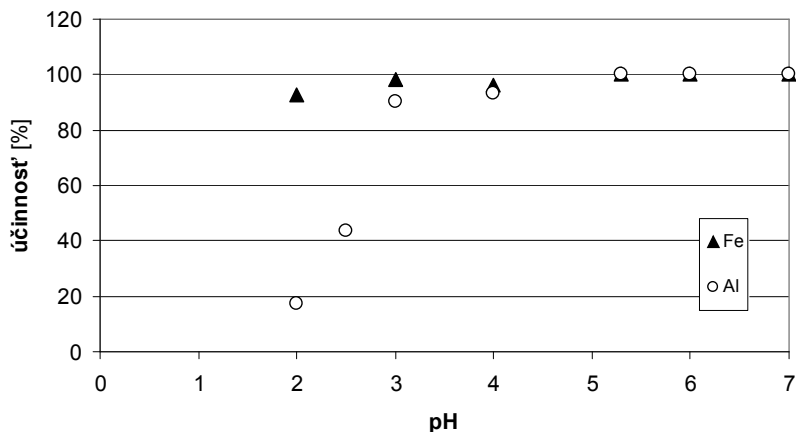
	K_s	$C_{\text{Me}^{3+}} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$		pH	
		vo výluhu	zvyšková	začiatok zrážania	kvantitatívne vylúčenie
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$3,98 \cdot 10^{-38}$	0,082	$1 \cdot 10^{-6}$	1,89	3,53
$\text{Al}(\text{OH})_3$	$3,72 \cdot 10^{-33}$	0,064	$1 \cdot 10^{-6}$	3,59	5,20

Z hodnôt uvedených v tabuľke 2 vyplýva, že vhodne voleným prostredím ($3,53 < \text{pH} < 3,59$) **je možné teoreticky oddeliť** ióny Fe^{3+} od Al^{3+} vo forme ich hydroxidov.

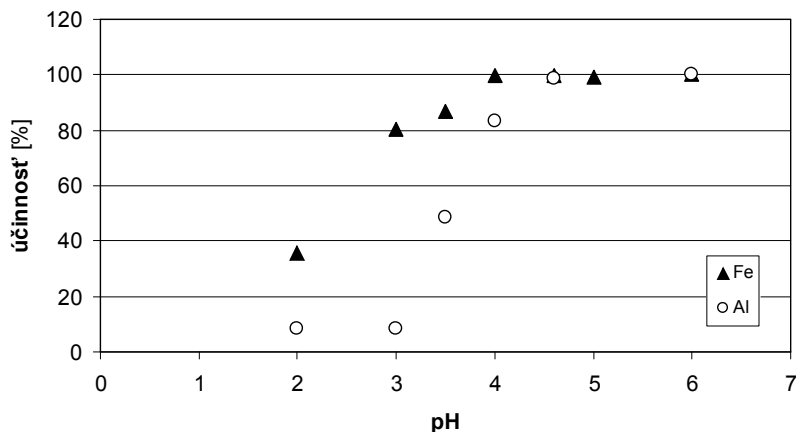
Možnosť selektívnej precipitácie Fe^{3+} a Al^{3+} z chloridového výluhu serpentinitu sme overovali v oblasti $2 < \text{pH} < 7$ účinkom roztoku NH_4OH a NaOH . Zrážanie sme uskutočnili pri laboratórnej teplote postupným pridávaním NH_4OH alebo NaOH k $0,05 \text{ dm}^3$ výluhu za neustáleho miešania. Zrazeniny, získané pri $\text{pH} = 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 6,0$ a $7,0$ sme odfiltrovali, premyli destilovanou vodou, vysušili pri 110°C a následne sme ich podrobili DTA a TG analýze. Čistotu produktov sme určili na základe chemickej analýzy roztoku, pripraveného opätovným rozpustením získaných precipitátov v HCl . Účinnosť zrážania sme overovali na základe stanovenia obsahu Al^{3+} a Fe^{3+} iónov vo filtráte pomocou AAS. Vplyv pH na účinnosť zrážania $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a $\text{Al}(\text{OH})_3$ dokumentujú obrázky 1 a 2.

Z obrázka 1 vyplýva, že pri zrážaní výluhu hydroxidom amónnym sa v prípade železa dosiahla 95%-ná účinnosť už pri $\text{pH} = 2$, zatiaľ čo v prípade hliníka zostáva pri danej hodnote pH vyše 80% iónov Al^{3+} v rozpustnej forme.

Precipitácia iónov hliníka a železa účinkom hydroxidu sodného na obr. 2 má podobný priebeh, avšak 100%-ná účinnosť sa dosiahne pri vyšších hodnotách pH. Obrázok 2 ilustruje, že ku kvantitatívnemu vylúčeniu Fe^{3+} vo forme $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dochádza pri pH 4 zatiaľ čo 100%-ná účinnosť zrážania Al^{3+} sa dosiahne pri pH 4,5. Z oboch obrázkov (obr 1,2) je zrejmé, že **selektívne oddelenie iónov Fe^{3+} od Al^{3+} vo forme hydroxidov pri získaní produktov s čistotou vyššou ako 90 % nie je v danej oblasti pH možné.**

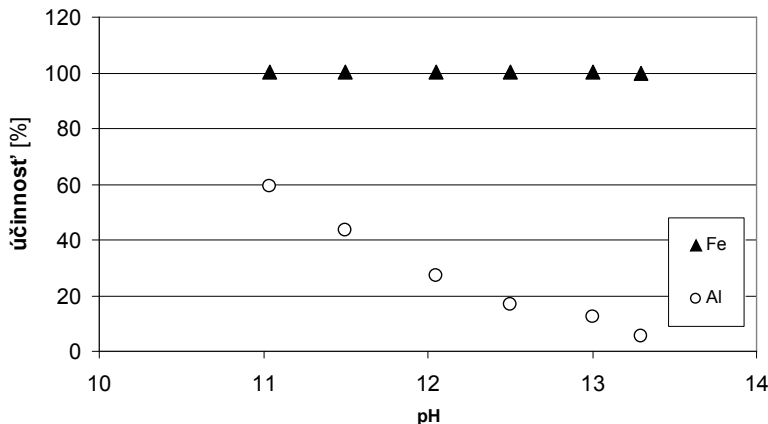


Obr. 1 Vplyv pH na účinnosť zrážania s použitím NH_4OH v kyslej oblasti



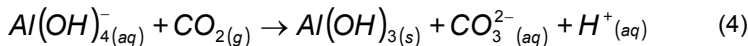
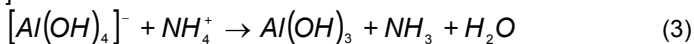
Obr. 2 Vplyv pH na účinnosť zrážania s použitím NaOH v kyslej oblasti

Zo vzťahu 1 vyplýva, že prebytkom zrážacieho činidla (OH^-) sa dosiahne zníženie rozpustnosti hydroxidov. Táto skutočnosť neplatí v prípade amfotérnych hydroxidov akým je $\text{Al}(\text{OH})_3$, ktorý v prebytku alkalického hydroxidu tvorí rozpustné hydrokomplexy $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ [3]. Uvedenú vlastnosť hliníka sme využili pri overení možnosti selektívneho oddelenia iónov Fe^{3+} od Al^{3+} v zásaditej oblasti $\text{pH} \geq 11$. Neutralizáciou serpentinitového chloridového výluhu ($\text{pH}=7$) sme koprecipitát $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a $\text{Al}(\text{OH})_3$ premyli a opätovne rozpustili v HCl . Roztok s obsahom Fe^{3+} a Al^{3+} sme zrážali v nadbytku NaOH v oblasti pH 11 až 13,35. Výsledky sú uvedené na obrázku 3.



Obr. 3 Vplyv pH na účinnosť zrážania s použitím NaOH v zásaditej oblasti

Obrázok 3 ilustruje, že pri pH = 13,5 dochádza ku kvantitatívnemu rozpusteniu $\text{Al}(\text{OH})_3$, čo umožňuje selektívne oddelenie tuhej formy $\text{Fe}(\text{OH})_3$ od rozpustného hydrokomplexu $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Z filtrátu po úprave pH pomocou NH_4Cl (rovnica 3) alebo CO_2 (rovnica 4) [2].



je možné vyzeráť čistý $\text{Al}(\text{OH})_3$.

ZÁVER

Štúdiom vplyvu pH na precipitáciu Fe^{3+} a Al^{3+} vo forme $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a $\text{Al}(\text{OH})_3$ z chloridového výluhu serpentinitu bolo zistené, že selektívne oddelenie uvedených iónov je možné dosiahnuť trojstupňovou precipitáciou. Čistota $\text{Fe}(\text{OH})_3$ je 81,4%, v prípade $\text{Al}(\text{OH})_3$ 98,9% zrážaného s NH_4Cl a 94,7% s CO_2 .

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla s podporou operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja (projekt ITMS 26220220053 "Slovenská výskumno-inovačná platforma pre trvalo udržateľné surovinné zdroje").

LITERATÚRA

- [1] TUČEK L. et al: Komplexné využitie serpentinitovej horniny z hál v Dobšinej v priemysle a na likvidáciu CO_2 . In: Spoločný kongres Slovenskej a Českej geologickej spoločnosti, ŠGÚDŠ, Bratislava, 2009, 189-190.
- [2] DORÁKOVÁ A.: Spracovanie bázičských fylosilikátov chemickými postupmi, Písomná práca k dizertačnej skúške, Košice, 2010.
- [3] BARTOŠ M. a kol.: Analytická chemie I. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Katedra analytické chemie, Pardubice 2004.

ŠTÚDIUM FYZIKÁLNO – CHEMICKÝCH VLASTNOSTÍ MODELOVANEJ RAFINAČNEJ SÚSTAVY NA BÁZE CaO – MgO – Al₂O₃

STUDY OF PHYSICO – CHEMICAL PROPERTIES OF SIMULATED STEEL REFINING SLAG SYSTEM BASED ON CaO – MgO – Al₂O₃

*Katarína Hakulinová, Jaroslav Legemza¹
Katedra chémie, Hutnícka fakulta, TU v Košiciach
Letná 9, 042 00 Košice
¹Katedra metalurgie železa a zlievarenstva*

ABSTRACT

The submitted paper deals with an experimental study of simulated refining system and their physico – chemical properties. For experiment, slag system similar to the Reactol 400/2 used as a refined tundish slag in Podbrezová Steel Plant were employed. The paper is focused on chemical and mineralogical composition of system and melting temperature measurement.

ÚVOD

Rafinačnú schopnosť trosky zabezpečujú rafinačné materiály, ktorými môžu byť zmesi na báze CaO, MgO, SiO₂ a Al₂O₃. Charakter pôsobenia trosiek je daný predovšetkým ich fyzikálno – chemickými vlastnosťami, ktoré sú hlavne závislé na chemickom a mineralogickom zložení. Ku spomínaným vlastnostiam ďalej patrí granulometrické zloženie, sytná merná hmotnosť, teplota tavenia a tuhnutia, povrchové napätie, rýchlosť tavenia, viskozita, bazicita a ďalšie [17, 20, 27, 28].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

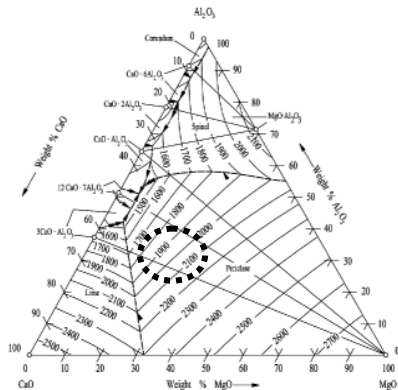
Experimenty boli zamerané na štúdium fyzikálno – chemických vlastností namodelovanej oceliarskej rafinačnej sústavy RS – 1A. Pomocou programu HSC 5.1 bol urobený prepočet chemického zloženia novej sústavy, ktorej zloženie sa približuje zloženiu trosky REACTOL 400/2 používanej ako rafinačná troska do medzipanvy v Železiarňach Podbrezová, a.s.. Východiskovým materiálom bol dolomitický vápeneč, ku ktorému bolo pridaných 27 % Al₂O₃, 10 % CaO a 3 % SiO₂. Chemické zloženie, REACTOLU 400/2 ako aj chemické zloženie namodelovanej rafinačnej sústavy je uvedené v tab. 1.

Tab. 1 Chemické zloženie REACTOLU 400/2 a namodelovanej rafinačnej sústavy

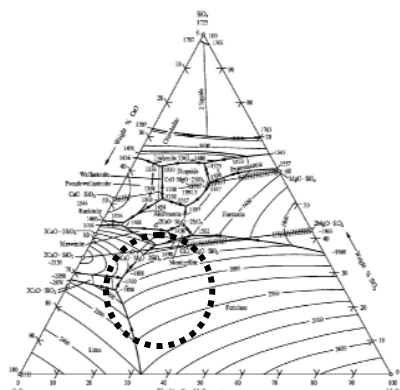
Názov vzorky	Obsah [hm. %]				
	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
REACTOL 400/2	48,8	18,3	6,70	24,4	1,8
namodelovaná raf. sústava (RS – 1A)	47,19	17,63	5,36	29,33	0,49

Mineralogické zloženie reálnej sústavy RS – 1A bolo študované pomocou fázového diagramu pre systém $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ a tiež $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ (vychádzajúcich z najviac zastúpených zložiek troskovej sústavy).

Na obr. 1a a 1b je v diagramoch označená oblasť s fázami, ktoré sa môžu v sústave pri chemickom zložení a pracovných teplotách nachádzať.



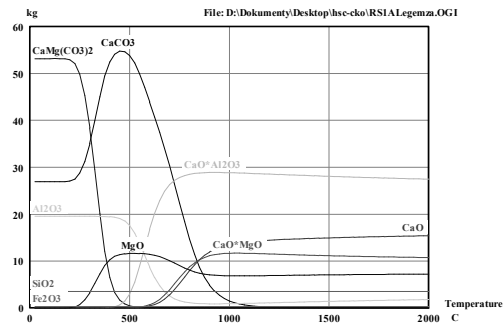
Obr. 1a Fázový diagram pre systém $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$



Obr. 1b Fázový diagram pre systém $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$

Ako vyplýva z diagramov, vo vzorke RS – 1A sú pri danom chemickom zložení prítomné fázy MgO , CaO a komplex $\text{Ca}_3\text{MgAl}_4\text{O}_8$, pri teplote od 1400 do 1600 °C.

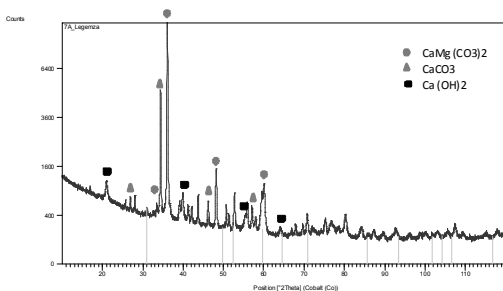
Na obr. 2 je uvedený rovnovážny diagram rafinačnej sústavy RS – 1A, namodelovaný pomocou termodynamického programu HSC 5.1, ktorý zobrazuje prítomnosť a správanie sa fáz v intervale teplôt od 25 do 2000 °C.



Obr. 2 Rovnovážny diagram namodelovanej rafinačnej sústavy RS – 1A

a tiež samostatný CaO , ktoré majú vysoké teploty tavenia, ale v našej sústave nemajú veľké zastúpenie (cca 15 až 25 hmot. %). Môžeme konštatovať, že vyššie uvedené fázy sú tvorené majoritnými oxidmi vzorky. Do minoritnej skupiny patria ďalšie prítomné oxidy (SiO_2 a Fe_2O_3) vzhľadom na ich nízky obsah udávaný chemickou analýzou. Pre overenie našich teoretických predpokladov vychádzajúcich z Gibbsových rovnovážnych diagramov bola na vzorke rafinačnej sústavy RS – 1A

realizovaná rtg. difrakčná analýza. Výsledky sú uvedené na obr. 3. Na základe dosiahnutých výsledkov rtg. analýzy môžeme konštatovať, že vo vzorke sa nachádzajú 2 najbežnejšie karbonáty

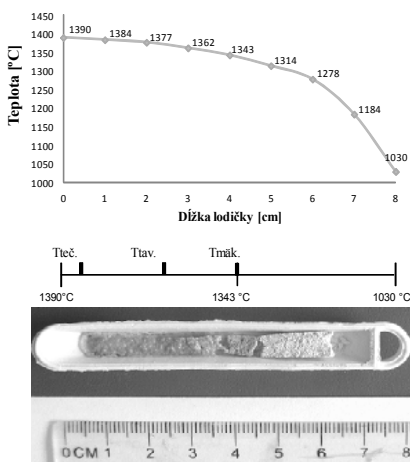


Obr. 3 RTG kvalitatívna analýza sústavy RS – 1A

RS – 1A sú tvorené majoritnými oxidmi vzorky. Môžeme konštatovať, že vo vzorke RS – 1A je podľa namodelovaného priebehu fáz prítomný čistý CaO s teplotou tavenia 2572 °C, binárna zlúčenina CaO*MgO s teplotou tavenia nad 1600 °C a majoritne zlúčenina CaO*Al₂O₃ s teplotou tavenia cca 1600 °C. Podľa fázového diagramu sú vo vzorke sústavy prítomné aj komplexy vytvorené z oxidov CaO, Al₂O₃ a MgO, ktorých teploty tavenia sa posúvajú pod teplotu 1600 – 1800 °C. Vzhľadom na prítomnosť ďalších zložiek vo vzorke (SiO₂ a Fe₂O₃) je predpoklad, že teploty tavenia sa môžu posúvať k nižším hodnotám (cca pod 1500 °C).

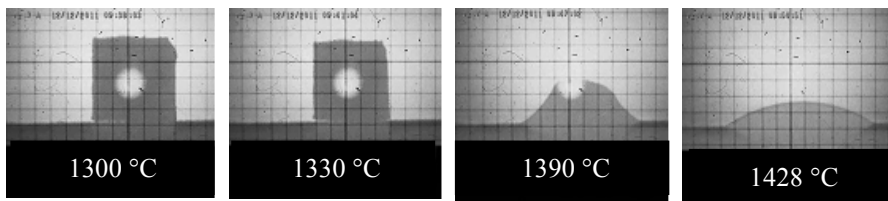
Ďalším krokom experimentu bolo stanovenie teploty tavenia namodelovanej sústavy RS – 1A pomocou termočlánku v Marshovej peci a pre overenie nameraných teplôt bola využitá aj metódika merania teploty tavenia na vysokoteplotnom mikroskope. Pred realizáciou experimentu boli študované ternárne diagramy pre systém

CaO – MgO – Al₂O₃ a CaO – MgO – SiO₂ pri teplote 1400 °C. Táto kompozícia však nemá praktické využitie, pretože vo vzorke namodelovanej sústavy sa nachádzajú ďalšie prímеси (Fe₂O₃, SiO₂), ktoré ovplyvňujú teplotu tavenia. Preto bolo potrebné stanoviť teplotu tavenia 5 – zložkovej sústavy. Priebeh merania teploty mäknutia, tavenia a tečenia je znázornený na obr. 4. Na základe výsledkov (obr. 4) bola teplota mäknutia stanovená na 1343 °C a interval mäknutia je odhadovaný od teploty 1343 do cca 1370 °C. Teplota tavenia bola určená na 1370 °C. Odhad ohraničenia oblasti tavenia bol od cca 1370 °C do 1387 °C. Teplotu 1387 °C je možné považovať za teplotu tečenia sústavy RS – 1A.



Obr. 4 Priebeh teploty po priereze vzorky sústavy RS – 1A

Cieľom merania na vysokoteplotnom mikroskope bolo stanoviť interval tavenia namodelovanej sústavy. Na obr. 5 je uvedený priebeh teplôt vzorky RS – 1A.



Obr. 5 Priebeh teplôt rafinačnej sústavy RS – 1A

Vzorka namodelovanej sústavy RS – 1A bola sledovaná od teploty 15 °C do teploty 1428 °C. Zvyšovaním teploty sa postupne zmenšovala a prvé viditeľnejšie zmeny boli zaznamenané pri teplote 1330 °C. Pri tejto teplote (teplota solidu) začína vzorka nadobúdať súdkovitý tvar a môžeme ju považovať za počiatok natavovania vzorky. Podľa normy DIN 5173 sa interval tavenia ukončí pri dosiahnutí polguľovitého tvaru pôvodnej kocky, v našom prípade teplotou 1390 °C (teplota likvidu). Od teploty 1400 °C už dochádza k tečeniu vzorky.

ZÁVER

Výsledky chemickej a fyzikálnej analýzy namodelovanej sústavy môžu byť formulované nasledovne:

- termodynamická a rtg analýza poukázali na to, že vstupná sústava je na báze dolomitu a vápenca,
- majoritnou fázou sústavy RS – 1A pri teplote tavenia rafinačných sústav 1300 °C je zlúčenina $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$,
- teplota tavenia sústavy bola stanovená 2 experimentálnymi metodikami, a to použitím termočlánku v Marshovej peci a na vysokoteplotnom mikroskope,
- stanovená hodnota teploty tečenia, ktorú udáva výrobca pre REACTOL 400/2 je do 1430 °C a pre vzorku nami namodelovanej sústavy bola teplota tečenia určená na 1387 °C (výsledky z Marshovej pece).

Môžeme konštatovať, že dolomitický vápenec je možné použiť na modelovanie troskových rafinačných systémov a na základe dosiahnutých výsledkov je perspektívnym prírodným materiálom na použitie v procese plynulého odlievania ako rafinačná troska do medzipanvy.

LITERATÚRA

- [1] RUSŇÁKOVÁ, V. – KIJAC, J. – RUSŇÁK, G.: Teplota tavenia trosiek v medzipanve. In: Acta Metallurgica Slovaca, Vol. 13, 2007, No. 3, pp. 345-352
- [2] BAŽAN, J. – PARMA, V.: Vlastnosti krycích strusek při plynulém odlévání oceli. In: Hutnícké listy, 1991, No. 7/8, pp. 38-42
- [3] SOLHED, H. – JONSSON, L.: An investigation of slag floatation and entrapment in a continuous-casting tundish using fluid-flow simulations, sampling and physical metallurgy. In: Scandinavian Journal of Metallurgy, 2003, No. 32, pp. 5-32
- [4] BANERJEE, N. et al: Tundish metallurgical practices for slab production in Bokaro steel. [online]. [citované 21-3-2012]. Dostupné na: http://www.metal2012.com/files/proceedings/metal_03/papers/154.pdf

ATÓMOVÁ EMISNÁ SPEKTROMETRIA – MNOHOŠTANDARDOVÁ KALIBRÁCIA

ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY – MULTISTANDARD CALIBRATION

Miroslava Hámborská, Silvia Ružičková

*Katedra chémie, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Let-
ná 9, Košice 04200*

ABSTRACT

The paper is a part of a comprehensive study of the optimization and validation of the contact method - optical emission spectrometry with excitation in a direct controlled arc (DCA-OES). This work is focused on a multistandard analytical calibration in the region of lower concentration levels, since the mentioned method should be applicable for trace analysis of heavy metals in the environmental samples (soil, sediment, and gravitation dust).

ÚVOD

Mnohoštandardová kalibrácia je obvyklou schémou pre analytickú kalibráciu. Je založená na meraní sady rôznych kalibračných štandardov, ale rovnakého množstva (hmotnosti, objemu atď.) a slepého signálu, ktorý ak sa prejaví, je rovnomerne rozložený nad pracovným rozsahom analytickej metódy. Meranie signálu každého štandardu sa vykonáva nezávisle od ostatných. Následne aplikáciou vhodného algoritmu na dáta sa získa kalibračná funkcia [1].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Experimenty boli realizované na spektrometri Atomcomp 2000 (Thermo Jarrell Ash), ktorý je vybavený moderným riadeným oblúkovým výbojom jednosmerného prúdu programovateľným v troch stupňoch intenzity prúdu so súčasnou voľbou dĺžky horenia, Echelle optickým systémom a CID detektorom. Na analýzu boli použité modelové vzorky, ktoré boli pripravené miešaním matrixu (80% SiO₂, 10% Fe₂O₃ a 10% Al₂O₃) a postupne riedenej vzorky (25% Mn, 10% Cu, 2,5% Zn a 1% Cd, Co, Cr, Ni a Pb). Zloženie kalibračných vzoriek je uvedené v tabuľke 1. Vzorky bez použitia prídavku boli miešané iba so spektrálne čistým grafitovým práškom (J. Mathey, Londýn) v pomere 1:2. Keďže sa sledoval aj vplyv spektrochemických prídavkov na parametre kalibračnej priamky, ďalšie vzorky boli miešané aj s prídavkom Li₂CO₃ (1:1:1) a AgCl (1:1), pričom AgCl bol pripravený priamo v kráteri elektródy pred samotným pridaním vzorky. Pracovalo sa za daných experimentálnych podmienok (Tab. 2) a stanovované boli tieto ťažké kovy:

- | | | | | |
|-------|----------------|----------------|----------|----------|
| • Cd: | 228,8 nm {113} | 228,8 nm {114} | 326,1 nm | |
| • Cr: | 284,3 nm | 302,1 nm | 425,4 nm | 520,8 nm |
| • Ni: | 232,0 nm | 305,1 nm | 345,8 nm | 349,2 nm |
| • Pb: | 261,4 nm | 280,2 nm | 405,7 nm | |

Tab. 1 Zloženie kalibračných vzoriek

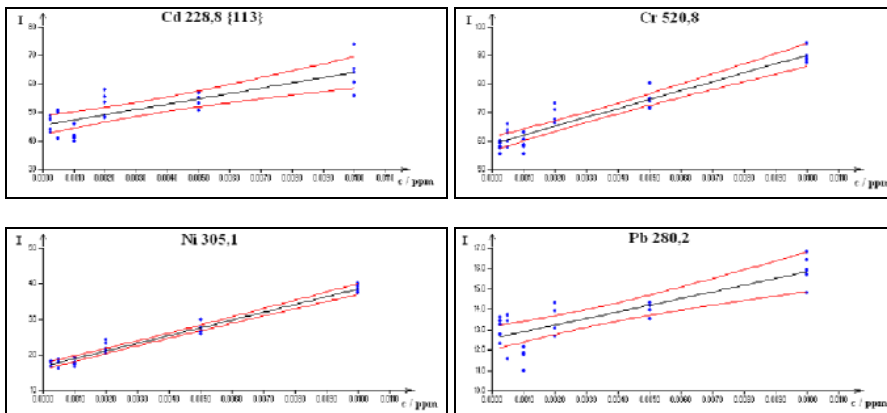
Kalibračná vzorka	Mn / %	Cu / %	Zn / %	Cd, Co, Cr, Ni, Pb / %
1	0,25	0,1	0,025	0,01
2	0,125	0,05	0,0125	0,005
3	0,05	0,02	0,005	0,002
4	0,025	0,01	0,0025	0,001
5	0,0125	0,005	0,00125	0,0005
6	0,00625	0,0025	0,000625	0,00025

Tab. 2 Experimentálne podmienky – spektrometer Atomcomp 2000

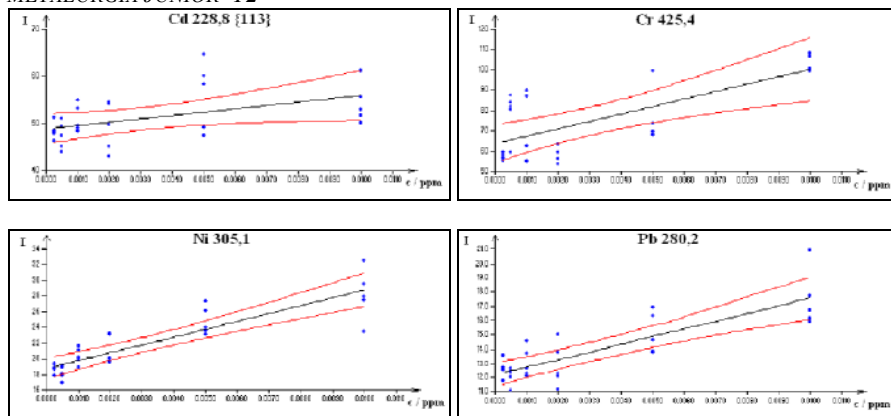
Budiaci a vyparovací zdroj	Riadený oblúk jednosmerného prúdu		
	1. fáza	6s	6A
	2. fáza	19s	18A
	3. fáza	40s	12A
Softvér	ThermoSpec		
Nosná elektróda	SE 232 Elektrokarbon Topolčany		
Protielektróda	SU 104 Elektrokarbon, Topolčany		
Medzielektródová vzdialenosť	4 mm		
t_{exp}	65 s		

VÝSLEDKY

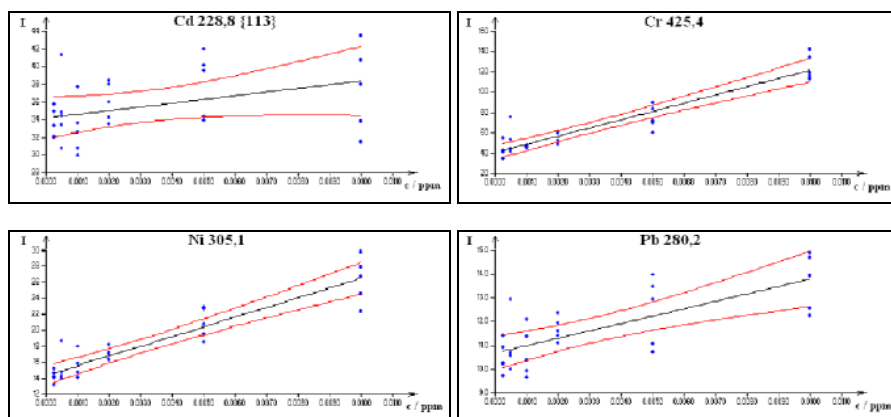
Pri štúdiu mnohoštandardovej kalibrácie v nižšej koncentračnej oblasti sa pomocou modelových vzoriek sledoval vplyv prídavkov na parametre kalibrácie. Pre každú kalibrujúcu koncentráciu (6 kalibračných vzoriek) bolo realizovaných 5 opakovaných meraní. Pomocou programu QC Expert boli zostrojené kalibračné krivky so znázornenými pásmami dôvery a vypočítané parametre kalibrácie. Najlepšie dosiahnuté kalibrácie prvkov Cd, Cr, Ni a Pb za troch experimentálnych podmienok (bez prídavku – len s čistým uhlíkom, s prídavkami Li_2CO_3 a AgCl) sú znázornené na obrázku 1. Hodnotiace parametre analytickej kalibrácie sú zhrnuté v tabuľke 3.



a) bez prídavku – len s čistým C



b) s prídavkom AgCl

c) s prídavkom Li_2CO_3

Obr. 1 Kalibračné priamky

Tab. 3 Hodnotiace parametre analytickej kalibrácie

Bez prídavku – len s čistým C				
Prvok / vlnová dĺžka / nm	Cd 228,8 {113}	Cr 520,8	Ni 305,1	Pb 280,2
Model	L	L	L	L
Absolútny člen - $A_{(x)}$	45,5146	58,9471	16,7219	12,5800
Štandardná odchýlka - s_A	1,17046	0,86302	0,33090	0,20696
Číťivosť - $B_{(x)}$	1859,97	3126,15	2179,44	326,386
Hranica dôkazu - c_L / ppm	0,00179	0,00079	0,00043	0,00180
Korelačný koeficient - r	0,81365	0,95422	0,98546	0,81155

S prídavkom AgCl				
Prvok / vlnová dĺžka / nm	Cd 228,8 {113}	Cr 425,4	Ni 305,1	Pb 280,2
Model	L	L	L	L
Absolútny člen - $A_{(x)}$	48,8527	63,6496	18,7444	12,2109
Štandardná odchýlka - s_A	1,12875	3,30504	0,45442	0,31173
Citlivosť - $B_{(x)}$	710,609	3660,07	1003,51	535,404
Hranica dôkazu - c_L / ppm	0,00452	0,00257	0,00129	0,00166
Korelačný koeficient - r	0,48491	0,69822	0,88933	0,83420
S prídavkom Li_2CO_3				
Prvok / vlnová dĺžka / nm	Cd 228,8 {113}	Cr 425,4	Ni 305,1	Pb 280,2
Model	L	L	L	L
Absolútny člen - $A_{(x)}$	34,1878	40,4178	14,3410	10,6749
Štandardná odchýlka - s_A	0,83163	2,48931	0,41878	0,24781
Citlivosť - $B_{(x)}$	417,460	8112,38	1216,75	311,830
Hranica dôkazu - c_L / ppm	0,00566	0,00087	0,00098	0,00226
Korelačný koeficient - r	0,40478	0,94432	0,93141	0,74244

L – lineárny model

Z výsledkov uvedených v tabuľke 3 nie je možné jednoznačne potvrdiť vhodnosť, resp. nevhodnosť použitia daného prídavku, keďže neboli dosiahnuté jednoznačné výsledky pre niektorý z prídavkov. Z hľadiska hodnôt absolútneho člena sa najmenší vplyv matrixu prejavil pri všetkých prvkoch s použitím Li_2CO_3 . Z pohľadu presnosti, sa prídavky neosvedčili, iba pri Cd 228,8 {113} s použitím Li_2CO_3 bola dosiahnutá najnižšia hodnota štandardnej odchýlky. Vplyv prídavkov na citlivosť môžeme považovať za prvkovo špecifický. Najnižšie hodnoty týkajúce sa hranice dôkazu boli stanovené pre prvky bez použitia prídavkov, až na Pb 280,2 s použitím AgCl. Najvyššie hodnoty korelačného koeficientu boli dosiahnuté opäť bez prídavkov, s výnimkou Pb 280,2 (AgCl).

ZÁVER

Študovaná mnohoštandardová kalibrácia nepreukázala jednoznačné výsledky v prospech niektorého z použitých spektrochemických prídavkov, čo pravdepodobne súvisí s aplikovanou nižšou koncentračnou oblasťou. V príspevku sú znázornené najlepšie dosiahnuté kalibračné závislosti prvkov Cd 228,8 nm {113}, Cr 520,8 nm, Ni 305,1 nm a Pb 280,2 nm, pričom pri ostatných vlnových dĺžkach boli dosiahnuté horšie hodnoty parametrov kalibrácie, z čoho vyplynuli aj „neideálne“ kalibračné krivky (s kvadratickým priebehom, širokými pásmami dôvery, prípadne nebolo možné zostrojiť kalibračnú závislosť). Tieto skutočnosti indikujú potrebu zopakovať experiment a vyvodiť záver o vhodnosti/nevhodnosti použitia spektrochemických prídavkov, prípadne zvážiť možnosti použitia danej metodiky v koncentračnom rozsahu 0,001-0,00025%.

LITERATÚRA

[1] CUADRO-RODRÍGUEZ, L. a kol.: Principles of an analytical calibration/quantification for the separation sciences. In Journal of chromatography A, Elsevier, 2007, 33-46.

Podakovanie: Práca bola finančne podporovaná grantovým projektom VEGA 1/0685/11.

PRÍPRAVA STABILNEJ HOMOGÉNNEJ SUSPENZIE UHLÍKOVÝCH NANORÚROK

PREPARATION OF STABLE HOMOGENEOUS CARBON NANOTUBES SUSPENSION

Zuzana Kováčová

*Katedra chémie, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach,
Letná 9, Košice*

ABSTRACT

The subject of research in this paper is to obtain stabile homogeneous carbon nanotubes suspension which is than used for graphite electrode modification. Several dispersing agents were used and different results were obtained.

ÚVOD

Najrozšírenejší spôsob prípravy elektród modifikovaných uhlíkovými nanorúrkami (CNT) je nasledovný. Po čistení a aktivácii nanorúrok v kyseline, alebo zmesi kyselín sú CNT dispergované v rôznych rozpúšťadlách za pomoci ultrazvuku a následne je táto suspenzia nanosená na povrch elektródy, kde sa nechá uschnúť [1]. Rezaei a Zare zmiešali 0,1 mg CNT s 5 ml kyseliny dusičnej (65%) a túto zmes vystavili ultrazvuku po dobu 3 h [2], Zhang a Gao dispergovali rôzne množstvá CNT v 2% roztoku dodecylsulfátu sodného počas troj hodinového pôsobenia ultrazvuku [3], Lee a kol. dispergovali 2 mg CNT v 40 ml dimetylformamidu pri výkone ultrazvuku 200 W 2h [4], Arribas a kol. dispergovali 1 mg CNT v 1 ml polyetylénimínu za pôsobenia ultrazvuku po dobu 15 min. [5], Jia a kol. dispergovali CNT v etanole (1mg/ml) [6]. Okrem uvedených sa používajú aj voda, acetón, Nafion, chitosán, či toluén [1].

EXPERIMENTÁLNE PODMIENKY

Pri experimente boli použité MWCNT (ALDRICH, vonkajší priemer 40-60 nm, vnútorný priemer 5-10 nm, dĺžka 0,5-500 μm , čistota 95+%), ktoré boli vyčistené refluxovaním v koncentrovanej kyseline dusičnej po dobu 6 h, oplachované destilovanou vodou a vysušené.

Na disperziu CNT boli použité tieto disperzné činidlá: kyselina dusičná (65%), 2% roztok dodecylsulfátu sodného (SDS), dimetylformamid (DMF), 1% roztok polyetylénimínu (PEI) vo vode s etanolom 1:1 a roztok etanolu a vody 1:1. CNT boli dispergované v pomere 1:1 (1mg CNT:1 ml činidla) 10 min v ultrazvukovom kúpeli Tesla UC 005 AJ1.

Modifikácia elektród spočívala v nanosení 2 x 20 μl CNT suspenzie na povrch elektródy mikropipetou. Elektródy sa nechali uschnúť na vzduchu pri izbovej teplote.

Parafínom impregnované grafitové elektródy (PIGE) boli pred modifikáciou vybrúsené na brúsno a vyleštené najprv na filtračnom a nakoniec na jemnom papieri. Samotné PIGE boli pripravené impregnovaním grafitových elektród parafínom vo vákuu po dobu 2 h.

Pri elektrochemických experimentoch s takto pripravenými elektródami bola použitá cyklická voltampérometria (potenciostat ECASTAT 120 P, Istran, Bratislava). Pracovalo sa v trojelektrodovom zapojení: pracovná elektróda PIGE (priemer 4 mm), referenčná chloridostrieborná a pomocná platínová elektróda. Octanový tlmivý roztok (pH 5) bol použitý ako základný elektrolyt. Kvôli odstráneniu kyslíka z elektrolytu a premiešaniu bol elektrolyt prebublávaný dusíkom.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Všetky suspenzie sa zdali na prvý pohľad úplne homogénne. Z cyklických voltampérometrických záznamov základného elektrolytu (CV ZE) znázornených na obr. 1, je možné vidieť výrazné rozdiely medzi elektródami modifikovanými suspenziami CNT v 5 disperzných činidlách. Tieto suspenzie ponúkli rôzne záznamy – od výborných (etOH) cez veľmi dobré (DMF, HNO_3), dobré (SDS) až k neuspokojivému (PEI).

V Tab. 1 sa nachádzajú najvyššie prúdové odozvy stanovenie Cu^{2+} pomocou PIGE modifikovanými týmito suspenziami.

Hodnotenie suspenzií:

HNO_3/CNT

Suspenzia vyschla ako posledná, povrch bol najhomogénnejší, vrstva CNT neodpadávala z elektródy.

SDS/CNT

Povrch elektródy pokrytý SDS/CNT sa dlho javil mokvavý a po 3 dňoch schnutia ostal povrch nerovný s bielym povlakom. CV ZE bol uspokojivý, no pri prebublávaní dusíkom sa tvorila na povrchu elektrolytu pena, keďže SDS je povrchovo aktívna látka. Po ďalšom prebublávaní sa CNT dostávali do roztoku, boli v elektrolyte pozorovateľné voľným okom, v meraní sa teda pokračovať nedalo. Suspenzia bola aj po 20 dňoch úplne homogénna, voľným okom ohodnotená ako najlepšia spomedzi všetkých.

DMF/CNT

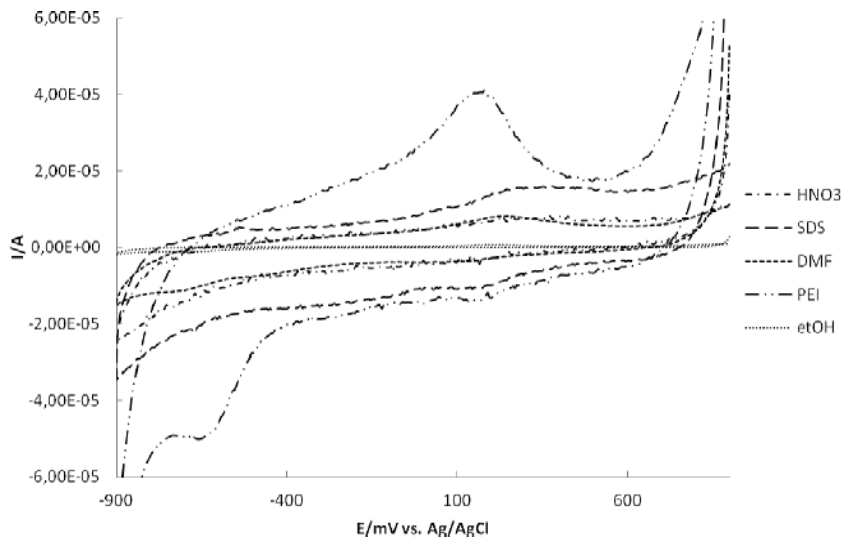
Suspenzia uschla ako predposledná, povrch sa javil celkom homogénny, CV ZE je uspokojivý.

PEI/CNT

Tento povrch vyschol ako druhý, keďže bol pripravený s etanolom. Na prvý pohľad sa zdal homogénny, avšak po dôkladnejšom zhladnutí bol povrch pokrytý iba tenkou vrstvičkou a väčšina CNT bola nahromadená v strede elektródy. CV ZE bol spomedzi všetkých najhorší. Pozorujeme neopodstatnený anodický aj katodický pik. Po 20 dňoch boli steny kadičky čierne od usadenín CNT.

etOH/CNT

Povrch pokrytý touto suspenziou sa javil ako druhý najhomogénnejší po HNO_3/CNT . Suspenzia vyschla ako prvá kvôli obsahu alkoholu. Po vyschnutí prvej vrstvy 20 μl však boli na elektróde pozorovateľné nepokryté miesta. CV ZE sa spomedzi všetkých najviac približoval nule. Po 20 dňoch už suspenzia nebola homogénna, boli pozorovateľné agregáty CNT.



Obr. 1 Cyklické voltampérogramy základného elektrolytu zaznamenané pomocou PIGE modifikovaných rôznymi druhmi CNT suspenzií

Tab. 1 Maximálne prúdy stanovenia Cu^{2+} pomocou PIGE modifikovaných rôznymi druhmi CNT suspenzií

c (Cu^{2+})	I_{max}				
	HNO_3	SDS	DMF	PEI	etOH
$1,96 \cdot 10^{-6}$	$2,03 \cdot 10^{-5}$	-	$3,51 \cdot 10^{-7}$	$9,36 \cdot 10^{-6}$	$2,59 \cdot 10^{-7}$
$2,44 \cdot 10^{-6}$	$2,72 \cdot 10^{-5}$	-	$5,06 \cdot 10^{-7}$	$1,35 \cdot 10^{-5}$	$4,58 \cdot 10^{-7}$
$2,91 \cdot 10^{-6}$	$3,17 \cdot 10^{-5}$	-	$5,79 \cdot 10^{-7}$	$1,84 \cdot 10^{-5}$	$6,72 \cdot 10^{-7}$
$3,38 \cdot 10^{-6}$	$3,62 \cdot 10^{-5}$	-	$7,34 \cdot 10^{-7}$	$2,40 \cdot 10^{-5}$	$8,26 \cdot 10^{-7}$
$3,85 \cdot 10^{-6}$	$4,08 \cdot 10^{-5}$	-	$8,33 \cdot 10^{-7}$	$2,91 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-6}$
$5,66 \cdot 10^{-6}$	$5,14 \cdot 10^{-5}$	-	$1,51 \cdot 10^{-6}$	$3,66 \cdot 10^{-5}$	$1,45 \cdot 10^{-6}$

Tab. 2 ponúka prehľadné porovnanie charakteristík piatich suspenzií CNT: poradie uschnutia, správanie sa suspenzie na povrchu elektródy, subjektívne hodnotenie povrchu známkami 1-5, poradie najvyšších prúdových odoziev stanovenia Cu^{2+} a hodnotenie suspenzií po 20 dňoch.

Tab. 2 Prehľad charakteristík CNT suspenzií

	Disperzné činidlo				
	HNO ₃	SDS	DMF	PEI	etOH
Poradie uschnutia	5.	3.	4.	2.	1.
Správanie na povrchu elektródy	rovná homogén-na vrstva	nerovný povrch	rovná homogén-na vrstva	nerovná vrstva	rovná homogén-na vrstva
Subjektívne hodnotenie povrchu	1	5	3	4	2
Najvyš. signály	1	-	4	2	3
Hodnotenie suspenzie po 20 dňoch	✓	✓	✓	CNT usadené na stenách kadičky	agregáty CNT

ZÁVER

Spomedzi 5 disperzných činidiel sme v tomto experimente dosiahli najlepšie výsledky s kys. dusičnou. Suspenzia HNO₃/CNT bola dlhodobu homogénna, stabilná na povrchu elektródy, PIGE/MWCNT_{HNO₃} ponúkla najvyššie prúdové odozvy pri voltampérometrických meraniach s mednatými kationmi v roztoku. Z toho vyplýva, že práve toto činidlo bude používané aj pri ďalších experimentoch.

LITERATÚRA

- [1] HU C., HU S.: Carbon nanotube-based electrochemical sensors: principles and applications in biomedical systems. In Journal of Sensors, Hindawi Publishing Corporation, Beijing, China, Vol. 2009, Article ID 187615
- [2] REZAEI S., ZARE S.Z.M.: Modified glassy carbon electrode with multiwall carbon nanotubes as a voltammetric sensor for determination of nescapine in biological and pharmaceutical samples. In Sensors and Actuators B 134 (2008) 292-299
- [3] ZHANG J., GAO L.: Dispersion of multiwall carbon nanotubes by sodium dodecyl sulfate for preparation of modified electrodes toward detecting hydrogen peroxide. In Materials Letters 61 (2007) 3751-3754
- [4] LEE K. et al.: Gas sensing properties of single-wall carbon nanotube dispersed with dimethylformamide. In Sensors and Actuators B 135 (2008) 214-218
- [5] ARRIBAS A. S. et al.: Analytical applications of glassy carbon electrodes modified with multi-wall carbon nanotubes dispersed in polyethyleneimine as detectors in flow systems. In Analytica Chimica Acta 596 (2007) 183-194
- [6] JIA N. et al.: Bamboo-like CN_x nanotubes for the immobilization of hemoglobin and its bioelectrochemistry. In Electrochemistry Communications 7 (2005) 349-354

Podakovanie: Táto práca bola podporovaná projektom VEGA č. 1/0236/11.

VYUŽITIE CERTIFIKOVANÝCH REFERENČNÝCH MATERIÁLOV VO FRAKCIONAČNEJ ANALÝZE PÔD

THE USE OF CERTIFIED REFERENCE MATERIAL IN FRACTIONATION ANALYSIS OF SOIL

Eva Kucanová

*Katedra chémie, Hutnícka fakulta, Technická Univerzita v Košiciach,
Letná 9, Košice*

ABSTRACT

The main aim of this paper is to show utilization of certified reference materials for verification of various methods of fractionation „mobilizable“ fractions of metals from soil samples. The optimized ultrasonic extraction and solid phase extraction were applied to certified reference material BCR 700 (organic-rich soil).

ÚVOD

Frakcionačná analýza (FA) sa zaoberá klasifikáciou rôznych prvkových foriem v tuhých environmentálnych vzorkách. Jednou z najčastejšie používaných metód FA je extrakcia, ktorá je založená na rozdielnej rozpustnosti prvkových foriem v extrakčných činidlách. Medzi často používané činidlá jednokrakovej extrakcie patria kyselina etyléndiamíntetraoctová (EDTA) a kyselina octová (CH_3COOH), ktoré slúžia na izoláciu „mobilizovateľnej“ frakcie kovov [1, 2, 3]. Ultrazvuková extrakcia je možná alternatívna metóda ku konvenčným extrakciám, ktoré sú časovo náročné. Zavedením ultrazvuku do suspenzie vzorky a činidla dochádza k podobnému javu ako pri vytrepávaní a znižuje sa doba samotnej extrakcie [4]. Obsahy ťažkých kovov v pôdach sa mnohokrát nachádzajú pod hranicou dôkazu (stanoviteľnosti) použitých inštrumentálnych techník na ich stanovenie, a preto je potrebná efektívna úprava vzorky, tzv. nakoncentrovanie analytu. Jednou z najpopulárnejších metód prekoncentrácie je extrakcia na tuhú fázu (solid phase extraction, SPE), ktorej princípom je sorpcia analytu na tuhú fázu z fázy kvapalnej [5]. Správnosť analytických metód aplikovaných pre účely je možné overiť použitím referenčných materiálov. Referenčné materiály predstavujú neoceniteľný nástroj pre analytickú kontrolu kvality. Poznáme certifikované referenčné materiály (CRM), ktoré sú používané pre validáciu metód a rôzne druhy (necertifikovaných) referenčných materiálov (RM), ktoré sa používajú na rutinnú kontrolu kvality a medzilaboratórne testovanie [6]. Certifikovaný referenčný materiál je referenčný materiál s priloženým certifikátom, ktorého jedna hodnota alebo viacero hodnôt charakterizujúcich vlastnosť sú certifikované s neistotou na určenej hladine spoľahlivosti pomocou procedúry zabezpečujúcej nadväznosť na správnu realizáciu jednotky (jednotiek), použitej (použitých) na vyjadrenie hodnoty (hodnôt), ktoré charakterizujú túto vlastnosť [7]. Pre frakcionáciu mobilizovateľných obsahov prvkov z pôdných vzoriek platí certifikovaný referenčný materiál BCR 700 určený pre jednokrakovú extrakciu EDTA a CH_3COOH .

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Prístroje a zariadenia

Na extrakciu ultrazvukom sme použili ultrazvukový dezintegrátor vybavený titániovou sondou s maximálnou využiteľnou silou ultrazvukového generátora 500 W. Na SPE prekoncentráciu sme ako tuhú fázu použili ióno-výmenný sorbert STRATA, SCX (55 μ m, 70A) od firmy Phenomenex. Stanovenie obsahov rizikových prvkov (Cu, Pb, Ni, Zn a Cd) v „mobilizovateľnej“ frakcii sme realizovali metódou atómovej absorpčnej spektrometrie s plameňovou atomizáciou na prístroji PERKIN ELMER 3030.

Chemikálie

Na izoláciu „mobilizovateľných“ obsahov Cu, Pb, Zn, Ni a Cd v extraktoch sme použili 0,05 mol dm⁻³ EDTA a 0,43 mol dm⁻³ CH₃COOH. Na zmáčanie a predúpravu SPE kolónky sme použili: 4 mol dm⁻³ HNO₃, destilovanú vodu a destilovanú vodu (pH ~ 4,7, upravené 0,1 mol dm⁻³ HNO₃) a na elúciu 8 mol dm⁻³ HNO₃. Všetky laboratórne nádoby boli prepláchnuté 4 mol dm⁻³ HNO₃, extrakčným činidlom a destilovanou vodou.

Výsledky a diskusia

Na experimenty sme použili certifikovaný referenčný materiál BCR 700. V prvej etape štúdia sme aplikovali CRM na overenie správnosti optimalizovanej ultrazvukovej EDTA extrakcie prvkových foriem Cu, Pb, Ni, Zn a Cd. Podmienky optimálneho postupu ultrazvukovej extrakcie boli nasledovné: doba ultrazvukovej extrakcie bola 4 min., výkon generátora 400 W a maximálny ponor ultrazvukovej sondy do suspenzie. Pomer objemu extrakčného činidla 0,05 mol dm⁻³ EDTA a hmotnosti vzorky CRM bol 50 cm³ : 5 g. Porovnanie certifikovaných a nami nameraných hodnôt obsahov prvkov v EDTA „mobilizovateľnej“ frakcii spolu s hodnotami rozšírených neistôt pri 95 %-nej pravdepodobnosti sú uvedené v tab. 1.

Tab. 1 Porovnanie mobilizovateľných obsahov prvkov v CRM BCR 700 a v ultrazvukovom extrakte

Prvok	Meraná hodnota/mg kg ⁻¹		Certifikovaná hodnota/mg kg ⁻¹		Zhoda s CRM/%
	obsah	neistota	obsah	neistota	
Cu	91,4	1,7	89,4	2,8	102,2
Pb	121	1	103	5	117,5
Ni	52,3	0,6	53,2	2,8	98,3
Zn	436	1,4	510	17	85,5
Cd	68,2	1,6	65,2	3,5	104,6

Hodnoty obsahov namerané v ultrazvukovom extrakte sa veľmi nelíšili od certifikovaných hodnôt. Rozdiely sa pohybovali od 1 mg kg⁻¹ pre stanovenie Ni až po 74 mg kg⁻¹ pre stanovenie Zn. Najlepšiu zhodu s certifikovanými hodnotami sme dosiahli pre stanovenie Ni (98,3 %), Cu (102,2 %) a Cd (104,6 %). Hodnoty stanovené pre Pb boli o 18 mg kg⁻¹ vyššie a hodnoty stanovené pre Zn o 53 mg kg⁻¹ nižšie ako hodnoty v CRM. Nižšie hodnoty neistôt pre nami realizované stanovenie obsa-

hov prvkov oproti certifikovaným môžu byť spôsobené tým, že naše meranie bolo uskutočnené za ideálnych podmienok na rozdiel od certifikovaných hodnôt, ktoré boli stanovené ako reprodukovateľnosť [8].

V ďalšej etape štúdia sme CRM BCR 700 aplikovali aj na overenie nami optimalizovaného postupu SPE prekoncentrácie. Na zmáčanie a predúpravu SPE kolónky sme použili: 10 cm^3 4 mol dm^{-3} HNO_3 , 10 cm^3 destilovanej vody a 10 cm^3 upravenej destilovanej vody ($\text{pH} \sim 4,7$, upravené $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ HNO_3). Na elúciu vzorky sme použili 10 cm^3 8 mol dm^{-3} HNO_3 . Pomer objemu extrakčného činidla $0,43\text{ mol dm}^{-3}$ CH_3COOH a hmotnosti vzorky CRM použitý na frakcionáciu prvkov CH_3COOH bol $200\text{ cm}^3 : 5\text{ g}$. Optimalizovaným postupom SPE sme prekoncentrovali obsah prvkov z extraktu po frakcionácii o objeme 50 cm^3 do objemu 10 cm^3 . V tabuľke 2 je uvedené porovnanie certifikovaných hodnôt (CRM) s nami stanovenými hodnotami obsahov prvkov po zohľadnení stupňa prekoncentrácie spolu s hodnotami rozšírených neistôt pri pravdepodobnosti 95 %.

Tab. 2 Porovnanie certifikovaných hodnôt obsahov prvkov s obsahmi stanovenými po SPE prekoncentracii

Prvok	Stanovená hodnota/ mg kg^{-1}		Certifikovaná hodnota/ mg kg^{-1}		Zhoda s CRM/%
	obsah	neistota	obsah	neistota	
Cu	23,3	0,36	36,3	1,6	64,2
Pb	4,45	0,9	4,85	0,38	91,8
Ni	79,8	10,4	99,0	5,1	80,6
Zn	800,9	38,1	719	24	111,4
Cd	63,4	3,7	67,5	2,8	93,9

Rozdiely medzi stanovenými a certifikovanými hodnotami sa pohybovali od $0,4\text{ mg kg}^{-1}$ pre Pb až po $81,9\text{ mg kg}^{-1}$ pre Zn. Stanovené hodnoty Cd (63,4) a Pb (4,45) boli nižšie a Zn (800,9) vyššia ako certifikované hodnoty. Zhoda s certifikovaným referenčným materiálom bola najlepšia pre stanovenie Cu (93,9 %) a Pb (91,8 %). Pre stanovenie Ni a Cu bola zhoda s CRM oveľa nižšia (80,4 % a 64,2 %), naopak pre stanovenie Zn bola zhoda s CRM až 111,4 %. Hodnoty neistôt merania boli vyššie v prípade stanovenia Pb, Ni, Zn a Cd a len pre stanovenie Cu bola neistota nižšia ako neistoty CRM merania. V tomto prípade boli nami stanovené vyššie hodnoty neistôt pravdepodobne zapríčinené tým, že neistota SPE prekoncentrácie zahŕňa nielen neistotu frakcionácie ale aj prekoncentrácie a v prípade merateľných obsahov aj riedenia eluátov pred ich stanovením.

Záver

Z výsledkov môžeme konštatovať, že certifikované referenčné materiály si našli uplatnenie nielen na overenie správnosti aplikácie konvenčných extrakčných postupov vo frakcionačnej analýze ale sú použiteľné aj pre alternatívne postupy. V prípade použitia CRM BCR 700 na overenie správnosti optimalizovaného postupu ultrazvukovej extrakcie sa zhoda s certifikovanými hodnotami pohybovala od 85,5 % pre Zn až po 117,5 % pre Pb a v prípade overenia správnosti frakcionačnej analýzy so zaradením SPE na prekoncentráciu obsahov prvkov v extraktach

od 64,2 % pre Cu až po 111,4 % pre Zn. Väčšie rozdiely v obsahoch ako aj neistotách ich stanovenia pri SPE prekoncentracii oproti certifikovaným hodnotám boli pravdepodobne spôsobené jednak zväčšením počtu krokov vo frakcionačnej analýze ako aj skutočnosťou, že prekoncentrácia merateľných obsahov prvkov v CRM extrakte viedla k ich opätovnému zriedeniu pred samotnou analýzou.

LITERATÚRA

- [1] RAO C. R. M., SAHUQUILLO A., LOPEZ-SANCHES J. F.: Comparison of single and sequential extraction procedures for the study of rare earth elements remobilisation in different types of soils, In: *Analytica Chimica Acta* 662, 2010, 128-136
- [2] MADRID F., FLORIDO M. C., MADRID L.: Trace metal Availability in Soils Amended with Metal fixing Inorganic Materials, In: *Water Air Soil Pollut*, 2008, 15-24
- [3] MADRID F., BIASIOLI M., AJMONE-MARSAN F.: Availability and bioaccessibility of metals in fine particles of some Urban soils, In: *Arch Environ Contam Toxicol* 55, 2008, 21-32
- [4] ALEXO P. A., JÚNIOR D. S., TOMAZELLI A. C., RUFINI I. A., BERNDT H., KRUG F. J.: Cadmium and lead determination in foods by beam injection flame furnace atomic absorption spectrometry after ultrasound-assisted sample preparation. In: *Analytica Chimica Acta* 512, 2002, 329-337
- [5] GHAEDI M., KARAMI B., EHSANI SH., MARAHEL F., SOYLAK M., Preconcentration–separation of Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} in real samples by solid phase extraction of a calix[4] resorcinarene modified Amberlite XAD-16 resin, In: *Journal of hazardous materials* 172, 2009, 802-808
- [6] Production and use of BCR reference materials for quality assurance in environmental analysis, [cit. 2010-03-25], dostupné na internete: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11767146>,
- [7] Certifikované referenčné materiály, [cit. 2012-04-12], dostupné na internete: <http://www.chemmea.sk/crm-rm-a-laboraterne-chemikalie.html>,
- [8] Certified reference material BCR – 700, [cit. 2012-04-12], dostupné na internete: http://www.irmm.jrc.be/html/reference_materials_catalogue/catalogue/attachement/s/BCR-700_cert.pdf,

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporovaná projektmi grantovej agentúry VEGA č. 1/0685/11 a 1/0236/11.

ANALYTICKO – CHEMICKÉ ŠTÚDIUM VLASTNOSTÍ JAZERNÝCH SEDIMENTOV

ANALYTICAL – CHEMICAL STUDY OF THE PROPERTIES OF LAKE SEDIMENTS

Beáta Kuciková

*Katedra chémie, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach,
Letná 9, Košice*

ABSTRACT

The main aim of this paper is to study the chemical properties of lake sediments. The phase composition of sediment samples was determined, it was compared with results of convential extraction EDTA, nitric and acetic acid.

ÚVOD

Perzistencia a kumulácia rizikových prvkov v životnom prostredí veľmi úzko súvisí s ich intenzívnym používaním v modernej spoločnosti, pričom neustále prispievajú k ich obsahu v biosfére, čo sa automaticky nepriaznivo prejavuje na všetkých úrovniach potravinového reťazca a kvalite životného prostredia [1]. Vhodná metóda na sledovanie kolobehu rizikových prvkov v tuhých environmentálnych vzorkách je frakcionačná analýza, ktorá umožňuje izoláciu a kvantifikáciu prvkov v rôzne pohyblivých formách [2]. Pohyblivosť kovov v tuhých vzorkách závisí od toho v akých fázach sa vyskytujú a ktorým chemickým a fyzikálnym procesom sú tieto fázy podriadené [3]. *Prirodný sediment* ako zložka životného prostredia je komplexná zmes rôznych fáz, zvlášť zvyškov po zvetrávaní a erózii hlavne ílových minerálov, hlinítokremičitanov, oxihydroxidov železa a mangánu, sulfidov, uhličitanov a častíc pochádzajúcich z biologickej a priemyselnej aktivity, ktoré boli transportované kvapalnou fázou [2].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Použité analytické metódy

Na stanovenie obsahov vybraných rizikových prvkov (Cu, Pb, Zn, Ni) v extraktoch bola použitá metóda atómovej absorpčnej spektrometrie s plameňovou atomizáciou na prístroji PERKIN ELMER 3030. Na stanovenie fázového zloženia bola použitá metóda röntgenovej fázovej difrakčnej analýzy - RDFA (prístroj: difraktometer URD-6 (Rich. Seifert – FPM, SRN, realizácia: VŠB Ostrava). Celkové obsahy organického (TOC) a anorganického uhlíka (TIC) boli stanovené elementárnou analýzou (prístroj: Analytic Jena - multi N/C 3100, realizácia: centrum nanotechnológií, VŠB Ostrava).

Na izoláciu obsahov rizikových prvkov (Cu, Pb, Zn, Ni) v rozdielnych frakciách sme použili nasledovné činidlá: 0,05 mol dm⁻³ EDTA (pH = 7, 1 hodina, 5 g : 50 cm³ mobilizovateľná frakcia, prevažne viazaná na organickú hmotu), 0,43 mol dm⁻³ CH₃COOH (16 hodín, 1 g : 40 cm³, mobilizovateľná frakcia, prevažne viazaná

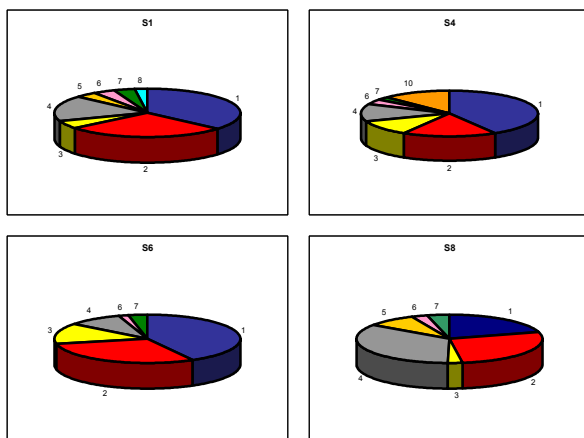
na uhličitany) a 2 mol dm^{-3} HNO_3 (6 hodín, 5 g : 50 cm^3 , maximálne potenciálne mobilizovateľná frakcia reprezentujúca všetky uvolniteľné formy prvkov).

Študované vzorky

Na experimenty boli použité vzorky sedimentu odoberané z vodnej nádrže (VN) Domaša (S1 – S4) a Šírava (S5 – S8), ktoré reprezentujú rôzne oblasti nádrže: vzorky S1 a S5 (vstup do nádrže), vzorky S2, S3 a S6, S7 (stred nádrže), vzorky S4 a S8 (výstup z nádrže). Vzorky boli odobraté jadrovnicovým odberákom spúšťaným gravitačne. Výsledná vzorka z každého odberového miesta bola získaná zmiešaním 4 častkových vzoriek. Vzorky sedimentu boli po odbere vysušené a zhomogenizované mletím v achátovom mlyne.

Výsledky a diskusia

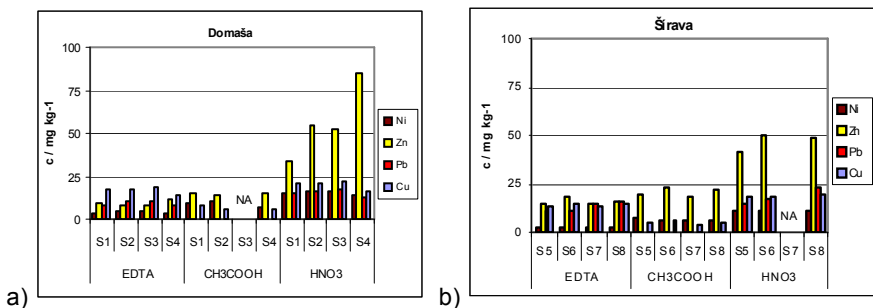
Zastúpenie minerálnych fáz a amorfnej hmoty zistené z výsledkov RDFA vzoriek sedimentov z Domaše (S1, S4) a Šíravy (S6, S8) sú vyjadrené grafickou formou na obrázku 1.



Obr. 1 Zastúpenie jednotlivých zložiek v matrice sedimentov: 1 – Kremeň, 2 – Muskovit 2M1, 3 – Plagioklas Albit, 4 – amorfne látky, 5 – Chlorit Ilb-2, 6 – Ortoklas, 7 – Vápenec, 8 – Dolomit, 9 – Anortoklas, 10 – Chloritidis

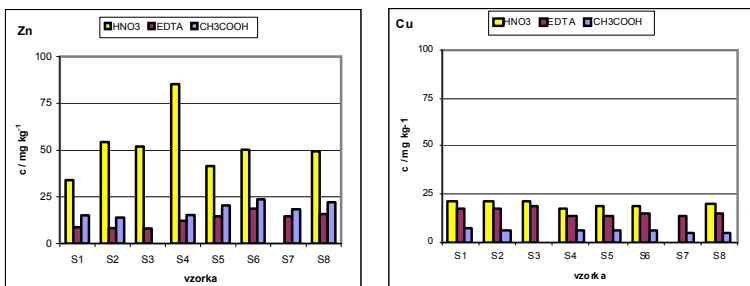
Metódou RDFA bolo vo vzorkách sedimentu S1 až S5 a S7 potvrdené cca 80 %-né zastúpenie minerálnych foriem. V prípade vzorky sedimentu S6 bol zistený viac ako 90 %-ný podiel minerálnej hmoty, naopak vo vzorke sedimentu S8 tento podiel dosahoval iba cca 65 %. Vzorky sedimentu z VN Domaša obsahovali od 30 – 40 % kremeňa a z VN Šírava od 20 – 35 %. Z hlinítokremičitanov bola vo všetkých vzorkách potvrdená prítomnosť muskovitu a plagioklasu s prevládajúcim zastúpením muskovitu, v prípade vzoriek z VN Šírava aj ortoklasu. Vo všetkých vzorkách sedimentu bola zaznamenaná prítomnosť kalcitu a vo vzorke S1 aj dolomitu (uhličitanov). Z výsledkov ďalej vyplýva, že na obsah kremeňa je najbohatšia vzorka sedimentu S4 a vzorky sedimentu S2, S8 sú na kremeň najchudobnejšie. Ďalšou dôležitou informáciou, ktorá potvrdzuje prítomnosť uhličitanevej a organickej hmoty sú obsahy TOC a TIC. Vzorky sedimentu z VN

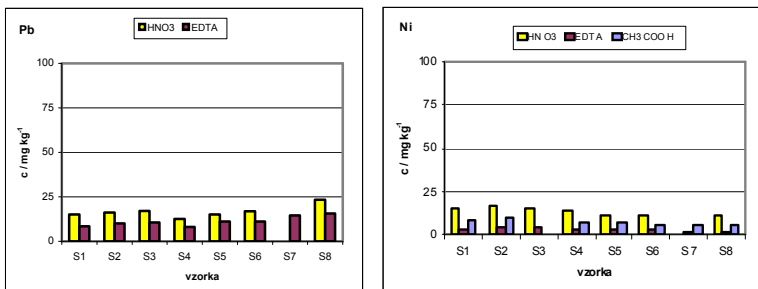
Šírava sa vyznačovali vyšším obsahom TOC ako vzorky z Domaše, čo súvisí aj s vyšším obsahom amorfného materiálu vo vzorkách S5 – S8 ako vo vzorkách S1 – S4. Najvyšší obsah TOC ako aj najnižší obsah TIC bol nájdený vo vzorke S8. Najvyšší obsah TIC bol zaznamenaný vo vzorke S4. Vo všetkých študovaných vzorkách bol zistený obsah TIC aj TOC, a teda je možné predpokladať extrahovateľnosť prvkov do CH_3COOH ako aj do EDTA. Výťažnosti vybraných rizikových prvkov v extraktach EDTA, CH_3COOH a HNO_3 sú pre vzorky sedimentov S1 – S4 (Domaša) uvedené v grafe (obr. 2a) a pre vzorky S5 – S8 (Šírava) v grafe (obr. 2b).



Obr. 2 Extrahovateľnosť prvkov zo vzoriek sedimentov: a) Domaša, b) Šírava (Pozn. NA – neanalyzované)

Účinok EDTA na extrakciu Pb a Cu zo všetkých vzoriek sedimentov bol vyšší ako účinok CH_3COOH , čo môže byť predpokladom asociácie týchto prvkov prevažne s organickou hmotou. Naopak, mierne vyšší až podobný účinok EDTA na extrakciu Zn a Ni ako účinok CH_3COOH hovorí o tendencii týchto prvkov viazať sa na uhľičitany aj organickú hmotu. Účinok HNO_3 na extrakciu Pb a Cu zo vzorky sedimentu (S1 – S8) bol mierne vyšší až podobný ako účinok EDTA. Podstatne vyšší účinok HNO_3 ako EDTA na extrakciu Zn nasvedčuje, že extrémnou zmenou podmienok môže dôjsť k uvoľneniu ďalších foriem zinku zo sedimentov do vodného prostredia. Rozdielne pôsobenie použitých extrakčných činidiel spôsobené ich schopnosťou izolovať rozdielne viazané prvky vo vzorkách je vzhľadom na konkrétny prvok graficky znázornené na obrázku 3.





Obr. 3 Extrahovateľnosť vybraných rizikových prvkov

Účinok EDTA na extrakciu Zn je podobný ako účinok CH_3COOH , čo nasvedčuje o asociácii tohto prvku s organickým aj uhličitánovým materiálom. Účinok EDTA na extrakciu Cu je vyšší ako CH_3COOH a v prípade Pb bol zaznamenaný len účinok EDTA a teda Cu a Pb sú v študovaných vzorkách prednostne viazané na organickú hmotu. Účinok EDTA na extrakciu Ni je mierne nižší ako účinok CH_3COOH .

ZÁVER

Z výsledkov stanovenia fázového zloženia vyplýva, že vzorky sedimentov sú tvorené najmä kremeňom, hlinítochromitmi a uhličitmi. Okrem minerálnych foriem bol nájdený aj amorfný materiál, ktorý môže čiastočne zodpovedať prítomnosti organickej hmoty. Prítomnosť uhličitánov a organického materiálu bola potvrdená aj merateľnými obsahmi TIC a TOC. Aplikáciou frakčionačnej analýzy sme zistili, že Cu a Pb patria k prvkom prednostne sa viažucim na organický materiál na rozdiel od Zn, ktorého asociácia s uhličitánovým materiálom je o niečo vyššia ako s organickým. Pohyblivosť prvkov v študovaných vzorkách klesala v poradí: Zn, Cu, Pb, Ni.

LITERATÚRA

- [10] Lahučký L. a kol.: Obsah ťažkých kovov v poľnohospodárskej produkcii dopestovanej v metalicky zaťaženom regióne Slovenska, *Agriculture (Poľnohospodárstvo)* 55, 2009, 156 – 163
- [11] Remeteiová D. a kol.: Analytická kontrola kolobehu rizikových prvkov v životnom prostredí, Zborník príspevkov II. vedeckej konferencie „Využitie experimentálnych metód pri ochrane a podpore zdravia obyvateľstva“, Košice 6.-8. septembra 2010, 2010, 220-225
- [12] Fernández M. M. et al.: Matrix solid phase-assisted BCR sequential extraction method for metal partitioning in surface estuarine sediments, *Talanta* 83, 840-849, 2011

POĎAKOVANIE:

Táto práca bola podporovaná projektmi grantovej agentúry VEGA č. 1/0685/11 a 1/0236/11.

VYUŽITIE FRAKČIONAČNÝCH POSTUPOV V ENVIRONMENTÁLNEJ ANALÝZE BIOFILMOV

UTILIZATION OF FRACTIONATION STUDY IN ENVIRONMENTAL ANALYSIS OF BIOFILMS

*Jana Semančíková, Dagmar Remeteiová
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta,
Katedra chémie, Letná 9, Košice*

ABSTRACT

The main aim of this study is to characterize biofilms as a natural part of environment in contrast to biofilm as a relatively new environmental sample, which can give us important information about the pollution in water ecosystems. In this study is also presented the conditions optimalization of EDTA single step extraction of biofilms.

ÚVOD

Znečistenie vodných ekosystémov ťažkými kovmi je v súčasnosti jedným z najdôležitejších environmentálnych problémov, vzhľadom k ich potenciálnej akumulácii a pohybu v potravinovom reťazci, vedúcej k viac alebo menej závažným toxickým vplyvom na rôznych biologických úrovniach, od jednobunkových organizmov až po biocenózu. Príčinou výskytu ťažkých kovov vo vodných ekosystémoch sú prírodné procesy (zvetrávanie podložia a pôdy, sopečné erupcie atď.) a ľudská činnosť (baníctvo, priemysel a poľnohospodárstvo) [1].

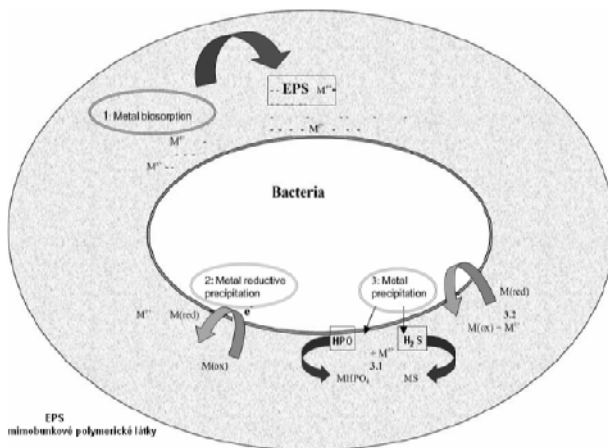
BIOFILM AKO ZLOŽKA ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA

Biofilmy sú prírodné zoskupenia mikroorganizmov a ich produktov (extracelulárnych polymérnych látok - EPS) imobilizované v heterogénnej matici s pórovitou štruktúrou a s vysokým obsahom vody (95%). Biofilmy môžeme nájsť v prírode ako povlaky tuhých častí pôdy a sedimentu vo vodnom prostredí. Biofilmy taktiež obsahujú minerály, nutričné látky a kovy získané z vodnej fázy, v ktorej sa nachádzajú. Schopnosť biofilmov interakcie (distribúcie, imobilizácie...), s látkami prítomnými vo vode, závisí od fyzikálnych, chemických a biologických procesov napríklad od sorpčných vlastností biofilmu, pH vody, typu a koncentrácie komplexačného ligandu nachádzajúceho sa v biofilme atď. [2].

Existuje niekoľko mechanizmov akými biofilm interaguje s prvkami vo vode [2]:

- biosorpcia (iónová výmena, chelácia, adsorpcia, difúzia do bunky) - jej priebeh závisí od pH vodného prostredia a iných faktorov,
- redukčná precipitácia kovov - enzymatická redukcia prvkov na nižšiu nerozpustnú redox formu,
- precipitácia a následná imobilizácia kovov (vznik nerozpustných kovových solí), môže byť sulfidická alebo fosfátová,
- zachytenie a adsorpcia Mn a Fe oxidmi.

Na obr. 1 sú graficky znázornené tieto mechanizmy interakcie biofilmu s kovmi.



Obr. 1 Mechanizmy interakcie biofilmu s kovmi vo vodnom prostredí [2]

BIOFILM AKO ENVIRONMENTÁLNA VZORKA

Biofilmy hrajú kľúčovú rolu v transporte energie k organizmom, ktoré sa nimi krmia, ako aj v kolobehu živín, ktorý môže ovplyvňovať vyššie organizmy. Zároveň sú schopné relatívne rýchlo akumulovať ťažké kovy z vody počas búrkových udalostí a uchovať ich ešte dlho počas niekoľkých dní. Táto citlivosť biofilmov na expozíciu ťažkými kovmi, podporuje ich využitie ako indikátorov znečistenia vodného ekosystému [3]. Presnejšie hodnotenie správania sa ťažkých kovov vo vodných ekosystémoch je možné na základe poznania ich zastúpenia v jednotlivých formách, v akých sa nachádzajú vo vzorke sedimentu či biofilmu [4]. Proces tejto klasifikácie analytu alebo skupiny analytov z celkovej vzorky podľa rozdielnych fyzikálnych alebo chemických vlastností nazývame frakcionácia, v rámci ktorej využívame jedнокrokové alebo viackrokové extrakcie [5].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Odber a úprava vzorky

Na experimentálne účely bol použitý jeden druh vzorky biofilmu. Vzorka biofilmu bola odobraná na jeseň roku 2011 z rieky Hornád v lokalite Ťahanovce dedina. Odbor bol realizovaný pomocou sterilných drevených lopatiek z brezového dreva do LDPE 250 cm³ odberných nádob. Po odbore bola vzorka 48 hodín sušená v sušiarňi pri 105°C a následne pomletá v achátovom mlyne.

Chemikálie

Vzhľadom na prevažne organickú povahu vzorky biofilmu sme na izoláciu prvkových frakcií vybrali činidlo používané na jedнокrokovú extrakciu „mobilizovateľnej“ („mobilnej“ a „potenciálne mobilnej“) frakcie prvkov, umožňujúce izoláciu prvkových

foriem prednostne asociovaných s organickým materiálom – $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ EDTA. Všetky laboratórne nádoby boli pred experimentom premyté 4 mol dm^{-3} HNO_3 , extrakčným činidlom a destilovanou vodou.

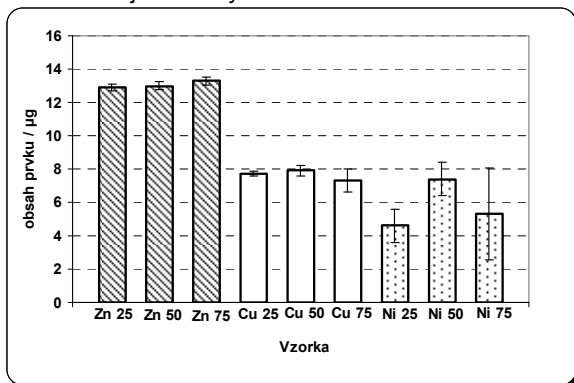
Prístroje a zariadenia

Jednohodinové vytrepávanie vzorky s extrakčným činidlom bolo realizované na laboratórnej trepačke MRC TS – 400D od spoločnosti CLTD Izrael pri 240 otáčkach za minútu. Vybrané rizikové prvky v extraktach boli stanovené metódou atómovej absorpčnej spektrometrie s plameňovou atomizáciou na prístroji PERKIN ELMER 3030.

Výsledky a diskusia

Na vzorke biofilmu sme experimentálne optimalizovali extrakčný pomer (návažok a objem extrakčného činidla) jednokrokovej extrakcie $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ kyselinou EDTA. Tento pomer bol pre extrakcie pôd a sedimentov stanovený na $5 \text{ g} : 50 \text{ cm}^3$ a pre vzorky gravitačného prašného spad (GPS) bol optimalizovaný na $0,5 \text{ g} : 75 \text{ cm}^3$ [6]. Vzhľadom na podobnosť environmentálnych vzoriek GPS a biofilmov (malé množstvo odobratej vzorky oproti množstvu sedimentu odobraného z vodného prostredia, s vysokým obsahom rizikových prvkov) sme pre našu optimalizáciu zvolili pomery $0,5 \text{ g} : 25 \text{ cm}^3$, $0,5 \text{ g} : 50 \text{ cm}^3$ a $0,5 \text{ g} : 75 \text{ cm}^3$. Extrakčný pomer bol sledovaný na obsahu piatich vybraných rizikových prvkov Cu, Zn, Pb, Ni a Cd.

Na obr. 2 sú graficky znázornené výťažnosti prvkov (v μg) extrahovaných zo vzorky biofilmu pri použití príslušného objemu extrakčného činidla a štandardné odchýlky ($\pm \text{s}/\mu\text{g}$) stanovené ako priemerné hodnoty smerodajných odchýlok 10 opakovaných meraní v dvoch paralelných stanoveniach. V grafe nie sú znázornené výťažnosti kadmia a olova, pretože ich obsah vo všetkých extraktach sa nachádzal pod hranicou dôkazu našej metodiky.



Obr. 2 Výťažnosti prvkov extrahovaných zo vzorky biofilmu do 25, 50 a 75 cm^3 $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ kyseliny EDTA

Obsah zinku úmerne vzrastal so zvyšujúcim sa extrakčným pomerom. Obsah medi a niklu bol najvyšší pri extrakčnom pomere $1 : 100$ ($0,5 \text{ g}$ vzorky a 50 cm^3 činidla). Z uvedeného vyplýva, že optimálny pomer hmotností vzorky k objemu činidla

pre jednokrokovú extrakciu biofilmov $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ kyselinou EDTA je pravdepodobne $0,5 \text{ g} : 50 \text{ cm}^3$. Smerodajné odchýlky meraní obsahov prvkov v extrakte pri tomto extrakčnom pomere stanovené pre Cu aj Zn boli, vzhľadom na použitú metódu, vyhovujúce a smerodajná odchýlka pre meranie Ni bola najmenšia.

ZÁVER

Frakcionačná analýza sa už v minulosti ukázala ako vhodný nástroj na sledovanie úrovne kontaminácie životného prostredia ťažkými kovmi. Dodnes boli metódy frakcionačnej analýzy aplikované na vzorky pôd, sedimentu a gravitačného prášneho spadu. V súčasnosti však prebieha výskum aplikácie frakcionačnej analýzy aj na vzorky biofilmov, ako možných indikátorov znečistenia vodných ekosystémov. V tejto práci bola uvedená optimalizácia extrakčného pomeru pre jednokrokovú extrakciu biofilmov kyselinou EDTA, no v tejto oblasti frakcionačnej analýzy máme ešte naplánované ďalšie vedecké skúmanie.

LITERATÚRA

- [1] DUONG T. T., MORIN S., HERLORY O., MAZEL A. F., COSTE M., BOUDOU A.: Seasonal effects of cadmium accumulation in periphytic diatom communities of freshwater biofilms. In: *Aquatic Toxicology* vol. 90, 2008, 19–28.
- [2] HULLEBUSCH E. D., ZANDVOORT M. H., LENS P. N.: Metal immobilisation by biofilms: Mechanism and analytical tools. In: *Reviews in Environmental Science & Biotechnology*, vol. 2, 2003, 9 – 33.
- [3] ANCIÓN P. Y., LEAR G., LEWIS G. D.: Three common metal contaminants of urban runoff (Zn, Cu, Pb) accumulate in freshwater biofilm and modify embedded bacterial communities. In: *Environmental Pollution*, 2010, 1–8.
- [4] MAKOVNÍKOVÁ J.: Distribúcia kadmia olova medi a zinku v pôde a jej hodnotenie so zreteľom na potenciály a bariéry transportu kovov do rastlín. Výskumný ústav pôdoznalectva a ochrany pôdy, BRATISLAVA, 35, 2000.
- [5] TEMPLETON D. M., ARIESE F., CORNELIS R., DANIELSSON L. G.: Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches. In: *Pure and Applied Chemistry*, vol. 72, 2000, 1453–1470.
- [6] REMETEIOVÁ D., RUSNÁK R., KUCANOVÁ E., FIOÓVÁ B., RUŽIČKOVÁ S., FEKETE I., HORVÁTH M., DIRNER V.: Environmental study of two significant solid samples: gravitation dust sediment and soil. In: *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 184, 2012, 1121–1130.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporovaná projektmi grantovej agentúry VEGA č. 1/0685/11 a 1/0236/11.

VYUŽITIE PALÁDIA NA AKTIVOVANOM UHLÍ V HETEROGÉNNEJ KATALÝZE

USE OF PALLADIUM ON ACTIVATED CARBON IN HETEROGENEOUS CATALYSIS

Miroslava Smrčová, Ľubomír Pikna

*Katedra chémie, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach,
Letná 9, Košice*

ABSTRACT

Activated carbon is well known for being used as support in heterogeneous catalysis. Nowadays catalysis plays an important role particularly in the field of fine chemicals. The supported catalysts have been successfully used in the chemical industries for long time and they are still of special interest. It has been observed that activated carbon exhibits stability in concentrated solutions of acids and bases so it can be used as catalyst support in many various applications.

ÚVOD

Aktivované uhlie predstavuje jeden z najrozšírenejších nosičov pre prípravu tuhých katalyzátorov na báze ušľachtilých kovov a to najmä z dôvodu chemickej inertnosti, finančnej dostupnosti a možnosti "recyklácie", teda opätovného získania príslušného kovu po skončení chemickej reakcie. Veľkosť špecifického povrchu ($500 - 1200 \text{ m}^2/\text{g}$) taktiež poukazuje na vhodnosť použitia aktivovaného uhlia ako katalytického nosiča. Jeho štruktúra je zložitá a pozostáva z makropórov, mezopórov ako aj mikropórov [1, 2].

Vo všeobecnosti sa aktivované uhlie získava pyrolýzou prírodných alebo syntetických organických polymérov. Počiatočná nízka reaktivita povrchu, sťažujúca zachytenie kovu, je zvýšená oxidačným spracovaním, ktorým sú na povrch nosiča zabudované kyslík obsahujúce funkčné skupiny, zlepšujúce interakciu povrchu nosiča s príslušným kovom [2].

Paládium na aktivovanom uhlí nachádza uplatnenie v širokom spektre chemických reakcií, predovšetkým takých ako hydrogenácia, dehydrogenácia a hydrogenolýza, v priebehu ktorých je prítomný molekulárny vodík [3].

PALÁDIMUM NA AKTIVOVANOM UHLÍ

Základnými požiadavkami kladenými na efektívny katalyzátor použiteľný pre špecifické aplikácie sú: vysoká aktivita, selektivita a stabilita. Jednou z podmienok vysokej aktivity je dostatočne veľký špecifický povrch aktivovaného uhlia, zachovaný aj pri relatívne vysokých teplotách, a vysoká miera disperzie častíc paládia. Paládium na aktivovanom uhlí taktiež disponuje ďalšími dôležitými fyzikálnymi charakteristikami akými sú hustota a veľkosť pórov a mechanická pevnosť [2].

Častým problémom, ktorý nastáva pri príprave katalyzátora je skutočnosť, že katalytické častice musia mať určitú presnú veľkosť a tvar, aby bol daný katalyzátor vhodný na použitie vo špecifickom reaktore a aby bolo následne možné ho z kvapalnej fázy odstrániť prostredníctvom centrifúgy alebo filtráciou. Z tohto dôvodu môže byť veľký špecifický povrch dosiahnutý jedine vysokou pórovitosťou aktivovaného uhlia, čo je často v rozpore s požadovanou tepelnou stabilitou [2].

Katalytická aktivita je vo všeobecnosti do značnej miery ovplyvňovaná aj charakterom funkčných skupín prítomných na povrchu nosiča. V prípade aktivovaného uhlia sú známe modifikácie povrchu aplikovaním rôznych oxidačných a redukčných činidiel v kvapalnej fáze (HNO_3 , CH_3COOH , H_2O_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) alebo v plynnej fáze (vzduch, H_2 , NH_3) [4].

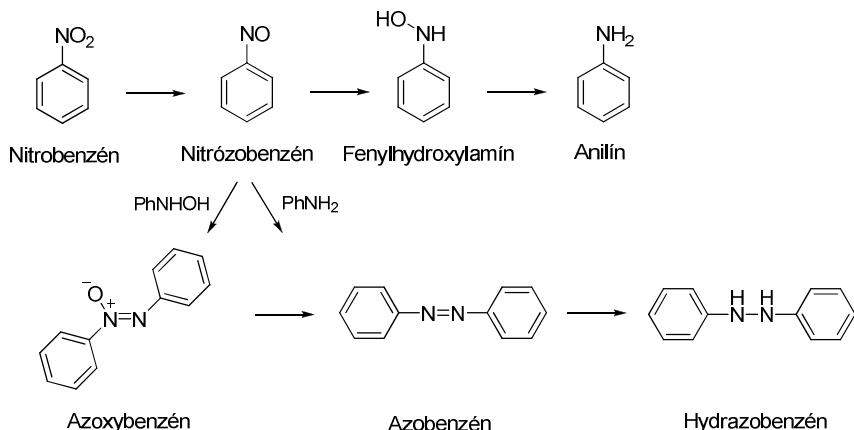
Oxidačnou a redukčnou modifikáciou povrchu sa okrem zavedenia funkčných skupín optimalizuje aj disperzia častíc paládia najmä pre potreby hydrogenačných a dehydrogenačných reakcií. Výber vhodných podmienok však závisí nielen od typu chemickej reakcie, ale aj od charakteru použitého Pd-prekurzora [3].

Paládium na aktivovanom uhlí sa stalo aj neodmysliteľnou súčasťou moderných syntetických metód. Služí ako katalyzátor mnohých kaplingových reakcií, pri ktorých dochádza k tvorbe C–C väzieb (Suzukiho reakcia, Heckova reakcia, Sonogashirova reakcia a i.) [5].

KATALYTICKÁ HYDROGENÁCIA NITROBENZÉNU

Nitrobenzén je zvyčajne získavaný nitráciou benzénu aplikovaním nitračnej zmesi, ktorú predstavuje koncentrovaná kyselina dusičná a koncentrovaná kyselina sírová, slúžiaca ako dehydratačné činidlo [6].

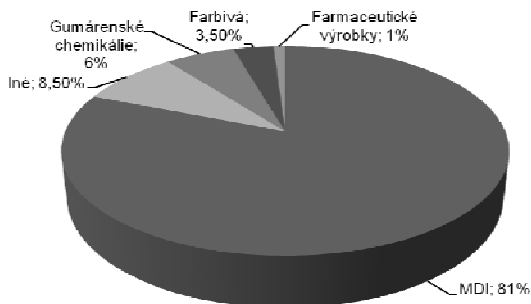
Katalytická hydrogenácia nitrobenzénu je považovaná za štandardnú referenčnú reakciu pre testovanie a porovnanie aktivít vybraných hydrogenačných katalyzátorov. Uvedená reakcia je uskutočňovaná v komerčnom meradle za účelom získania produktu, anilínu, najmä pre potreby polyuretánového priemyslu [7]. Predpokladaný mechanizmus priebehu hydrogenácie nitrobenzénu popísal Haber v roku 1898. Reakčná cesta vedie v prvom kroku k tvorbe intermediátu – nitrózobenzénu, ktorý sa následne mení cez fenyhydroxylamín na požadovaný produkt – anilín (Obr. 1). Uvedený reakčný mechanizmus bol neskôr doplnený o tvorbu vedľajších produktov – azoxybenzénu, azobenzénu a hydrazobenzénu, vznikajúcich z reakčných intermediátov. Hoci sa viacero štúdií snažilo exaktne potvrdiť Haberovu reakčnú schému, mechanizmus danej hydrogenačnej reakcie však stále nie je dostatočne objasnený [8]. Uvedenú redukciu je možné s relatívne vysokou selektivitou uskutočniť v nadbytku molekulárneho vodíka v plynnej, ale aj v kvapalnej fáze [6].



Obr. 5 Haberov mechanizmus [8]

ANILÍN – PRODUKT KATALYTICKEJ HYDROGENÁCIE NITROBENZÉNU

Od vyvinutia komerčného procesu prípravy anilínu (aminobenzén, fenylamín) približne pred 160 rokmi, sa táto zlúčenina stala jedným zo základných stavebných blokov využívaných v chémii. Ako je ilustrované na Obr. 2, najväčšie uplatnenie nachádza anilín v syntéze *p,p*-metyléndifenyldiizokyanátu (MDI). Z neho sú následne pripravované polyuretány, nepostrádateľné napríklad pre automobilový priemysel. Ďalším spôsobom použitia tohto primárneho aromatického aminu je príprava rôznych zlúčenín gumárenského priemyslu, ako sú antioxidanty, antiozonanty, stabilizátory a látky zúčastňujúce sa vulkanizačného procesu. Niektoré herbicídy, pesticídy a iné poľnohospodárske chemikálie taktiež vychádzajú z anilínu. Do istej miery slúži aj ako intermediát pre prípravu rozličných farbív, prevažne známych ako azofarbivá. Rozmanitosť využitia anilínu potvrdzuje aj jeho aplikácia v oblasti fotografie (fotografické vývojky), vo farmaceutickom a textilnom priemysle (kevlarové vlákna) [6].



Obr. 6 Využitie anilínu [6]

ZÁVER

Paládium na aktivovanom uhlí nachádza vzhľadom na svoje výborné fyzikálno-chemické vlastnosti a finančnú nenáročnosť využitie v rozličných chemických reakciách. Konkrétne požiadavky kladené na jeho katalytickú aktivitu ako aj iné dôležité charakteristiky sa individuálne odvíjajú v závislosti od vytýčeného syntetického cieľa. Medzi významné chemické reakcie katalyzované paládiom na aktivovanom uhlí patrí hydrogenácia nitrobenzénu vedúca k anilínu, jednej z fundamentálnych zlúčenín chemického priemyslu.

LITERATÚRA

[1] CABIAC A., DELAHAY G., DURAND R., TRENS P., COQ B., PLÉE D.: Controlled preparation of Pd/AC catalysts for hydrogenation reactions, In: Carbon 45, 2007, 3–10.

[2] TOEBES M.-L., VAN DILLEN J.-A., DE JONG K.-P.: Synthesis of supported palladium catalysts, In: Journal of Molecular Catalysis A, Chemical 173, 2001, 75–98.

[3] RADKEVICH V.-Z., SENKO T.-L., WILSON K., GRISHENKO L.-M., ZADERKO A.-N., DIYUK V.-Y.: The influence of surface functionalization of activated carbon on palladium dispersion and catalytic activity in hydrogen oxidation, In: Applied Catalysis A, General 335, 2008, 241–251.

[4] MALAIKA A., KOZLOWSKI M.: Modification of activated carbon with different agents and catalytic performance of products obtained in the process of ethylbenzene dehydrogenation coupled with nitrobenzene hydrogenation, In: Chemical Engineering Journal 171, 2011, 1348–1355.

[5] CALVINO-CASILDA V., LÓPEZ-PEINADO A.-J., DURÁN-VALLE C.-J., MARTÍN-ARANDA R.-M.: Last decade of research on activated carbons as catalytic support in chemical processes, In: Catalysis reviews 52, 2010, 325–380.

[6] HAAS C.: Aniline the builder, Dostupné na internete: <http://www.icis.com/Articles/2004/02/27/560820/aniline-the-builder.html>, [cit. 2012-04-02].

[7] GELDER E.-A., JACKSON S.-D., LOK C.-M.: A study of nitrobenzene hydrogenation over palladium/carbon catalysts, In: Catalysis Letters 84, 2002, 205–208.

[8] GELDER E.-A., JACKSON S.-D., LOK C.-M.: The hydrogenation of nitrobenzene to aniline: a new mechanism, In: Chemical Communications, 2005, 522–524.

Pod'akovanie: Táto práca vznikla s podporou operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja (projekt ITMS 26220220144 "Hydrogenácie v kvapalnej fáze).

TECHNOLÓGIE ČISTENIA DREVNÉHO PLYNU

THE WOOD GAS CLEANING TECHNOLOGY

Filip Furka, Marcel Pástor

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Košice Letná 9

ABSTRACT

The paper deals with design and construction of the cleaning device (filter) for the experimental counter-current flow gasification generator. Wood gas contains tar and therefore cannot be used as fuel in internal combustion engine. The proposed filter should trap the tars, or should them condense and be collected in the tank. This purified gas could be used for internal combustion engines mentioned.

ÚVOD

Prevažnú časť biomasy je pre energetické využitie nevyhnutné ďalej spracovávať a upravovať. Jedným zo spôsobov spracovania biomasy je aj splyňovanie. Splyňovanie dreva je proces známy už dosť dlho. Jeho veľkou nevýhodou je zastúpenie nežiaducich zložiek vo vyprodukovanom plyne. Preto je potrebné tento plyn zbaviť týchto zložiek.

Drevný plyn z protiprúdneho splyňovacieho generátora

Drevný plyn vzniká pri splyňovaní drevnej štiepky v splyňovacom generátore. Tento plyn obsahuje množstvo nečistôt ako sú prachové častice a dechty. Aby mohol byť použitý ďalej v technológii, musí byť upravený. Plyn vystupuje z generátora o teplote približne 150°C. Musí prejsť cyklónom pre vyčistenie od hrubých nečistôt ako sú prachové častice a nespálené čiastočky štiepky. Pri použití tohto druhu splyňovacieho generátora je decht zastúpený vo veľkej miere. Na odstraňovanie dechtov je možné použiť viacero technológií.

Čistota plynu

Splyňovacie generátory delíme do dvoch základných skupín a to sú fluidné a s pevným lôžkom. Na základe požiadavky čistoty plynu a výkonu daného zariadenia je v tabuľke 1 znázornené rozdelenie splyňovacích generátorov.

Tab. 1 Pracovné podmienky splyňovacích zariadení

Vlastnosti biomasy	Typ splyňovača			
	Vzostupný	Zostupný	Stacionárna fluidná vrstva	Cirkulujúca fluidná vrstva
Teplota [°C]	700 - 1200	700 - 900	< 900	< 900
Úroveň dechtovania	nízka	vyšoká	priemerná	priemerná
Riadenie	ľahké	veľmi ľahké	priemerné	priemerné
Rozsah výkonov [MW _t]	< 5	< 20	10 -100	10 - ?
Surovina	zvlášť rozhodujúca	rozhodujúca	málo rozhodujúca	málo rozhodujúca

Možnosti čistenia dreveného plynu

V dnešnej dobe je viacero možností ako plyn očistiť od nežiaducich zložiek. Na odstraňovanie tuhých častíc sa používajú cyklóny, multicyklóny, tkaninové filtre, elektrostatické odlučovače a mnohé ďalšie. Na odstraňovanie dechtu sa používajú keramické filtre, dolomitické a vysokoteplotné filtre. Taktiež je tu možnosť použiť vodnú vypierku, alebo sprchovanie plynu naftou ktorá sa po absorbovaní dechtov spáli v cykle splyňovania.

Keramické filtre pracujú na princípe čistenia plynu nad 400°C. Pracujú na cyklickej báze, to znamená že po určitej prevádzke filtra musí nasledovať čistenie. Tlaková strata sa u keramických filtroch pohybuje od 5 – 10 kPa.

Vápenecový filter pracuje na princípe dodávania granulovaného vápenca dodávaného do filtra z hornej časti. Znečistený vápenec je odvázaný v spodnej časti na regeneráciu a môže byť opakovane použitý. Tento typ filtra mal viacero nedostatkov a to hlavne bola jeho vyššia tlaková strata a nižšia rýchlosť prúdenia plynu po okrajoch filtra čo viedlo ku kalcinácii a taktiež dochádzalo ku vysokoteplotnej korózii.

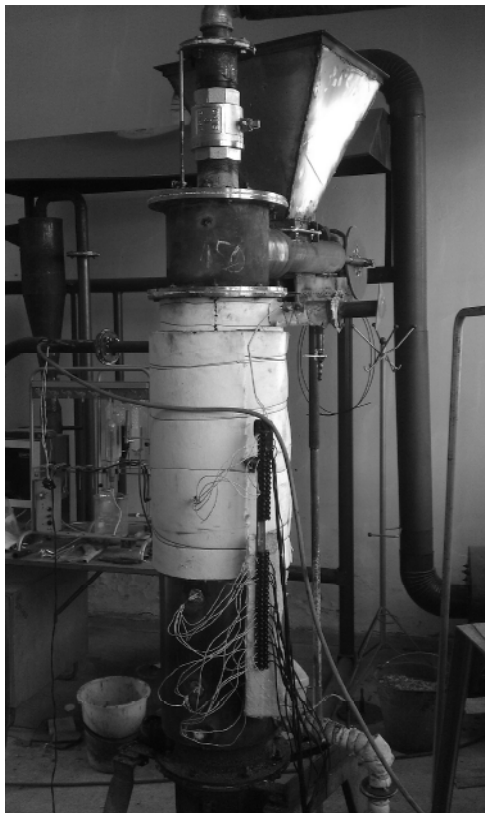
Pri použití vodnej vypierky plynu je odlučivosť dechtov vysoká, no je to veľké environmentálne zaťaženie, pretože s takto znečistenou vodou karcinogénnym dechtom je problém.

Najvhodnejšou alternatívou je použitie vysokoteplotného katalytického filtra. Princíp filtra je na protiprúdnom usporiadaní zrnitého materiálu posúvajúceho sa na dol a prúdenie plynu smerom na hor.

Ďalšou možnosťou je použitie takzvaného horúceho filtra. Jeho výhodou je že vplyvom vysokej teploty dokáže rozkladať dechty na jednoduchšie reťazce. Jeho veľkou nevýhodou je prevádzková teplota 870 až 900°C.

Navrhovaný filter pre experimentálny splyňovací generátor

Cieľom je navrhnuť a skonštruovať filtračné zariadenie pre splyňovací generátor znázornený na obr.1. Jedná sa o protiprúdny splyňovací generátor. Jeho veľkou výhodou je jednoduchosť konštrukcie, obsluhy a flexibilita prevádzky. Hlavnou nevýhodou je vysoký podiel dechtu vo vyrobenom plyne.



Obr. 1 Experimentálny splyňovací generátor

Palivo do generátora je privádzané z vrchnej časti. Vzduch pre splyňovanie sa predohrieva v plášti a vstupuje do generátora v spodnej časti nad rošt cez trysku. Výstup plynu je v hornej časti kde má byť navrhovaný filter zakomponovaný. Na obr.2 a 3 je znázornený návrh a realizácia filtračného zariadenia.



By F. Furka, V. Lunkin, G. Jablonský

Obr. 2 Návrh filtračného zariadenia



Obr. 3 Realizácia filtračného zariadenia

Telo filtra sa skladá z viacerých častí. Základ je tvorený z kovovej rúry. Do jej spodnej časti je privedený plyn cez rúrku ktorá končí sitom. Z vrchu zariadenia je nasýpaná drewná štipka, ktorá slúži ako filtračná látka, na ktorej sa majú zachytávať dechty. Plyn vychádzajúci smerom hore sa musí dostať cez štiepku, skondenzovaný decht odteká spodnou časťou filtra do zbernej nádoby v tekutom stave. Plyn zbavený vysokého podielu dechtu vychádza vrchnou časťou filtra na spaľovaciu fakľu.

Záver

Pri voľbe filtračného zariadenia je dôležité spraviť dôkladnú analýzu splyňovacích generátorov. Každý typ splyňovača má svoje plusy a mínusy. Ide o požadovaný výkon generátora, typ, kvalitu a čistotu vyprodukovaného plynu. Pre nízke výkony je vhodné konštruovať generátor s pevným lôžkom a vhodne zvoliť filtračné zariadenie. Keď je v technológii potrebné použiť na spaľovanie plynu zariadenie s vnútorným spaľovacím priestorom, čistota plynu musí byť vysoká, zastúpenie dechtu by malo byť minimálne. Je možnosť použiť zariadenie s oddeleným spaľovacím priestorom (stirlingov motor). Toto zariadenie má však nízku účinnosť. Na výrobu čo najkvalitnejšieho drewného plynu sa používajú fluidné splyňovacie generátory. Tieto sú ale prístupné až od vysokých výkonov.

POĎAKOVANIE

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: Centrum výskumu účinnosti integrácie kombinovaných systémov obnoviteľných zdrojov energií, s kódom ITMS: 26220220064, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

LITERATÚRA

- [1] Skoblia S., Risner H., Hustad J., Koutský B., Malecha J.: Vysokoteplotní čištění plynu, Energie z biomasy – seminár 2003 VUT-Brno
- [2] L. Horváth, Hot Gas Cleaning After Biomass Gasification, Technical University of Kosice, Slovakia, 13th International Students Day of Metallurgy, Leoben, Austria, page 367 – 371, 30.3.2006

TEPELNÁ BILANCIA PROCESU PRETAVOVANIA V ROTAČNEJ PECI

THERMAL BALANCE OF THE RE-MELTING PROCESS IN THE ROTARY KILN

Peter Híjj, Valentin Lunkin, Nikola Kottferová
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta
Katedra pecí a teplotníky

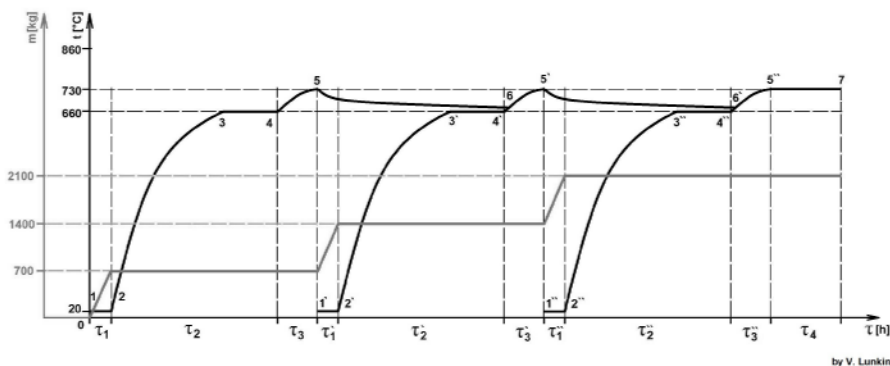
ABSTRACT

Thermal and material balance of the re-melting process is among the principal indicators of the deficiencies disclosing of the kiln performance. The principal prerequisite is the correct estimation of the item on the input side and heat spending in the observed kiln. Present paper deals with the solution of the above problems calculation as applied for the rotary kiln.

ÚVOD

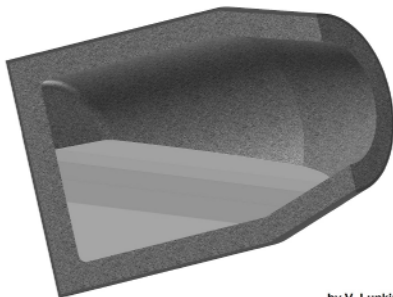
Pretavovanie Al - šrotu v rotačnej peci je periodicky opakujúci sa proces. Počet periód je závislý na počte vsádzaní. Vsádzanie sa prevádza v troch až piatich cykloch, kde na jedno vsádzanie sa zaváža cca. 500 kilogramov až 700 kilogramov vsádzky.

Obrázok 1 znázorňuje teplotovú závislosť a množstvo zavážanej vsádzky na čase.



Obr.1 Proces ohrevu a tavenia vsádzky rozdelený na časové periódy

Obrázok 2 znázorňuje postupné zaplnenie rotačnej pece jednotlivými vrstvami už roztaveného kovu.



by V. Lunkin

Obr. 2 Schematické rozdelenie vrstiev roztaveného kovu v rotačnej peci

V prvej perióde dochádza ku vsádzaniu hliníkového šrotu. Teplota šrotu sa v daný časový okamih môže považovať za konštantnú, pretože horák do pece nedodáva teplo (dej 1-2). Počas druhej periódy dochádza k ohrevu (dej 2-3) a roztaveniu hliníkového šrotu (dej 3-4), teda hliník prijíma latentné teplo. V tretej perióde sa hliník prehrieva na teplotu stanovenú operátorom (dej 4-5).

Ďalší cyklus začína pridaním novej vsádzky do pece. Hliník z predchádzajúceho vsádzania je ochladzovaný pridaným šrotom a odovzdáva mu teplo. Tento dej je sprevádzaný poklesom teploty (dej 5-6).

Počet takýchto opakujúcich sa grafických závislostí je definovaný počtom vsádzaní. Každé ďalšie vsádzanie je indexované pridaním apostrofu.

TEPLO PRIVEDENÉ DO TAVIACEHO PROCESU

Chemické teplo horáka na zemný plyn s využitím 100% kyslíka. Horák pracuje v troch režimoch a teplo ním dodané do taviaceho procesu je závislé na spotrebe zemného plynu horákom.

$$Q_{chem} = V_{zem.plynu} \cdot Q_{n,zem.plynu} \quad (J) \quad (1)$$

Fyzikálne teplo oxidačného činidla (kyslík) je závislé na teplote a množstve privedeného kyslíka, ktoré je definované statikou spaľovania.

$$Q_{fyz,O_2} = V_{O_2} \cdot c_{p,O_2} \cdot t_{O_2} \quad (J) \quad (2)$$

Teplo zo vznikajúcich sterov. Po ohriati hliníka nad teplotu 660°C dochádza k jeho reakcii s kyslíkom a za priebehu exotermických reakcií sa uvoľňuje teplo. Teda hliník horí za vzniku Al_2O_3 .

$$Q_{stery} = m_{sAl} \cdot q_{ster} \quad (J) \quad (3)$$

TEPLO ODVEDENÉ Z TAVIACEHO PROCESU

Straty tepla cez steny pece. Je nutné ho definovať pre jednotlivé steny pece. Tak tiež je potrebné rozdeliť valcovú (najväčšiu) časť pece na tri zóny v závislosti na rozložení povrchových teplôt z dôvodu veľkých teplotných diferencií.

$$Q_{stenou} = \alpha_{celk} \cdot (t_{povrchu} - t_{okolía}) \cdot S_{povrchu} \cdot \tau \quad (J) \quad (4)$$

Stratu tepla vyžarovaním cez otvorené dvere a z plochy dverí definujú stratu tepla vyžarovaním cez otvorené dvere v čase vsádzania. Daná strata znižuje množstvo

tepla naakumulovaného v peci a v dverách pece. Je nutné dané teplo do pecného priestoru v čase ohrevu vsádzky dodať. Výpočet je prevádzaný ako integrál ohraničený časom otvorenia a zatvorenia dverí podľa teploty pecného priestoru.

$$Q_{vyžar} = 5,67 \cdot \left(\left(\frac{T_{pec}}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_{okolia}}{100} \right)^4 \right) \cdot S \cdot \phi \cdot \tau \quad (J) \quad (5)$$

Strata tepla vyžarovaním cez štrbinu je definovaná ako množstvo tepla, ktoré vyžiari do okolia cez štrbinu v okolí dverí. Táto strata je závislá na šírke štrbiny. Výpočet je prevádzaný ako integrál ohraničený časom celej tavby okrem času, kedy bolo prevádzané vsádzanie a hodnota straty tepla je závislá na teplote pecného priestoru. Výpočet je prevádzaný podľa vzorca (5).

Teplo odnášané spalínami je možné stanoviť v závislosti na možnosti merania sčítaním viacerých položiek tepelnej bilancie:

$$Q_{spal} = Q_{odch.spal,štrbinou} + Q_{odch.spal,spalinovodom} + Q_{vyžar.spal} + Q_{stenou.spal} \quad (J) \quad (6)$$

Teplo odnášané odchádzajúcimi spalínami z pecného priestoru sa rozkladá na dve časti:

- cca 65% spalín odchádza spalinovodom,
- zvyšných 35% spalín uniká z pecného priestoru štrbinou v okolí dverí.

Strata tepla spalínami odchádzajúcimi cez spalinovod je závislá na teplote spalín nameranej termočlánkom v spalinovode a strata tepla odchádzajúcimi spalínami cez štrbinu je závislá na teplote v pecnom priestore.

Pre obe tieto zložky je nutné stanoviť samostatnú statiku spaľovania v závislosti na rôznych prebytkoch oxidačného činidla.

Zvyšší presnosť výpočtu daných zložiek odchádzajúceho tepla je možné aj rozdeľením jednotlivých výpočtov do blokov medzi periódy vsádzania.

$$Q_{odch.spal} = V_{spal} \cdot c_{p,spal} \cdot t_{spal} \cdot \frac{K_{spal}}{100} \quad (J) \quad (7)$$

Teplo vyžarovaním cez otvor spalinovodu sa počíta ako integrálny výpočet počas celého trvania tavby okrem času, kedy boli otvorené dvere, v závislosti na teplote v pecnom priestore podľa vzorca (5).

Teplo odovzdané do okolia plochou spalinovodu sa počíta počas celého trvania tavby okrem času, kedy boli otvorené dvere, v závislosti na teplote spalinovodu podľa vzorca (4).

Užitočné teplo hliníka je teplo využitie na ohrev hliníka na teplotu liatia. Do výpočtu je potrebné zahrnúť aj hliník, ktorý zhorel pri vzniku sterov, keďže daný proces prebieha až pri vyšších teplotách.

$$Q_{už,Al} = m_{Al} \cdot (c_{p,t_{Al,liatia}} \cdot t_{liatia} - c_{p,t_{Al,poc}} \cdot t_{poc}) \quad (J) \quad (8)$$

Latentné teplo hliníka je teplo potrebné k roztaveniu hliníka pri teplote 660 °C. Taktiež aj tu je nutné započítať aj hmotnosť sterov.

$$Q_{už,L} = m_{Al} \cdot L \quad (J) \quad (9)$$

K hmotnosti šrotu sa prirátava aj hmotnosť vsádzaných solí, keďže počas tavby dochádza iba k ich čiastočnému nataveniu a ich merná tepelná kapacita má veľmi podobné hodnoty ako merná tepelná kapacita Al_2O_3 .

$$Q_{už,trosky} = m_{šrotu} \cdot (c_{p,t_{šrotu,liatia}} \cdot t_{liatia} - c_{p,t_{šrotu,poc}} \cdot t_{poc}) \quad (J) \quad (10)$$

Tab. 1 Tabuľka výsledkov

		Celková tepelná bilancia pre druhú tavbu					
Teplo		[MJ]	[%]	[MJ]	[%]	[MJ]	[%]
Teplo privedené do pece	Celkové teplo privedené do pece	3 755,1		3 722,0		4 555,5	
	Chemické teplo paliva	2 155,3	57,4	2 664,5	71,6	2 824,6	62,0
	Fyzikálne teplo oxidačného činidla	3,5	0,1	4,4	0,1	3,1	0,1
	Extermické teplo sterov	1 596,2	42,5	1 053,2	28,3	1 727,8	37,9
Teplo odvedené z pece	Celkové teplo odvedené z pece	2 155,3		3 726,0		4 560,0	
	Celkové teplo odnášane spalínami	468,8	12,5	508,8	13,7	671,5	14,7
	Strata tepla vyžarovaním cez štrbinu	18,4	0,5	31,6	0,8	25,3	0,6
	Strata tepla vyžarovaním cez/z dverí	132,4	3,5	104,0	2,8	132,4	2,9
	Strata tepla vyžarovaním medzi cyklami	103,5	2,7	103,5	2,8	241,8	5,3
	Strata tepla stenami pece	474,5	12,6	593,1	15,9	660,1	14,5
	Užitočné teplo na roztavenie hliníka	1 566,7	41,6	1 415,5	38,0	1 482,7	32,5
	Užitočné teplo na ohrev trosky	999,0	26,5	969,4	26,0	1 346,3	29,5
	Chyba výpočtu	-0,2		-0,1		-0,1	

Z energetickej bilancie daného agregátu vyplýva, že vysoký podiel privedeného tepla zabezpečujú extermické reakcie pri spaľovaní sterov. Daná hodnota sa pohybuje v intervale 30 až 40 % tepla privedeného. Užitočné teplo využité na ohrev a roztavenie hliníka sa pohybuje v intervale cca 33 až 42 % tepla odvedeného. Vysoký podiel dodaného tepla sa zužitkuje na ohrev trosky, čo je však spôsobené technológiou daného agregátu. Percentuálna hodnota daného tepla je cca. 26 až 30 %.

LITERATÚRA

- [1] MICHNA, Štefan a kol.: Encyklopedie hliníku, ISBN 80-89041-88-4, Prešov, 2005.
- [2] Energetická analýza rotačnej pece na spracovanie AL šrotov. Správa TUKE, HF, Katedra pecí a teplototechniky. Košice, január 2011.
- [3] VARGA, Augustín: Tepelná technika v hutníctve, ISBN 80-7099-449-5, Košice, 1999.
- [4] RĚDR, M. - PŘÍHODA, M.: Základy tepelné techniky, Praha, SNTL 1991
- [5] HAŠEK, P.: Tabuľky pro tepelnú techniku, Ostrava, 1979

VPLYVY PARAMETROV NA NÁVRH REAKTORA

EFFECT OF PARAMETERS ON THE REACTOR DESIGN

*Gustáv Jablonský, Ján Kizek, Nikola Kottferová
Technická Univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta,
Katedra pecí a teplotníky, Letná 9, Košice*

ABSTRACT

Reactor design requires knowledge of issues related to practical issues and parameters affecting its performance. In the article, the authors focused on the influence of heating value, the ratio / fuel for the reactor thermal power and possibilities of calculating the excess of gasifying medium. The result is choosing the optimal parameters in the design process of gasification reactor.

ÚVOD

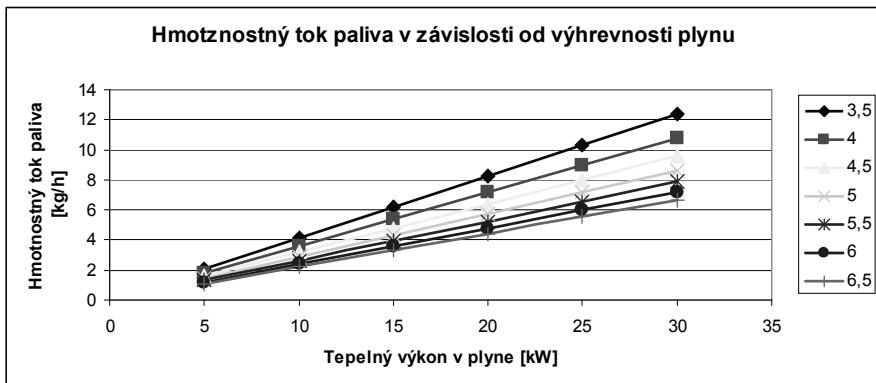
Pri návrhu a voľbe generátora plynu sa vychádza z požadovaného tepelného výkonu v plyne, vlastností vsádzky, náročnosťou obsluhy, možnosťou úpravy vsádzky. Vstupnými parametrami pri výbere typu generátora je tepelný výkon v plyne 25 kW, vsádzka s vlhkosťou do 25% a so zrnitosťou do 20 mm. Takéto parametre sú charakteristické pre lokálne dodávanie tepla do domácnosti najmä na vidieku. Na základe požadovaného výkonu, vlhkosti, jednoduchosti obsluhy a flexibility prevádzky sa javil protiprúdny generátor so súdržnou vrstvou ako najvhodnejšia možnosť riešenia.

Samozrejmosťou výberu bolo aj uvedenie si nevýhod tohto typu generátora, ako možné natavenie popola, nízka teplota výstupného plynu a z toho vyplývajúca vysoká produkcia dechtu, ďalej tiež zvýšený obsah prachových častíc v produkovanom plyne.

Základom každého návrhu je výpočet vstupných parametrov ako množstvo vsádzky, voľba najvhodnejšieho prebytku a teda množstvo splyňovacieho vzduchu. Na základe týchto parametrov môžeme následne navrhnúť splyňovací reaktor.

VPLYV VÝHREVNOSTI NA SPOTREBU PALIVA REAKTORA

Výhrevnosť plynu významne ovplyvňuje množstvo vsádzky potrebnej pre dosiahnutie požadovaného tepelného výkonu reaktora. Poznanie parametrov vsádzky a typu technológie splyňovania predurčuje stanovenie výhrevnosti plynu. Pre splyňovanie v súdržnej vrstve je optimálna výhrevnosť plynu $4,5 - 6 \text{ MJ/m}^3$. Na obrázku 1 je potom znázornený vplyv výhrevnosti na množstvo spotrebovaného paliva.

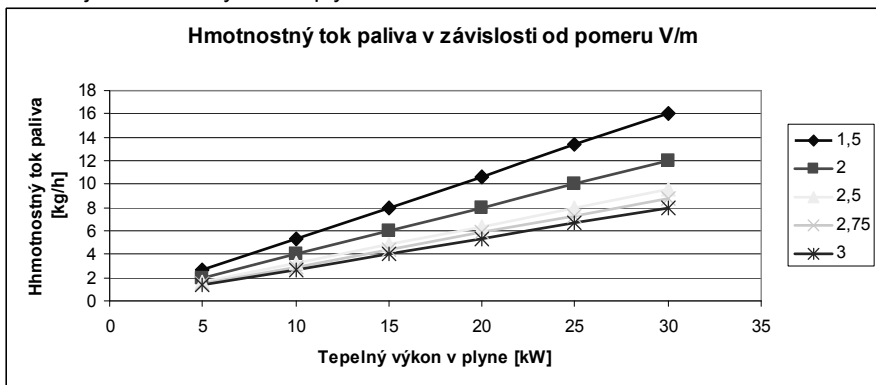


Obr. 1 Závislosť hmotnostného toku vsádzky od tepelného výkonu v plyne pri rôznej výhrevnosti.

Pri výhrevnosti plynu $6,5 \text{ MJ/m}^3$ sa spotrebuje o 25% menej paliva ako by to bolo pri výhrevnosti $4,5 \text{ MJ/m}^3$, ak uvažujeme že pomer plyn/palivo je rovný 2. Takáto charakteristika opäť ovplyvňuje návrh splyňovacieho reaktora najmä na riadenie výkonu a množstva splyňovacieho média, ako aj voľbu príslušného podávacieho zariadenia.

VPLYV POMERU PLYN/PALIVO NA SPOTREBU PALIVA

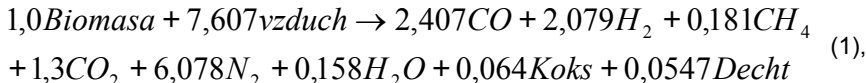
Veľmi dôležitým parametrom pre návrhu reaktora je objem produkovaného plynu na jednotkové množstvo vsádzky (pomer plyn/palivo). Tento pomer je ťažko predpokladať a ako už bolo spomenuté na tento pomer bude závisieť nie len od prebytku splyňovacieho média, ale aj od zloženia vsádzky a teploty v reaktore. Na obrázku 2 je znázornený tento vplyv.



Obr. 2 Závislosť hmotnostného toku vsádzky od tepelného výkonu v plyne pri rôznom pomere plyn/palivo.

Vplyv pomeru plyn/palivo veľmi podstatne prezentuje množstvo potrebnej palivovej vsádzky na tepelný výkon reaktora. Grafická závislosť bola spracovaná pre výhrevnosť plynu $4,5 \text{ MJ/m}^3$. Ako vyplýva z grafu, pri produkcii 3-násobného množstva plynu sa znižuje spotreba paliva až o 50%. Táto závislosť je pre návrh reaktora potrebná, ale závisí skôr od prebytku vzduchu a parametrov vsádzky.

Ak však využijeme empiricky získanú stechiometriu, podľa ktorej



potom pomer vzniknutého plynu na normálové podmienky k jednotkovému množstvu paliva je $2,662 \text{ Nm}^3/\text{kg}$. Tento pomer platí pre drevnú štiepku vlhkosti 10 hm.% [1].

Všeobecne sa však dá predpokladať že nie len teplota, ale aj doba výdrže sa podieľa na množstve a zložení produkovaného plynu.

VÝPOČET PREBYTKU SPLYŇOVACIEHO VZDUCHU

Je to jeden z najdôležitejších parametrov ovplyvňujúci splyňovací pomer. Ako už bolo spomenuté prebytok splyňovacieho vzduchu ovplyvňuje kvalitu produkovaného plynu.

Všeobecne sa množstvo splyňovacieho média určuje zo zloženia paliva. Vhodným zvolením prebytku vzduchu sa vypočíta potrebné množstvo vzduchu na splynutie vsádzky. Pri výpočte množstva splyňovacieho vzduchu však dochádza k problému a tým je veľký obsah kyslíka v palive, ktorého biomasa obsahuje až 40 hm%. Spôsob výpočtu objemu splyňovacieho vzduchu možno riešiť nasledovne:

Bežný výpočet

$$V_{vz_1} = \frac{O_{2,\min} * m}{0,21} \quad (2)$$

kde,

$$O_{2,\min} = \frac{12 * C}{22,4 * 100} + \frac{2 * H}{11,2 * 100} + \frac{32 * S}{22,4 * 100} - \frac{32 * S}{22,4 * 100} \quad (3)$$

Výpočet nezahrňujúci kyslík z paliva

$$V_{vz_2} = \frac{O_2 * m}{0,21} \quad (4)$$

$$\text{kde, } O_2 = \frac{12 * C}{22,4 * 100} + \frac{2 * H}{11,2 * 100} + \frac{32 * S}{22,4 * 100} \quad (5)$$

Iný model výpočtu

$$V_{Vz_3} = \frac{\left[(O_2 * m) - \frac{32 * O}{22,4 * 100} \right]}{0,21} \quad (6)$$

$V_{Vz_1,2,3}$ - potrebné množstvo splyňovacieho média na jednotkové množstvo paliva [m^3/kg],

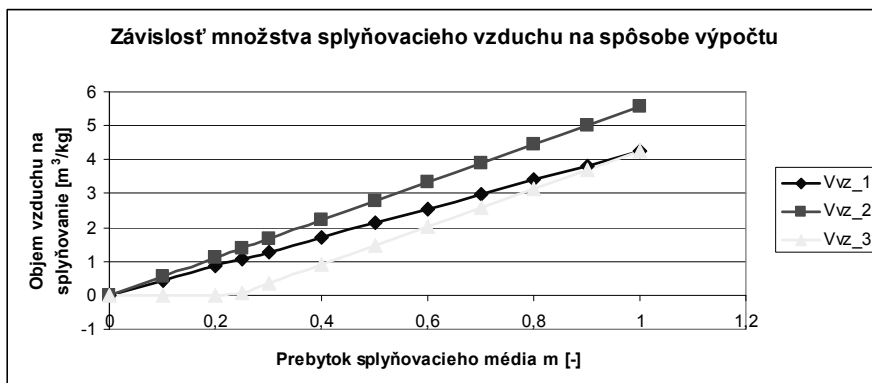
$O_{2,min}$ - minimálne množstvo kyslíka potrebného na dokonalé spálenie jednotkového množstva paliva [m^3/kg],

O_2 - množstvo kyslíka potrebného na dokonalé spálenie jednotkového množstva paliva [m^3/kg],

m - prebytok spaľovacieho (splyňovacieho) média [-],

C, H, O, S - koncentrácia príslušného prvku získaného z analýzy [hm. %].

Grafické spracovanie množstva splyňovacieho média pre rôzne metódy výpočtu je na obrázku 3.



Obr. 3 Závislosť objemu splyňovacieho vzduchu pri rôznom prebytku.

Na základe získanej grafickej závislosti možno konštatovať, že v prípade prebytku vzduchu $m=1$ je množstvo spaľovacieho vzduchu rovnaké pre bežný výpočet aj pre výpočet s celkovým odpočtom kyslíka obsiahnutého v palive zo vzduchu. Pri prebytku vzduchu $m=0$ je množstvo požadovaného splyňovacieho vzduchu rovné nule, avšak pri výpočte V_{Vz_3} dochádza ku korekcií, pretože pri tomto prebytku je požadované množstvo splyňovacieho vzduchu záporné. V prípade optimálneho prebytku splyňovacieho vzduchu $m=0,25$ je rozdiel medzi rôznymi metódami až 20-násobok oproti najnižšej hodnote. Tieto pomery sa znižujú podľa stúpajúceho prebytku. Čím bude obsah O v palive nižší, tým budú rozdiely medzi rôznymi metódami menšie.

V niektorých prípadoch sa prebytok splyňovacieho vzduchu počíta z dusíkovej bilancie na základe analýzy plynu odobratého pri danej teplote. Splyňovací pomer je potom pomer množstva splyňovacieho vzduchu pri danej teplote k stechiometrickému množstvu vzduchu [2].

ZÁVER

Výkon reaktora závisí hlavne od množstva produkovaného plynu a jeho kvality. Tieto parametre sú ovplyvňované najmä typom reaktora, teplotou a tlakom v reaktore, dobe pobytu plynu v reaktore, zložením a vlhkosťou vsádzky, druhom splyňovacieho média a jeho prebytkom. Z analýzy dostupnosti, zložením a rovnomernosti vsádzky treba vychádzať pri návrhu geometrických rozmerov reaktora. Vplyv prebytku vzduchu je značný na výkon reaktora a preto štúdium prebytku vzduchu v závislosti na teplote je javom vysoko aktuálnym.

POĎAKOVANIE

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: Centrum výskumu účinnosti integrácie kombinovaných systémov obnoviteľných zdrojov energií, s kódom ITMS: 26220220064, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

LITERATÚRA

- [1] RAO M., et al., Stoichiometric, mass, energy and exergy balance analysis of countercurrent fixed – bed of post – consumers residues, Biomass and Bio-energy, 27, 2004, p. 155-171
- [2] NAJSER J., Sesuvný zplyňovač s řízeným podáváním paliva, BIOM, [cit: 2012-4-20]. Dostupné na internete <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/sesuvny-zplynovac-s-rozenym-podavanim-paliva>>

TECHNOLÓGIE PRE ODSTRÁNENIE DUSIKATÝCH ZLOŽIEK ZO SPLYŇOVANIA BIOMASY

TECHNOLOGIES FOR REMOVAL OF THE NITROGEN CONTAINING COMPONENTS FROM BIOMASS GASIFICATION

*Slávka Kočanová, Miroslava Popovičová
Technical university of Kosice, Faculty of Metallurgy,
Department of furnaces and thermal technology*

ABSTRAKT

Tento článok predstavuje technológie pre odstránenie dusikátých zložiek. Dominantnou technológiou premeny biomasy bude splyňovanie, kedy plyn zo splyňovania biomasy je medzistupeň vo vysokovýkonnej výrobe elektriny. Pri využití plynu zo splyňovania biomasy je dôležité si uvedomiť, že závislosť teploty splyňovania prúdovaného plynu ($<1000^{\circ}\text{C}$) je generovaná. Výsledkom splyňovania biomasy je tiež malé množstvo amoniaku, ktorý musí byť odstránený.

ABSTRACT

This article presents technologies for removal of the nitrogen containing components. The dominant biomass conversion technology will be gasification, as the gas from biomass gasification is intermediate in the high-efficient power production. During the utilisation of gas from biomass gasification it is important to understand that dependence on the gasification temperature product gas ($<1000^{\circ}\text{C}$) is generated. The result of biomass gasification is also a small amount of ammonia which must be removed.

INTRODUCTION

The product gas exiting a biomass gasifier normally contains small amount of particles, alkali compounds, tars and nitrogen containing components. Depending on the design of the gasifier and the type of biomass used as fuel, there can be more or less of the above mentioned components.

Even though update focuses on gas cleaning systems, it should be taken into consideration that the design of the gasifier and the gas cleaning system should be looked upon as a whole system [2].

GASIFICATION

Gasification can be defined as thermal degradation in the presence of an externally supplied oxidizing agent. However, the term gasification is also used for char oxidation reactions with, for example, CO_2 or H_2O . While pyrolysis is usually optimized with respect to a maximum char or tar yield, gasification is optimized with respect to a maximum gas yield. Temperatures of $799 - 1099^{\circ}\text{C}$ are used. The gas contains mainly CO , CO_2 , H_2O , H_2 , CH_4 and other hydrocarbons. Gasification can be carried out with air, oxygen, steam or CO_2 as oxidizing agents.

Air gasification produces a low calorific value gas (gross calorific value (GCV) of 4–7 megajoules per normal cubic metre (MJ/Nm^3 dry), while oxygen gasification produces a medium calorific value gas (GCV of 10–18 MJ/Nm^3 dry) [1] .

The *Table1* shows composition of the product gas when it is used as fuel wood chips.

Table 1. The composition of the product gas

The average composition produced gas [%]					
CH_4	H_2	N_2	CO_2	CO	C_nH_m
5	10	52	12	20	1

Source: [3]

PRODUCT GAS

The applications of product gas are found in the production of power and /or heat. The utilisation of biomass based product gas is not (yet) completely established and for the more advanced applications the technologies are still in development. However more important for heat and power production are the applicable emissions of dust, CO, and/or CH_4 (indicator for incomplete conversion), NO_x (from fuel- NH_3 and thermal NO_x), SO_2 (from fuel- S), volatile metals and dioxins.

AMMONIA (NH_3)

Small amounts of NH_3 may be emitted as a result of incomplete conversion of NH_3 , formed from gasification, to oxidized nitrogen-containing components. This occurs in special cases in which the combustion temperature is very low. Additionally, secondary NO_x reduction measures utilizing NH_3 injection may contribute to the NH_3 emission level due to NH_3 slippage. NH_3 emissions can be reduced by general primary emission reduction measures for emissions, and by optimizing the NH_3 injection process.

TECHNOLOGIES FOR REMOVAL OF THE NITROGEN CONTAINING COMPONENTS

In this part, two emission reductions measure primarily for removal of particles NO_x are presented. Cleaning the product gas of nitrogen containing components, mostly ammonia, is great importance because the ammonia is converted to NO_x when the gas is burned.

There are two primary approaches that are feasible to clean the product gas of ammonia [2] .

These are:

- catalytic destruction
- wet scrubbing

CATALYTIC DESTRUCTION

The catalytic destruction of ammonia is possible using similar catalyst as those used for catalytic destruction of tar. It should be possible to remove up to 99 % of ammonia with iron-based catalysts, at temperature of about 900 °C.[2]

WET SCRUBBING

The wet scrubbing for ammonia removal is especially feasible in systems where the product gas is cooled first. It is a very effective way to remove ammonia from the product gas[2] .

Principle of operation: In scrubbers, particles are scrubbed from the flue gas out by water droplets of various sizes. The particles are removed by collision and interception between droplets and particles. Upon impact, the particles are wetted and carried by the water droplet, thus effecting removal. The more droplets are formed, the more efficient the unit will be. Therefore, the droplets must be small. Smaller diameter spray nozzles will produce smaller droplets but will also result in higher pressure drops, consuming more energy. Since efficiency increases as the droplet size decreases, efficiency increases with increasing pressure drop.

The Fig.1 show wet scrubber. It is a counter-current scrubber. In a counter-current scrubber, flue gas is introduced at the bottom side of the unit and flows upward against the current of the settling of the atomized liquid droplets. [1]

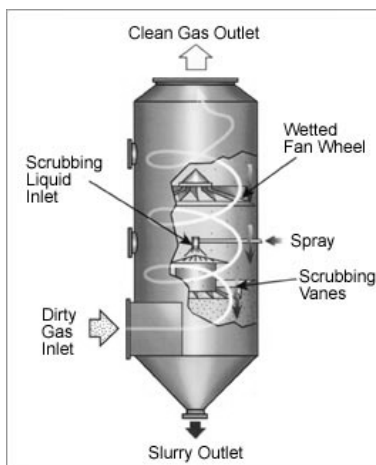


Figure 1 Wet scrubber

Source: [4]

Advantages:

- simultaneous gas (SO_2 , NO_2 , HCl) absorption and particle removal;
- ability to cool and clean high-temperature, moisture-laden gases;
- corrosive gases and mists can be recovered and neutralized;
- reduced dust explosion risk; and
- efficiency can be varied.

Disadvantages:

- corrosion, erosion problems;
- added cost of waste-water treatment and reclamation;
- low efficiency on sub-micron particles;
- contamination of effluent stream by liquid entrainment;
- freezing problems in cold weather;
- reduction of buoyancy and plume rise, and
- water vapour contributes to visible plume under some atmospheric conditions.

CONCLUSION

NO_x emissions can be controlled both by primary emission reduction measures, and/or by secondary emission reduction measures. The removal ammonia from gas produced is the most appropriate method of secondary. Depend on the elemental composition of the biomass material other impurities may create problems in downstream equipment or emissions like sulphur, chloride, alkalies and heavy metals. Scrubbers are the most simple and effective method to clean the gas from these constituents and especially ammonia. However, scrubbers are too expensive for most smaller biomass combustion applications and are not widely utilized.

REFERENCES

- [1] LOO AND KOPPEJAN: The handbook of biomass combustion and co-firing, Earthscan, London, 2008, ISBN: 978-1-84407-249-1
- [2] KNOEF: Handbook Biomass Gasification, BTG Biomass Technology Group 2008,
- [3] JABLONSKÝ: Návrh zariadenia na splyňovanie biomasy s energetickým potenciálom využitia energoplynu. In: Energie z biomasy 11 : sborník příspěvků ze semináře : Brno, 2010. - Brno : Vysoké učení technické v Brně, 2010 P. 63-68. - ISBN 978-80-214-4243-6
- [4] SINCERO, A. P. and SINCERO, G. A. (1996) Environmental Engineering – A Design Approach, Prentice-Hall, Inc./

ANALÝZA ENERGETICKEJ BEZPEČNOSTI POČAS ZIMNÉHO OBDOBIA 2011-2012 V NAFTA a.s.

ANALYSIS OF ENERGY SAFETY DURING THE WINTER SEASON 2011-2012 IN NAFTA a.s.

*Nikola Kottferová , Peter Híjj, Valentin Lunkin
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta
Katedra pecí a teplotníky*

ABSTRACT

Underground reservoirs as energy facilities serve to store the natural gas. Their main objective is to balance the amount of the natural gas in grid in case of excessive consumption by consumers. This task is fully testified in the winter months due to the increased consumption because of the heating period. Present paper deals with the analysis of the underground reservoirs operation under the conditions of the organisation Nafta a.s. in the winter season 2011-2012.

ÚVOD

Podzemný zásobník zemného plynu je hornina (horninová štruktúra), v ktorej je prázdny priestor vhodný pre uskladnenie plynu. Najčastejšie je to hornina, ktorá bola v minulosti ložiskom plynu alebo ropy a po ich vyťažení sa priestor uvoľnil pre uskladnenie plynu. Môže sa však využiť aj iné ložisko (napr. ložisko soli).

Aby hornina mohla slúžiť ako zásobník, musí obsahovať dostatočné množstvo otvorov (pórov). Póry musia byť medzi sebou spojené kanálmi dostatočného rozmeru, t.j. hornina musí byť priepustná. Plyn potom tečie z jedného otvoru kanálkom do druhého a ďalej až k vyvŕtanému otvoru, ktorým sa môže dostať na povrch. Hornina, vybraná pre zásobník, musí byť dostatočne uzavretá zhora, zdola i po stranách, aby sa plyn nedostával mimo určeného priestoru zásobníka. Najčastejšie to zabezpečí nepriepustný íl, voda, či zlom v hornine. Pevná časť horniny musí byť dostatočne spojená, t.j. nesmie dochádzať k veľkému výnosu čiastočiek horniny s plynom. Zásobník plynu je uložený pod zemským povrchom v hĺbke, ktorá môže byť niekoľko sto ale i niekoľko tisíc metrov. Jeho rozloha sa spravidla počíta v niekoľkých desiatkach až stovkách kilometroch štvorcových. [1]

ENERGETICKÁ BEZPEČNOSŤ

Podzemné zásobníky zemného plynu spoločnosti NAFTA a.s. zohrávajú dôležitú rolu v systéme bezpečnosti dodávok zemného plynu na Slovensku, čo dokazuje aj ich súčasné využitie. Kľúčovou úlohou podzemných zásobníkov plynu v rámci plynárenského reťazca je vyrovňovanie sezónnych rozdielov v spotrebe plynu a zaistenie bezpečnosti dodávok zemného plynu v prípade obzvlášť chladnej zimy alebo pri prerušení importu plynu. K stabilite dodávok výrazne prispieva aj projekt rozvoja skladovacej kapacity Gajary-báden. V roku 2011 bola ukončená 2. etapa projektu a po jeho úplnom dokončení v roku 2014 bude kapacita zásobníkov navýšená o 500 mil. m³. Slovensko si tak posilní svoje postavenie medzi krajinami s

najvyšším pomerom existujúcej skladovacej kapacity ku reálnej spotrebe zemného plynu. [2]

KLIMATOLOGICKÁ ANALÝZA ZIMY 2011/2012 (DECEMBER 2011-FEBRUÁR 2012)

Minulá zima bola teplotne v priemere v medziach dlhodobého normálu, pričom asi 80% času boli jednotlivé dni zimy teplotne blízke dlhodobému priemeru až výrazne nad dlhodobým priemerom a asi iba 20% dní bolo studených až mimoriadne studených v porovnaní s dlhodobým priemerom. Na severe Slovenska a na horách bola uplynulá zima relatívne chladnejšia ako na juhu Slovenska, takmer všade na Slovensku ale tiež v intervale normálu ($1,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ nad až $-1,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ pod dlhodobým priemerom). Úhrn zrážok na Slovensku dosiahol v priemere 187 mm, čo je asi 133% dlhodobého priemeru (na juhu Slovenska ale boli úhrny zrážok nižšie ako dlhodobý priemer). Na juhu Slovenska a na nížinách bola zima 2011/2012 miestami takmer bez snehu, snehová pokrývka sa tam väčšinou vyskytla iba od niekoľkých dní do 3 týždňov, na severozápade Slovenska a na horách bola ale snehová pokrývka vyššia ako dlhodobý priemer. [3]

ANALÝZA VYUŽÍVANIA PODZEMNÝCH ZÁSOBNÍKOV V ZIMNOM OBDOBÍ

Medzi využívaním podzemných zásobníkov a priebehom vonkajších teplôt počas roka je úmerná závislosť. Teda v prípade poklesu vonkajších teplôt a nutnosti vykurovania v domácnostiach na území danej krajiny dochádza k navýšeniu spotreby zemného plynu. S klesajúcou teplotou narastá množstvo spotrebovaného zemného plynu až do momentu, kedy nedostatok plynu v sieti vyrovnávajú podzemné zásobníky plynu.

V skúmanom období zimy 2011-2012 boli sledované štyri základné parametre podzemného zásobníka charakterizujúce jeho prevádzku:

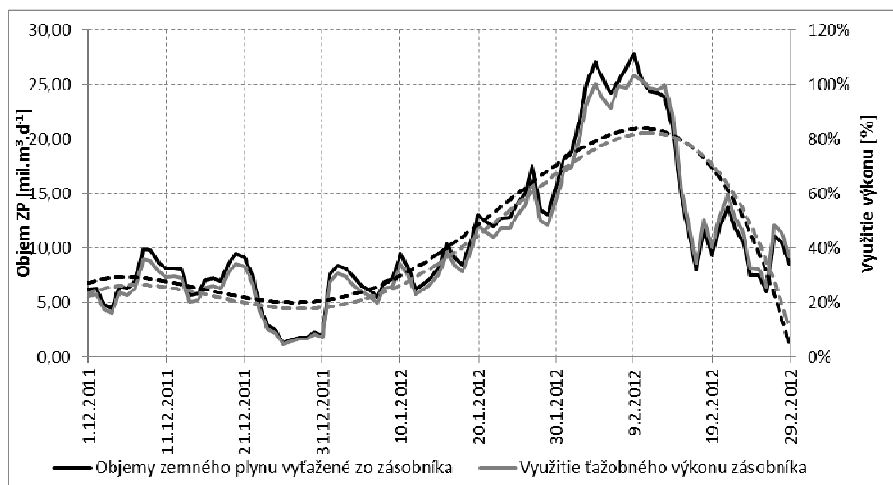
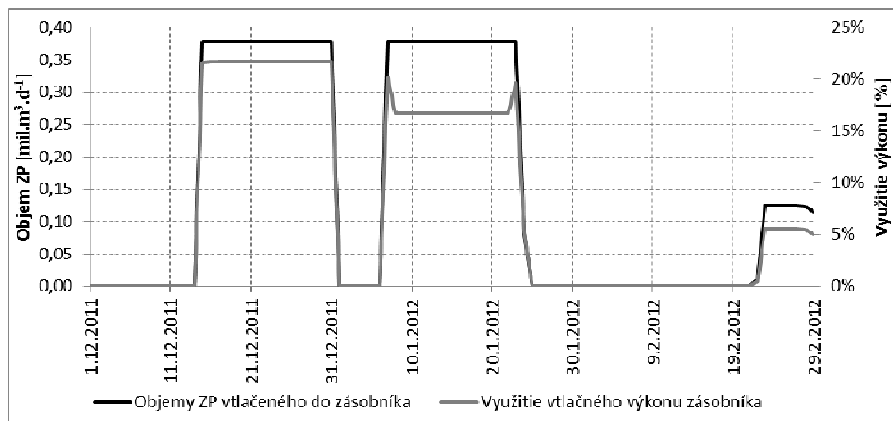
- objemy zemného plynu vtlačené do zásobníka,
- využitie vtláčného výkonu zásobníka,
- objemy zemného plynu vyťažené zo zásobníka,
- využitie ťažobného výkonu zásobníka.

V tabuľke 1 sú stanovené priemerné hodnoty sledovaných veličín v jednotlivých mesiacoch zimného obdobia

Tab. 1 Analýza využiteľnosti podzemných zásobníkov v jednotlivých mesiacoch

Priemerné hodnoty		December 2011	Január 2012	Február 2012
Objemy zemného plynu vtlačené do zásobníka	$[\text{mil.m}^3.\text{d}^{-1}]$	0,21	0,21	0,03
Využitie vtláčného výkonu zásobníka	$[\%]$	11,86	9,49	1,32
Objemy zemného plynu vyťažené zo zásobníka	$[\text{mil.m}^3.\text{d}^{-1}]$	5,88	10,25	17,09
Využitie ťažobného výkonu zásobníka	$[\%]$	21,23	37,70	68,43

Na nasledujúcich obrázkoch je zobrazená závislosť sledovaných veličín, teda objemy vtláčeného a vytáženého zemného plynu zo zásobníka a im prislúchajúce vtláčacie a ťažobné výkony.



K plneniu podzemného zásobníka v sledovanom období dochádzalo v druhej polovici decembra a začiatkom januára, kedy na území Slovenska nedominovali extrémne nízke teploty a teda nebolo nutné čerpať z podzemných zásobníkov plyn do siete. O tom svedčí aj grafická závislosť na obr. 2, kde je možné počas daného obdobia sledovať nízku výtlačnosť zásobníka plynu. Podľa trendovej charakteristiky je možné definovať, že minimálny ťažobný výkon bol dosiahnutý 26. decembra 2012, kedy ťažobný výkon zásobníka dosahoval hodnotu 4%.

Naopak koncom januára a v prvej polovici februára bolo vtláčanie zemného plynu do zásobníka pozastavené a začal sa využívať ako zdroj zemného plynu. Podľa trendovej charakteristiky je zrejmé, že maximálny ťažobný výkon bol dosiahnutý 9. februára 2012, kedy ťažobný výkon zásobníka dosahoval hodnotu 100%.

ZÁVER

Podzemné zásobníky zemného plynu sú neoddeliteľnou súčasťou systému dodávky zemného plynu na Slovensku. Ich primárnou úlohou je dodávať plyn do plynárenskej siete v prípade vysokého odberu užívateľmi najmä v zimných mesiacoch. Tento efekt je spôsobený plynifikáciou Slovenskej republiky a vykurovaním v domácnostiach pomocou zemného plynu. Z analýzy zimného obdobia vyplýva, že ich úloha sa prejavuje najmä pri nižších vonkajších teplotách. V období mesiacov december 2011 – február 2012 to bolo najmä obdobie prvej polovice februára.

LITERATÚRA

- [1] Základné fakty o skladovaní zemného plynu spoločnosťou NAFTA a.s. [online]. [cit. 2012-04-20]. Dostupné na internete: http://www.nafta.sk/files/pdf/Zakladne_fakty_o_skladovani_ZP_spolocnostou_NAFTA_a_s.pdf.
- [2] Tlačové správy: Zásobníky NAFTY momentálne pokrývajú 2/3 dennej spotreby plynu na Slovensku [online]. [cit. 2012-04-18]. Dostupné na internete: <http://www.nafta.sk/showdoc.do?docid=1733>.
- [3] Dlhodobý režim teploty vzduchu v Hurbanove a úhrnov atmosférických zrážok na Slovensku [online]. [cit. 2012-04-15]. Dostupné na internete: http://www.dmc.fmph.uniba.sk/public_html/climate/THurbanovo.htm.

FAKTORY OVPLYVŇUJÚCE ZLOŽENIE PLYNU PO SPLYŇOVANÍ BIOMASY

FAKTORS INFLUENCING THE COMPOSITION OF THE GAS AFTER THE GASIFICATION OF BIOMASS

*Marcela Kudláčová,
Katedra pecí a teplototechniky, Hutnícka fakulta,
Technická univerzita, Košice*

ABSTRACT

Biomass can be converted to biofuel by mainly two routes, one is the biochemical route and the other is the thermochemical route to which the gasification process falls under. Gasification of solid biomass converts it to gas often referred to as producer gas or syngas which is mainly composed of CO, CO₂, CH₄, H₂ and N₂ (if the gasification agent is air). The useful gas or combustible gas components are CO, CH₄ and H₂, which if available in sufficient quantity, can be used as fuel for internal combustion engines.

ÚVOD

Splyňovanie biomasy je sľubnou technológiou, ktorá poskytuje alternatívne spôsoby na výrobu chemikálií a energie z obnoviteľných zdrojov. Drevná štiepka je jednou z foriem pevnej biomasy, ktorá je využiteľná hlavne pre energetické účely. Toto ekologické palivo je v porovnaní s fosílnymi palivami z pohľadu emisií CO₂ neutrálne, nakoľko sa pri jeho spaľovaní uvoľní iba toľko CO₂, koľko rastlina počas svojho rastu prijala. To znamená, že využívanie biomasy na energetické účely nemá vplyv na tvorbu skleníkového efektu.

Možnosť následného využitia drevného plynu je veľmi ovplyvnená jeho kvalitou. Pod pojmom kvalita môžeme rozumieť chemické zloženie, vlhkosť, výhrevnosť, teplotu, obsah dechtov a prachových častíc.

1 TEORETICKÁ ČASŤ

Faktory ovplyvňujúce zloženie plynu

Zloženie drevného plynu zo splyňovania biomasy závisí od typu použitého splyňovacieho reaktora, od splyňovacieho média, paliva, tlaku a teploty a od množstva vody obsiahnutej v palive.

Vplyv typu splyňovacieho zariadenia

Množstvo dechtu a prachu v plyne možno efektívne ovplyvniť pri ich vzniku, a to voľbou vhodného splyňovacieho reaktora. Z hľadiska tvorby dechtu je najvhodnejší súprúdny reaktor. Príkladom typu reaktora produkujúceho nadmerné množstvo dechtu, je protiprúdny reaktor.[1]

Vplyv splyňovacieho média

V splyňovaní sa bežne používajú tri splyňovacie média (oxidačné činidlá). Sú to: vzduch, kyslík a vodná para. Vzduch je najpraktickejšie okysličovadlo, pretože je ľahko dostupný, ale jeho hlavnou nevýhodou je, že obsahuje približne 79 % dusíka.

Preto, ak sa vzduch vháňa do splyňovacieho reaktora, z dôvodu zvýšenia hladiny dusíka výrazne zníži výhrevnosť plynu. Vzduch sa do reaktora pridáva v limitovanom množstve, uvoľňuje sa plyn s nízkou výhrevnosťou (pod $8 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$).

Prebytok vzduchu

Proces termochemickej konverzie pevných palív možno charakterizovať prebytkom použitého vzduchu (m) udávajúcim pomer medzi aktuálnou a stechiometrickou spotrebou vzduchu. Pri $m = 0$ prebieha endotermická pyrolýza vyžadujúca prívod externej tepelnej energie, pri $m > 1$ nastáva exotermické spaľovanie, a pri hodnote m medzi 0 a 1 nastáva splyňovanie. Potom m nazývame splyňovacím pomerom. Reálne procesy sa snažíme prevádzkovať pri m v rozmedzí 0,2 až 0,45.[2]

Teplota a tlak

Zvýšenie teploty splyňovania podporuje tvorbu H_2 a obvykle aj CO . Zvýšenie obsahu H_2 je výraznejšie s rastúcou teplotou. Obsah uhľovodíkov sa často znižuje so zvýšením teploty reaktora, zatiaľ čo rýchlosť produkcie štiepných produktov ako CO a H_2 stúpa. Vplyv zvýšeného tlaku pôsobí opačným smerom ako vplyv zvýšenej teploty. Mnoho navrhnutých splyňovačov pracuje pri vyšších tlakoch. Tlak v splyňovačoch sa všeobecne určuje v súlade s požiadavkami procesu alebo následného zariadenia.[2] Pri teplotách pod ich rosný bod a / alebo pri zvýšených tlakoch, dechty kondenzujú a spôsobujú prevádzkové problémy kvôli vytvoreniu kvapiek, ktoré sa hromadia na studených plochách, napr. potrubiach a ďalších zariadeniach.[3]

Palivo

Elementárna analýza paliva má zásadný vplyv na zloženie plynu. Najväčší vplyv majú obsahy uhlíka, vodíka a kyslíka. Palivá s vysokým obsahom uhlíka a nízkym obsahom kyslíka vedie k výrobe plynu bohatého na vodík.[2]

2 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

V dielni KPaT HF TUKE bolo skonštruované protiprúdné splyňovacie zariadenie (obr.1).

Počas meraní na experimentálnom zariadení bola ako palivo použitá drevná štiepka s vlhkosťou 7%. Drevná štiepka sa vkladá v hornej časti do zásobníka odkiaľ je podávacím zariadením dodaná do reaktora, kde sa pohybuje smerom nadol. Ako splyňovacie médium bol na splyňovanie použitý vzduch. Vstup predohriateho vzduchu je realizovaný v spodnej časti splyňovacieho zariadenia a výsledný produkt (drevný plyn) odchádza z vrchnej časti zariadenia. Drevná štiepka sa tak pohybuje opačným smerom, akým prúdi plyn a prechádza postupne cez sušiacu, pyrolýznu, redukčnú a oxidačnú zónu.

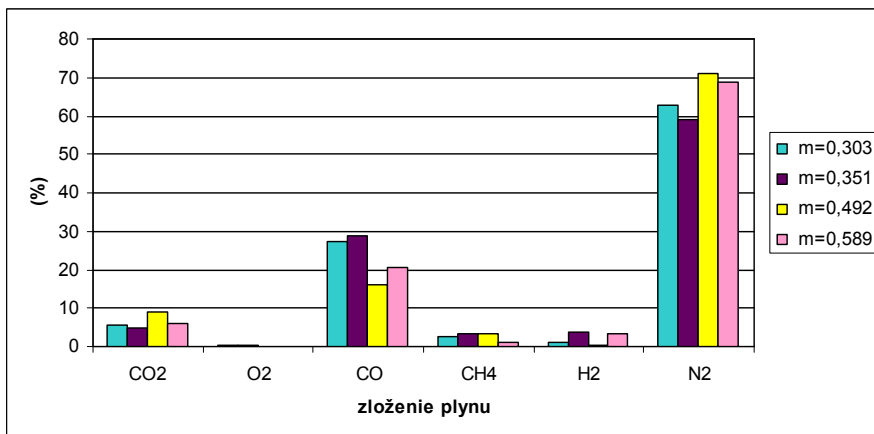
Na zariadení sa pomocou termočlánkov merali teploty. Skúmala sa závislosť zloženia plynu



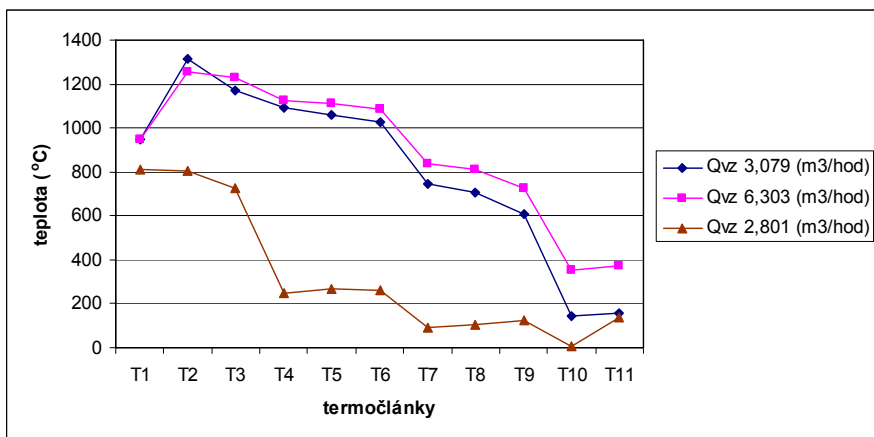
Obr. 1 Splyňovacie zariadenie

na prebytku vzduchu (obr.2) a teploty plynu pre rôzne množstvo splyňovacieho vzduchu 3,079 ; 2,801 a 6,303 m³/h meranej jednotlivými termočlánkami po výške reaktora (obr.3).

Bol použitý prebytok vzduchu od 0,3 do 0,6 a ako je zrejmé z (obr. 2) obsah CO bol pri nižšom prebytku vzduchu vyšší, pri vyššom prebytku vzduchu bol obsah CO nižší. Najnižší obsah 16,15 % CO bol nameraný pri prebytku vzduchu 0,492; najvyšší obsah 28,8 % CO bol nameraný pri prebytku vzduchu 0,351. Obsah CH₄, H₂, CO₂ sa pri rôznom prebytku vzduchu výrazne nezmenilo.



Obr. 2 Závislosť zloženia plynu na prebytku vzduchu



Obr. 3 Závislosť teploty na množstve splyňovacieho vzduchu Q_{vz}

Popis umiestnenia termočlánkov v reaktore: T1-vo výške 10 cm od roštu v osi reaktora, T2-vo výške 10 cm od roštu, 3,5 cm od osi reaktora, T3-vo výške 10 cm od roštu, 7 cm od osi reaktora, T4-vo výške 20 cm od roštu v osi reaktora, T5-vo výške 20 cm od roštu, 3,5 cm od osi reaktora, T6-vo výške 20 cm od roštu 7 cm od osi reaktora, T7-vo výške 40 cm od roštu v osi reaktora, T8-vo výške 40 cm od roštu, 3,5 od osi reaktora, T9-vo výške 40 cm od roštu, 7 cm od osi reaktora, T10-vo výške 60 cm v osi reaktora, T11-vo výške 60 cm od roštu, 3,5 cm od osi reaktora. Z nameraných hodnôt je zrejmé, že nameraná teplota drevného plynu, pri výške zásypu cca 0,5 m bola pri menšom množstve dodaného splyňovacieho vzduchu nižšia a so zvyšujúcim množstvom vzduchu sa teplota drevného plynu zvyšovala (obr. 3). Obsah CH_4 bol nameraný v rozmedzí 1,2 až 3,6 %, obsah H_2 bol nameraný v rozsahu 0,5 do 3,8 %. Z hľadiska výhrevnosti môžeme vyprodukovaný plyn charakterizovať ako nízkovýhrevný. Vzhľadom na to, že ako splyňovacie médium bol použitý vzduch, vyprodukovaný plyn mal nameraný vysoký obsah N_2 .

ZÁVER

Príspevok stručne popisuje technológiu splyňovania, faktory vplývajúce na kvalitu plynu a protiprúdne splyňovacie zariadenie, ktoré bolo skonštruované na KPaT. Tento typ zariadenia patrí medzi konštrukčne najjednoduchšie, ale aj najspôhlivejšie. Cieľom práce je naďalej skúmať vplyv jednotlivých parametrov vplývajúcich na kvalitu vyprodukovaného drevného plynu. Možnosť následného využitia drevného plynu je veľmi ovplyvnená jeho kvalitou. Vo všeobecnosti platí, že čím má energetické zariadenie poháňané týmto plynom vyššiu účinnosť, tým vyššie nároky sa kladú na jeho kvalitu (od spaľovacích motorov cez turbíny po palivové články).

LITERATÚRA

- [1] SKOBLJA, S. et al: Výroba energie z biomasy a odpadu. Perspektivy zplyňováni a produkce čistého plynu. In. Energie z biomasy (0). Sborník příspěvků ze semináře, Brno: 2003. s 89
- [2] DOUG, BULL: Performance Improvements to a Fast Internally Circulating Fluidized Bed (FICFB) Biomass Gasifier for Combined Heat and Power Plants, University of Canterbury, New Zealand, 2008, [online]. [cit. 2011-05-28]. Dostupné na internete:
http://ir.canterbury.ac.nz/bitstream/10092/1952/1/BiomassGasificationThesis_byDougBull26May2008_fulltext.pdf
- [3] NAGEL, FLORIAN: Electricity from wood through the combination of gasification and solid oxide fuel cells. Dizertačná práca, 2008. [online]. [cit. 2011 05-12]. Dostupné na internete:
e-collection.ethbib.ethz.ch/eserv/eth:41553/eth-41553-02.pdf

ŠTATISTICKÁ ANALÝZA ENERGETICKÝCH BILANCIÍ TAVIACO-USTAL'OVACÍCH PECÍ

STATISTIC ANALYSIS OF THE ENERGY BALANCES OF THE MELTING –FIXING FURNACES

Valentin Lunkin, Peter Hiji

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta

Katedra pecí a teplotníky

ABSTRACT

The energy balance of the furnaces gives the image of the given aggregate overall performance. When assuming the sufficient scale of data, based on which the balance can be determined, it is possible to assess statistically the aggregate performance within the entire operation interval. The statistic analysis also points out at the relation among the individual functional principles of the furnace.

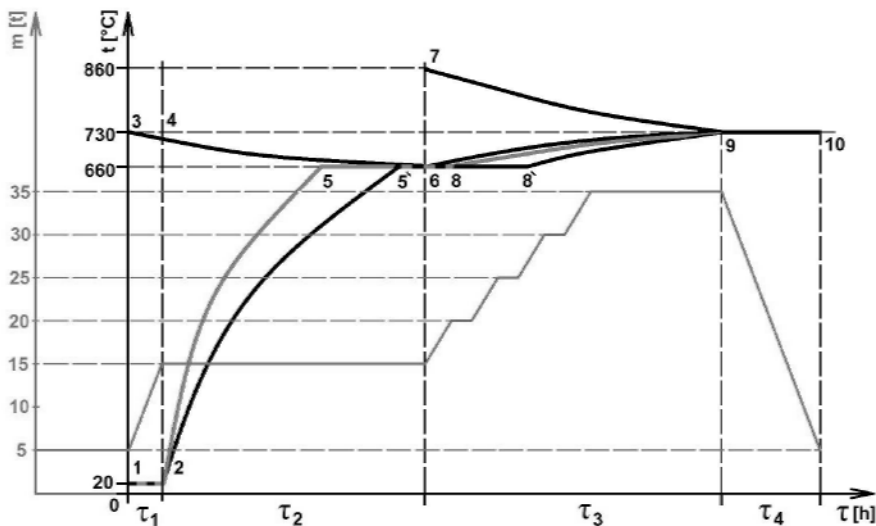
ÚVOD

Pretavovanie Al - šrotu v taviaco - ustal'ovacej peci je periodicky opakujúci sa proces. Pre jednoduchšie pochopenie dejov odohrávajúcich sa v agregáte je vhodné prerozdeliť daný dej na periódny:

- perióda vsádzania τ_1 ,
- perióda ohrevu τ_2 ,
- perióda technologických operácií τ_3 ,
- perióda odlievania τ_4 .

Počas periódy vsádzania dochádza k vsádzaniu hliníkového šrotu, ktorého teplota sa za daný časový interval môže považovať za konštantnú, resp. dochádza len k malému ohrevu vsádzky cca 10 °C (dej 1-2) a zároveň dochádza k ochladzovaniu zostatkovej taveniny z dna pece (dej 3-4), ktorá ostala v agregáte po predošlej tavbe. V perióde ohrevu dochádza k natavovaniu šrotu spaľovaním zemného plynu v horákoch (dej 2-5 a 2-5') a k pokračovaniu ochladzovania zostatkovej taveniny (dej 4-6). Začiatok periódy technologických operácií je limitovaný začiatkom priliatia paniev roztaveného hliníka z elektrolýzy. Počas periódy ohrevu a technologických operácií dochádza k odovzdaniu latentného tepla potrebného k roztaveniu šrotu (dej 5-8 a 5'-8') a prehriatiu šrotu na teplotu liatia (dej 8-9 a 8'-9). Dané deje prebiehajú za neustáleho chladnutia priliatej taveniny z elektrolýzy na teplotu liatia (dej 7-9) a prehriatiu ostatkovej taveniny na teplotu odlievania (dej 6-9). Perióda odlievania (dej 9-10) popisuje odlievanie hliníka z pevného agregátu.

Pri analýze tepelných dejov je však nutné počítať s klasifikáciou vsádzky podľa jej masívnosti, pretože masívnosť vsádzky má vplyv na množstvo tepla potrebného k roztaveniu hliníkového šrotu. A teda tenkostennej vsádzke je potrebné dodať menšie množstvo tepla na roztavenie ako masívnej v závislosti na rovnakej hmotnosti vsádzky. Teoreticky bude prebiehať tavenie tenkostennej vsádzky podľa kriviek 1 – 2 – 5 – 8 – 9 a masívnej podľa kriviek 1 – 2 – 5' – 8' – 9.



by V. Lunkin

Obr.1 Proces ohrevu a tavenia vsádzky rozdelený na časové periódy

ŠTATISTICKÁ ANALÝZA PROCESU PRETAVOVANIA

Medzi dôležité ukazovatele, ktoré charakterizujú proces tavby, patrí:

- doba trvania jednotlivých periód,
- spotreba plynu počas trvania jednotlivých periód,
- množstvo vsádzaného masívneho a tenkostenného kovu,
- množstvo prilievanej novej taveniny.

Celková doba trvania tavby je ovplyvnená rôznymi faktormi vplyvujúcimi na dĺžku jednotlivých periód. Doba trvania prvej periódy je priamo závislá na dĺžke vsádzania, teda na type a množstve vsádzky kovu. Dĺžka druhej periódy závisí na množstve a type vsádzaného materiálu, ktorý je nutné počas tejto periódy nahriať a nataviť. S rastúcou masívnosťou vsádzky narastá aj doba trvania periódy. Tretia perióda je definovaná množstvom a zdĺhavosťou technologických operácií. Je nutné dotaviť všetku vsádzku a ustáliť zloženie po pridaní novej taveniny, poprípade pridať legúry pre požadované zloženie.

Tab.1 Zhodnotenie dób trvania jednotlivých periód

		Priemerná hodnota	Minimálna hodnota	Maximálna hodnota
τ_1	[min]	11,0	6,0	19,0
τ_2	[min]	178,5	12,0	420,0
τ_3	[min]	177,2	87,0	257,0
$\tau_{\text{celkové}}$	[min]	366,7	152,0	638,0

Na spotrebu plynu priamo vplýva dĺžka periódy. To platí obzvlášť pre druhú periódu, kde takmer po celý čas idú horáky na maximálny výkon. Na spotrebu zemného plynu je najnáročnejšia práve táto perióda, keďže počas nej je nutné nahriať kov na teplotu tavenia a odovzdať mu časť latentného tepla. V druhej perióde sa ako sekundárny zdroj tepla využíva nová tavenina, ktorá je prehriata nad teplotu liatia a tak časť energie odovzdáva vsádzke vo forme šrotu.

Tab. 2 Zhodnotenie spotreby zemného plynu v jednotlivých periódach

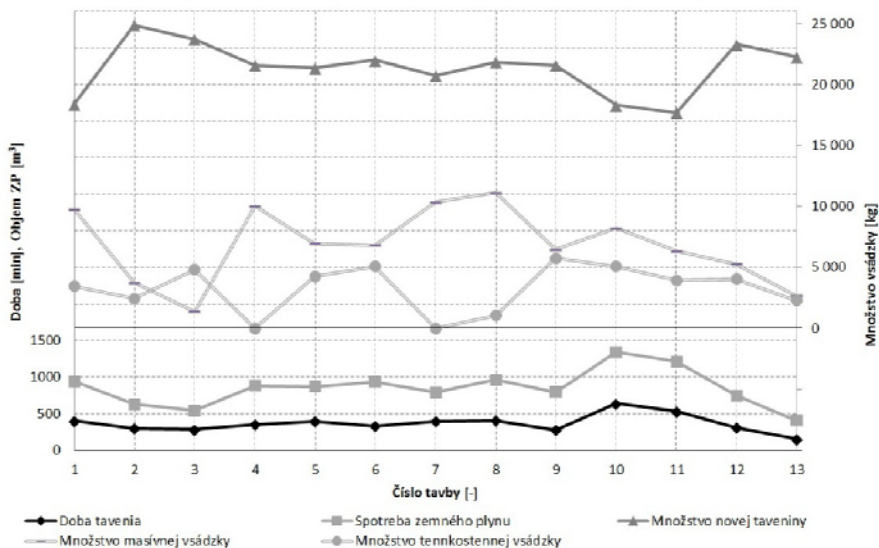
		Priemerná hodnota	Minimálna hodnota	Maximálna hodnota
V_{zp-t1}	$[m^3]$	7,2	0,9	19,5
V_{zp-t2}	$[m^3]$	604,8	47,8	1122,9
V_{zp-t3}	$[m^3]$	238,0	39,3	422,1
$V_{zp-celkové}$	$[m^3]$	850,0	404,4	1343,3

Za množstvo ostatkovej taveniny na dne pece zodpovedá technológia naklápania pece, ktorá neumožňuje odliat' všetok kov z pece. Množstvo masívneho, tenkostenného šrotu a prímiesí volí operátor v závislosti na požiadavkách kvality a zloženia kovu. Množstvo sterov je definované nečistotami a pridávanými prímiesami, ktoré ovplyvňujú zloženie podľa požiadaviek odberateľa. Nová tavenina je kov pochádzajúci z elektrolýzy o vysokej čistote, do ktorého sa primiešava recyklovaný hliník.

Tab. 3 Zhodnotenie jednotlivých množstiev vsádzaného materiálu

		Priemerná hodnota	Minimálna hodnota	Maximálna hodnota
Ostatková tavenina	[kg]	4 002,2	2 143,0	5 703,0
Masívny šrot	[kg]	6 852,5	1 380,0	11 130,0
Tenkostenný šrot	[kg]	3 242,4	0,0	5 753,0
Stery	[kg]	463,8	280,0	710,0
Nová tavenina	[kg]	21 366,2	17 715,0	24 895,0
Prímiesi	[kg]	126,9	90,0	195,0
Celková vsádzka	[kg]	10 221,8	5 089,0	13 420,0

Graf na obrázku 2 znázorňuje závislosť medzi dĺžkou trvania tavby, spotrebou zemného plynu a množstvami vsadených kovov zúčastňujúcich sa procesu tavenia pre trinásť sledovaných tavieb. Z grafickej závislosti vyplýva, že najväčší vplyv na dĺžku trvania a spotrebu plynu má množstvo pridanej novej taveniny, ktoré do procesu prináša značné množstvo tepla. V grafickej závislosti sa to prejavuje ako inverzné lokálne extrémny kriviek.



Obr. 2 Štatistická závislosť časov, prietokov zemného plynu a hmotností vsádzaného kovu

ZÁVER

Štatistická analýza je z hľadiska definovania pochodov v peci veľmi dôležitá. Poukazuje na energetické pochody v agregáte z celkového hľadiska prevádzky pece. Vysoký rozptyl sledovaných veličín od priemernej hodnoty je spôsobený vysokým rozptylom množstva a masívnosti vsádzaného kovu, keďže práve od tejto hodnoty je závislé požadované množstvo dodanej energie. Medzi teplom dodaným zemným plynom a teplom z novej taveniny je zo štatistického hľadiska nepriama úmera.

LITERATÚRA

- [1] MICHNA, Štefan a kol.: Encyklopedie hliníku, ISBN 80-89041-88-4, Prešov, 2005.
- [2] Energetická bilancia pretavovania. Správa TUKE, HF, Katedra pecí a teplo-techniky. Košice, január 2009.
- [3] VARGA, Augustín: Tepelná technika v hutníctve, ISBN 80-7099-449-5, Košice, 1999.
- [4] RÉDR, M. - PŘÍHODA, M.: Základy tepelné techniky, Praha, SNTL 1991
- [5] HAŠEK, P.: Tabulky pro tepelnú techniku, Ostrava, 1979

PREMENA TEPELNEJ ENERGIE OCEÁNU NA ELEKTRICKÚ ENERGIU

OCEAN THERMAL ENERGY CONVERSION TO ELECTRIC POWER

Miroslava Popovičová, Slávka Kočanová
*Technical university of Kosice, Department of furnaces and thermal
technology*

ABSTRAKT

Premena tepelnej energie oceánu (OTEC) je nový spôsob, ako vyrábať elektrickú energiu bez použitia fosílnych palív. Dve tretiny zemského povrchu tvorí oceán, v ktorom sa nachádza obrovské množstvo energie. Je ohrievaný slnkom a môže poskytnúť nevyčerpatelný zdroj užitočnej energie po takú dobu pokiaľ more a slnko budú existovať. Tento spôsob výroby energie je ekologicky šetrný, pretože iba morská voda je použitá, a produkuje nesmierne nízke emisie oxidu uhličitého. Okrem elektrickej energie tiež vyrába odsolenú vodu, vodík a lítium [1].

ABSTRACT

The Ocean thermal energy conversion (OTEC) is a new way to produce electric power without using fossil fuel. Two-third's of the Earth's surface is ocean, which stores huge amounts of energy. It is heated by the sun and can provide an inexhaustible source of energy to utilize, for as long as the sea and the sun exists. This method of power generation is eco- friendly, as only seawater is used, producing exceedingly low carbon dioxide emissions. In addition to power generation, it also produces desalinated water, hydrogen and lithium, [1].

INTRODUCTION

The vertical temperature distribution in the open ocean can be simplistically described as consisting of two layers separated by an interface. The upper layer is warmed by the sun and mixed to depths of about 100 m by wave motion. The bottom layer consists of colder water formed at high latitudes. The interface or thermo-cline is sometimes marked by an abrupt change in temperature, but more often the change is gradual. The temperature difference between the upper (warm) and bottom (cold) layers ranges from 10 °C to 25 °C, with the higher values found in equatorial waters, [2]. It can only be done efficiently where the thermal gradient within the upper 1 000 m of the ocean is more than 20° Celsius. These conditions occur in most of Earth's tropical seas. The *Fig. 1* shows the onshore (opened - cycle) and offshore (closed -cycle) OTC plants.

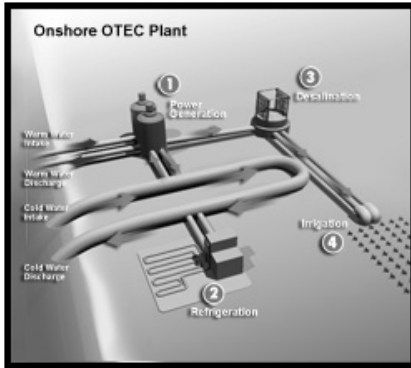


Fig.1: OTEC: Ocean thermal energy conversion, open and closed, [3].

OCEAN THERMAL ENERGY CONVERSION – CLOSED CYCLE:

The closed cycle OTEC system, warm surface seawater and cold seawater are used to vaporize and condense a working fluid, such as anhydrous ammonia, which drives a turbine-generator in a closed loop producing electricity, [2].

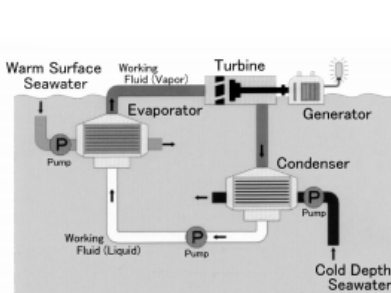


Fig.2: Simple Rankin cycle [4].

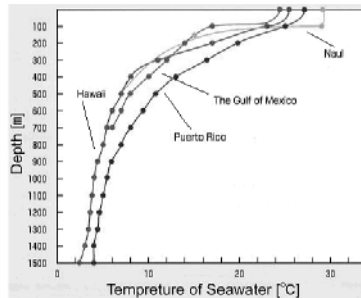


Fig.3: Vertical temperature distribution of seawater, [5].

The Fig.4 describes the principle of the closed cycle OTEC. The technology uses warm surface seawater to heat and vaporize a fluid know as a “working fluid” and to use that vapor to turn a turbine, thereby generating power. This is fundamentally the same mechanism used in thermal and nuclear power generation. One major different, however, is the use of a working fluid such as ammonia, with a low boiling point, in OTEC. With OTEC, the fluid is seawater, so fluid costs are free. Therefore, in order to lower the cost of power generation, it is only necessary to think about making the cycle more efficient and reducing the construction cost of the plant, [1].

OTEC PRINCIPAL

To produce electricity using OTEC technology is necessary to choose suitable cycle. There are three options: Rankine cycle, Kalina cycle or new Uehara cycle. The Uehara cycle is a system devised by Dr. Uehara and is considered to be an evolution of the Rankine and Kalina cycle, [5].

The main equipments used in the OTEC system are evaporator, condenser, turbine, generator and pump. These equipments are connected by pipes, through which the working fluid flows, [1].

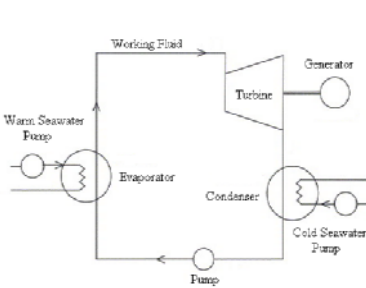


Fig. 4: ORCOTEC cycle, [7],

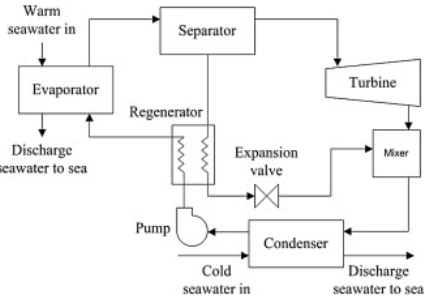


Fig.5: Kalina- OTEC cycle, [8]

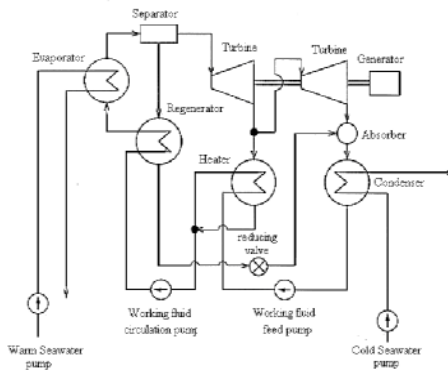


Fig.6: Uehara - OTEC cycle, [6].

To generate power, the working fluid is heated and vaporized, which turns the turbine. The working fluid used for this technology is mostly ammonia due to its low boiling point, as the surface weather will never get warmer than 30 degrees Celsius, [1].

The power generation cycle begins with pumping the working fluid to the evaporator. There, the working fluid is heated and vaporized by the warm surface seawater [1]. A working fluid is preheated and evaporated in a heat exchanger. The saturated steam of a working fluid enters the turbine where it expands and produces work. The turbine drives the electric generator to produce power. The steam leaves the turbine after adiabatic – ideal expansion of the lower pressure and temperature and enters the condenser. In the condenser the superheated steam is cooled down and reaches the full liquid state (saturated liquid). The vapor of the working fluid is

cooled with cooling water in the condenser (cold seawater). Saturated working fluid liquid is again returned to the cycle – is pumped back to the heat exchanger. The cycle is close cycle so obviously working fluid never comes to a contact with a daylight, [7].

SUITABLE COUNTRIES AND LOCATIONS

The *Fig.3* shows the vertical temperature distribution of seawater at tropical and subtropical zone. It was found that the temperature of sea water continues falling until a depth of about 700m, [5]. The climatic conditions required for the operation of an OTEC plant are satisfied in about 100 countries. There is OTEC potential in countries that are located within the range of 40degrees north latitude to 40 degrees south latitude, [1].

BENEFITS OF OTEC

- Helps produce fuels such as hydrogen, ammonia, and methanol
- Produces base load electrical energy .Provides air-conditioning for buildings.
- Produces desalinated water for industrial, agricultural, and residential uses
- Is a resource for on-shore and near-shore mariculture operations
- Has significant potential to provide clean, cost-effective electricity for the future.
- Has potential to mitigate greenhouse gas emissions resulting from burning fossil fuels.
- Provides moderate-temperature refrigeration, [9].

CONCLUSION

OTEC uses seawater to turn solar energy into electricity. Sunlight is free and renewable every morning. OTEC has the potential to generate billions of watts of electricity. This can in the future be an alternative to the nuclear power and the fossil fuels. The problem is that this invention will be more expensive than the fossil fuels power plants. But as long as the sun heats the waters of the oceans, the potential for power conversion though OTEC will always exist.

REFERENCES

- [1]. Electricity from the Ocean: Ocean Thermal Energy Conversion, Research at the Institute of Ocean Energy, Saga University, Newton, Graphic Science Magazine, Aug. 2002.
- [2]. L.A. Vega, *OTEC News, News about Ocean Thermal Energy Conversion*, online: 04.04.2012, <<http://www.otecnews.org/otec-articles/ocean-thermal-energy-conversion-otec-by-l-a-vega-ph-d/>>
- [3]. *Ocean Thermal Energy Conversion, Introduction and Instructions*, online: 04.04.2012, <<http://oceanexplorer.noaa.gov/edu/learning/player/lesson11/111a1.html>>
- [4]. H. KOBAYASHI, S. JITSUHARA, H. UEHARA, *The Present Status and Features of OTEC and Recent Aspects of Thermal Energy Conversion Technology*

- gies. Online: 0.5.04.2012,
http://www.nmri.go.jp/main/cooperation/ujnr/24ujnr_paper_jpn/Kobayashi.pdf
- [5]. IOES, Institute of ocean energy , Saga University, Japan, What's OTEC, About ocean energy, Temperature distribution about seawater, Online 05.04.2012,
http://www.ioes.saga-u.ac.jp/en/about_oetc.html>
- [6]. H. UEHARA, T.NAKAOKA, Development and Prospective of Ocean Thermal Energy Conversion and Spray Flash Evaporator Desalination, General Review, online: 05.04.2012, < http://www.ioes.saga-u.ac.jp/VWF/general-review_e.html>
- [7]. DiPippo, R. 2008, Geothermal Power Plants – Principles, Applications. Case Studies and Environmental Impact. Burlington: Elsevier.
- [8]. N.J.KIM, K.CH.NG, W.CHUN, Elsevier, Science Direct, Volume 36, Issue 10, December 2009, Pages 1008–1013, Using the condenser effluent from a nuclear power plant for Ocean Thermal Energy Conversion (OTEC), International Communications in Heat and Mass Transfer, online: 05.04.2012, <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0735193309001900>>
- [9]. NREL: National Renewable Energy Laboratory, Ocean Thermal Energy Conversion, Benefits of OTEC, online: 06.04.2012, < <http://www.nrel.gov/otec/benefits.html> >

ANALÝZA TEPLOTNÉHO POĽA PRI PRENOSE TEPLA VEDENÍM

ANALYSIS OF THE TEMPERATURE FIELD IN HEAT CONDUCTION

Dávid SZÉPLAKY, Zsolt VASZI

*Katedra pecí a teplototechniky, Hutnícka fakulta, Technická univerzita
v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice
email: david.szeplaky@tuke.sk*

ABSTRACT

The article deals with the characteristic and problems of temperature fields in heat conduction. It describes the main features of distribution of temperature field in terms of space and time, which are important factors in making a calculation of heat transfer through the temperature field. Furthermore, the article deals with the important relationships during the heat conduction, just like the Fourier-Kirchhoff's equation of heat transfer and the characteristics of heat transfer coefficient α . The last part of the article is dedicated to conditions that are used to define the roles of the heat conduction and they also serve for simplifying of solving assignments.

ÚVOD

Pri zaoberaní sa problematiky riešenia prenosu tepla je nevyhnutné skúmať správanie sa teplotného poľa pri danom prenose tepla. Toto správanie teplotného poľa charakterizujú podmienky jednoznačnosti, resp. podmienky počiatkové a okrajové. Nezanedbateľným faktorom pri prenosoch tepla je Fourier-Kirchhoffova rovnica vedenia tepla a s tým súvisiaci súčiniteľ prestupu tepla α .

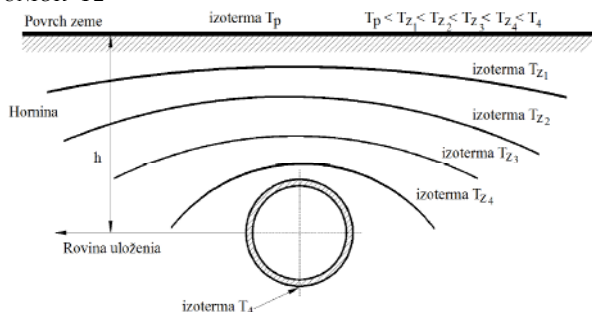
CHARAKTERISTIKA TEPLOTNÉHO POĽA

Teplotným poľom sa rozumie priestor, v ktorého každom mieste je definovaná určitá termodynamická teplota, ktorá je za stacionárnych podmienok konštantná a za nestacionárnych časovo premenná. Existujúce teplotné pole a predovšetkým rozdiel teplôt je základným predpokladom pre uskutočňovanie prenosu tepla vedením.

Teplotné pole si môžeme predstaviť ako izotermické plochy – miesta, v ktorých je rovnaká teplota. Na obr. 1 je znázornený príklad rozloženia izotermií v prípade prestupu tepla z potrubia uloženého v zemi. Teplota sa mení vo všetkých smeroch. Nárast teploty je daný gradientom teploty, čo je vektor kolmý k izoterme a smeruje na stranu nárastu teploty.

Matematicky možno charakterizovať teplotné pole

$$t = f(x, y, z, \tau) \quad [^{\circ}\text{C}] \quad (1)$$



Obr. 7 Rozloženie izoteriem v prípade potrubia uloženého v zemi

Z hľadiska priestoru sa teplotné pole rozdeľuje na:

- a) Jednorozmerné-lineárne

$$t = f(x, \tau) \quad (2)$$

- b) Dvojrôzmerné-rovinné

$$t = f(x, y, \tau) \quad (3)$$

- c) Trojrozmerné-priestorové

$$t = f(x, y, z, \tau) \quad (4)$$

Z hľadiska času sa delí teplotné pole na:

- a) Stacionárne (časovo ustálené)

$$t = f(x, y, z), \quad \frac{\partial t}{\partial \tau} = 0 \quad (5)$$

- b) Nestacionárne (časovo neustálené)

$$t = f(x, y, z, \tau) \quad (6)$$

Ak sa teplotné pole mení s časom, prebiehajúce procesy sa nazývajú nestacionárne. Pri týchto procesoch je rozdiel medzi zmenou teploty v strede telesa (v osi) a na jeho povrchu, kde sa mení teplota rýchlejšie.

Pri riešení úloh nestacionárneho vedenia tepla je nutné poznať funkcie teploty a tepelného toku ako v závislosti od súradníc, tak aj od času

$$t = f_1(x, y, z, \tau), \quad \dot{Q} = f_2(x, y, z, \tau) \quad (7)$$

FOURIER-KIRCHHOFFOVA ROVNICA VEDENIA TEPLA

Fourier-Kirchhoffova rovnica vedenia tepla spadá do 2. Fourierovho zákona, pričom spomenutá rovnica je riešením vzťahu (1). To znamená, že sa bude uvažovať ako sa teplo šíri telesom v určitom čase, pričom sa jedná o nestacionárne vedenie

tepla. Určí sa preto rovnica, ktorá bude charakterizovať fyzikálny dej vedenia tepla v látkach v priebehu času.

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \nabla^2 t \quad (8)$$

Veličina a , t.j. súčiniteľ teplotnej vodivosti je charakterizovaný nasledovným vzťahom

$$a = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p} \quad [\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \quad (9)$$

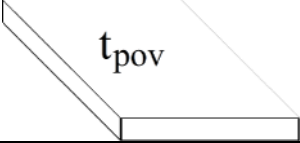
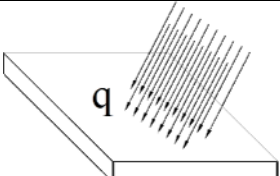
ktorá je zároveň konštantou úmernosti – rýchlosti zmeny teploty telesa, je priamo úmerná súčiniteľu teplotnej vodivosti, ktorý je termofyzikálnym parametrom látky a charakterizuje rýchlosť zmeny teplotného poľa, napr. ako rýchlo sa zmení teplota na povrchu telesa. Čím je hodnota väčšia, tým rýchlejšie sa zmena teploty na povrchu prejaví vo vnútri telesa.

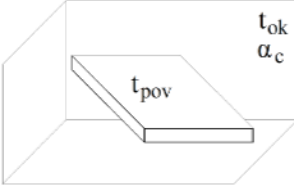
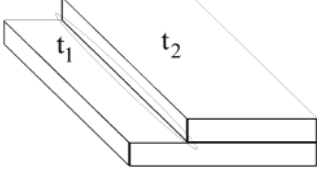
PODMIENKY JEDNOZNAČNOSTI

Tieto podmienky sa používajú k definovaniu úloh vedenia tepla a zároveň slúžia k zjednodušovaniu riešených úloh. Podmienky jednoznačnosti sa delia na:

- Geometrické podmienky*, ktoré definujú základný tvar telesa, resp. jeho rozmery
- Fyzikálne podmienky*, ktoré sú dané fyzikálnymi charakteristikami telesa, napr. hustota, merná tepelná kapacita, súčiniteľ tepelnej vodivosti, súčiniteľ teplotnej vodivosti
- Počiatkové podmienky*, ktoré charakterizujú rozloženie teploty v telese na začiatku deja v čase τ_0
- Okrajové podmienky* sú podmienky, ktoré sa týkajú povrchu telesa (tab.1), resp. toho čo sa deje na povrchu telesa, alebo v okolí povrchu telesa

Tab. 2 Okrajové podmienky jednoznačnosti úloh vedenia tepla

Podmienka	Zobrazenie	Charakteristika
I. Druh		Teplota na povrchu je definovaná. Rozloženie teploty na povrchu t_{pov} je funkcia súradníc a času $t_{pov} = f(x, y, z, \tau)$
II. Druh		Známa je hustota tepelného toku na povrchu telesa. Rozloženie hustoty tepelného toku q sa povrchu telesa je funkciou súradníc a času $q = f(x, y, z, \tau)$

III. Druh		Teleso s teplotou t_{pov} je v prostredí s teplotou okolia t_{ok}. Súčiniteľ pre- stupu tepla α_c je známy. $q = \alpha_c (t_{pov} - t_{ok})$
IV. Druh		Kontakt dvoch telies. Dve rôzne telesá sú v dokonalom kontakte a ich styčné povrchy majú rovnakú teplotu. $-\lambda_1 \cdot \left(\frac{\partial t_1}{\partial x} \right) = -\lambda_2 \cdot \left(\frac{\partial t_2}{\partial x} \right) \dots t_1 = t_2$

Podmienky jednoznačnosti môžu byť zadané číselnými hodnotami, v tvare funkčných závislostí alebo v tvare diferenciálnej rovnice, napr. pri prestupe tepla z tekutiny prúdiacej potrubím na jej stenu môžu byť podmienky zadané nasledovne:

- Potrubie je kruhové, hladké, s priemerom D a dĺžkou L
- Tekutinou je nestlačiteľná voda, ktorej fyzikálne parametre sú zadané číselnými hodnotami ρ , c , η , λ , príp. funkciami teploty: $\rho(t)$, $c(t)$, $\eta(t)$, $\lambda(t)$
- Rýchlosť a teplota tekutiny na vstupe do potrubia sú w'_a , t'_a povrchová teplota potrubia je t_s a pod.
- Ak je dej stacionárny, časové podmienky odpadajú

ZÁVER

Príspevok stručne charakterizuje teplotné pole a všetky dôležité rozdelenia a vzťahy (najmä Fourier-Kirchhoffova rovnica vedenia tepla), ktoré sú potrebné pri riešení úloh pri prestupe tepla vedením. Pri riešení daných úloh je potrebné poznať podmienky, t.j. geometrické, fyzikálne, počiatočné a okrajové, ktoré pomáhajú pri zjednodušovaní riešených úloh.

LITERATÚRA

- [1] ŠESTÁK, J., RIEGER, F.: Přenos hybnosti, tepla a hmoty, Praha, ČVUT, 1993, 143 – 145, ISBN 80-01-00957-2
- [2] MACHÁČKOVÁ, A., KOCICH, R.: Sdílení tepla a proudění. Ostrava, VŠB – Technická univerzita Ostrava, 2010, 15 - 17
- [3] KNÍŽAT, B., RAJZINGER, J., TÓTH, P.: Přenos tepla medzi plynovodom a okolím. In: Slovgas [online]. 2005. č. 2, s. 14. Dostupné na internete: http://www.szn.sk/Slovgas/Casopis/2005/2/2005_2_03.pdf
- [4] KLENOVČANOVÁ, A.: Termomechanika. TU v Košiciach, Strojnícka fakulta, 2007, 1 – 2, ISBN 978-80-7165-613-5
- [5] MURÍN, J.: Teplotné pole. Bratislava, FEI STU, 2009, 9 – 10

VÝPOČET PRIEPUSTNOSTI KOMPRESOROVEJ STANICE

THROUGHPUT CALCULATION OF THE COMPRESSOR STATION

Zsolt Vaszi, David Széplaky

*Katedra pecí a teplototechniky, Hutnícka fakulta,
Technická Univerzita Košice, Letná 9, 042 00 Košice*

ABSTRACT

The main aim of the European union energy policy is to ensure a continuous supply of natural gas for the member states. The Russian gas is transported through the Belarus, Ukraine, Slovakia and Czech to Germany. The throughput of compressor station KS1 - Veľké Kapušany plays an important role in gas transport, because this station is the entry to the transit system of SR. To find the best combination of the aggregates used in gas transport the software was designed, which was tested and the combinations of aggregates were found as dependents on inlet pressure, ambient temperature and compressor ratio.

ÚVOD

Aj napriek zvýšenému využívaniu obnoviteľných zdrojov na výrobu elektrickej energie, využitie zemného plynu vo svete má stúpajúcu tendenciu. Tranzitný plynovod na území Slovenskej republiky má 4 kompresorové stanice so zastúpením hlavných technologických celkov vzdialených medzi sebou cca 115 km. Tieto technologické zariadenia zabezpečujú prepravu požadovaného množstva plynu a zvýšenie tlakovej úrovne na prekonanie tlakových strát v potrubí. Slúžia teda na zabezpečenie kontrahovaných parametrov zemného plynu na hraničných preberacích miestach. Zostrojiť matematický model priepustnosti kompresorových agregátov je potrebné aj z ekonomického hľadiska, a to hlavne z hľadiska úspor zemného plynu potrebných na pohon agregátov kompresorovej stanice. Na priepustnosť kompresorovej stanice majú najväčší vplyv kompresorové agregáty, t.j. kompresory a spaľovacie turbíny. Priepustnosť kompresorovej stanice je možné vypočítať z viacerých parametrov.

KOMPRESOROVÁ STANICA KS1 - VEĽKÉ KAPUŠANY

Kompresorová stanica KS1 Veľké Kapušany je vstupným bodom zemného plynu do Európskej únie a výkonom najväčšou stanicou v Európe. Z pohľadu postavenia v tranzitnej sústave je jednou z najdôležitejších na trase medzinárodného plynovodu, ktorý prechádza Slovenskou republikou. Leží približne 3 km na juh od mesta Veľké Kapušany, neďaleko ukrajinskej hranice. Špecifikom oblasti Veľké Kapušany v porovnaní s ostatnými v rámci Eustream, a.s., je existencia hraničnej preberacej stanice (HPS) zemného plynu. Je to vlastne vstupná brána, cez ktorú prichádza zemný plyn z územia Ukrajiny na územie Slovenska. HPS zabezpečuje meranie množstva, zloženia a kvality zemného plynu, ktoré sa potom prepraví do krajín EU.

Z hľadiska prepravy zemného plynu, je jediným vstupným bodom na území Slovenskej republiky a je schopný prepraviť 93 mil. m³ zemného plynu za rok. Toto množstvo sa delí na výstupe medzi Lanžhotom a Baumgartenom v pomere zhruba 56 mil m³ a 37 mil m³ zemného plynu.

Na všetkých kompresorových staniciach sú rovnaké typy agregátov. Na prepravu plynu v SR sa používajú nasledujúce agregáty:

- turbosústroj **Nuovo Pignone PGT 25** s výkonom 23 MW,
- turbosústroj **Nuovo Pignone PGT 25+** s výkonom 31 MW,
- turbosústroj **Cooper Rolls R27** s výkonom 27 MW,
- turbosústroj **TS6** s výkonom 6 MW,
- turbosústroj **ES 25** s výkonom 25 MW.

VÝPOČET PRIEPUSTNOSTI

Po zostrojení univerzálnych charakteristík sa získané grafické závislosti previedli v programe „Excel“ do charakteristických závislostí polynomickeho tvaru na základe rovníc (1) až (10).

Vplyv kompresného pomeru :

$$\varepsilon = a_1 x^3 + b_1 x^2 + c_1 x + d_1 \quad x = \frac{M \cdot \sqrt{T_1}}{P_1} \quad (1)$$

$$a_1 = A_1 n_t^2 + B_1 n_t + C_1 \quad (2)$$

$$b_1 = A_2 n_t^2 + B_2 n_t + C_2 \quad M = Q \cdot \rho \quad (3)$$

$$c_1 = A_3 n_t^2 + B_3 n_t + C_3 \quad n_t = \frac{n}{\sqrt{T_1}} \quad (4)$$

$$d_1 = A_4 n_t^2 + B_4 n_t + C_4 \quad (5)$$

Vymedzenie oblasti optimálnej prevádzky kompresora :

$$\varepsilon_h = a_h x^2 + b_h x + c_h \quad (6)$$

$$\varepsilon_d = a_d x^2 + b_d x + c_d \quad (7)$$

Definovanie otáčok pohonu kompresora na výkone kompresora pre stanovenie hraničného príkonu kompresora:

$$P_k = a_t n_{tt}^3 + b_t n_{tt}^2 + c_t n_{tt} + d_t \quad (8)$$

Definovanie účinnosti pohonu kompresora na výkone kompresora pre stanovenie hraničného príkonu kompresora:

$$\eta_{tt} = a_n P_k^3 + b_n P_k^2 + c_n P_k + d_n \quad (9)$$

Definovanie maximálneho výkonu pohonu kompresora:

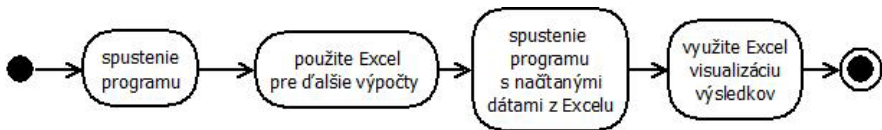
$$P_{t,\max} = a_{tt} n_{tt}^3 + b_{tt} n_{tt}^2 + c_{tt} n_{tt} + d_{tt} \quad (10)$$

Vysvetlenie symbolov použitých v rovniciach (1) až (10):

ε	- kompresný pomer	[-]
Q	- objemový prietok plynu	[m ³ .s ⁻¹]
n	- otáčky kompresora	[ot.min ⁻¹]
η_k	- účinnosť kompresora	[-]
M	- hmotnostný tok kompresora	[kg.s ⁻¹]
T_1, t_1	- vstupná teplota plynu do kompresora	[K, °C]

p_1 ,	- vstupný tlak plynu do kompresora	[Pa]
P_k	- výkon kompresora	[MW]
$P_t, P_{t,max}$	- maximálny príkon kompresora	[MW]
n_{tt}	- otáčky turbíny resp. pohonu kompresora	[ot.min ⁻¹]
ρ	- hustota plynu	[kg.m ⁻³]
e_k	- merná spotreba energie kompresora	[MJ.tis.m ⁻³]
e_{tt}	- merná spotreba energie na pohon kompresora	[MJ.tis.m ⁻³]
$A_l, B_l, C_l, \dots$	} koeficienty získané za základe regresnej analýzy	
$a_b, b_b, c_b, \dots$		
$AA_l, B_l, CC_l, \dots$		
$AR_l, AS_l, AT_l, \dots$		
$a_b, b_b, c_b, d_b, \dots$		
$a_n, b_n, c_n, d_n, \dots$		

Tieto matematické závislosti sa vypracovali pre všetky agregáty používané na prepravu plynu v rámci prepravnej siete zemného plynu Slovenskej Republiky. Pre výpočet priepustnosti jedného agregátu a následne celej prepravnej siete bol navrhnutý software, ktorý má viacero častí a to z dôvodu získania regresných koeficientov pomocou softwaru „Microsoft Excel“. Postupnosť, riešenie priepustnosti kompresorovej stanice je na obr. 1.



Obr. 1 Postupnosť výpočtu

Vstupmi do prvej časti programu boli ε, T_1, p_1 a výstupom boli parametre kompresora - $P_k, n_k, n_{tt}, n_{tt}, P_t, e_k, e_{tt}$ pre zadané vstupné parametre na základe vyššie popísaných polynomických rovníc. Získané výstupy pre rôzne vstupné tlaky p_1 , kompresné pomery ε a teploty okolia t_{ok} sa spracujú v programe „Excel“ do polynomických závislostí pre každý agregát. Tretia časť programu načíta súbory spracované v programe „Excel“ t.j. regresné koeficienty pre každý agregát a následne vypočíta: $q_c, i, q_{min}, q_{max}, q, n, P_k, e_k$. Výsledky sa spracujú v programe „Excel“. Pomocou tohto programu je možné zistiť najlepšiu kombináciu agregátov používaných na KS1 - Veľké Kapušany na základe mernej spotreby agregátov.

ZÁVER

Pomocou programu popísaného v tomto príspevku je možné určenie priepustnosti kompresorovej stanice KS1 - Veľké Kapušany. Výsledky kombinácie agregátov slúžiacich na prepravu plynu sú zobrazené v tab. 1. Tento program je možné využiť aj na výpočet priepustnosti ostatných kompresorových staníc slúžiacich na prepravu plynu v Slovenskej republike.

Tab. 1 Kombinácia agregátov v závislosti na mernej spotrebe kompresorov

Poradové číslo kom- binácie	TS 6 MW	NP PGT 25	ES 25	NP PGT 25+	CR R27	Celková merná spotreba kom- presorov [MJ/tis. m ³]
1	-	-	-	2	-	34,48
2	-	1	-	1	-	36,99
3	2	1	-	-	-	37,25
4	-	1	-	-	1	38,28

LITERATÚRA

- [1] CS. SZABÓ, L. SAMUELIS: Observations on incrementality principle within the test preparation process, In.: Acta Universitatis Sapientiae, Informatica, Vol. 1, 2009, No. 1, s. 63-70, ISSN 1844-6086
- [2] CS. SZABÓ, I. ADAMUŠČÍNOVÁ, M. KOBAN: Coverage testing in MDA, In.: Electrical Engineering and Informatics, Proc. of the Faculty of Electrical Engineering and Informatics of the Technical University of Košice, 2010, s. 331-335, ISBN 978-80-553-0460-1
- [3] J. HUŽVÁR, R. NOSEK: Impact of fuel supply to concentration of emissions in domestic boiler, In.: Fourth Global Conference on Power Control and Optimization, Vol. 4, 2010, No. 4, ISBN 978/983-44483-32
- [4] M. Laciak, J. Kačúr: AT&P Journal, Vol. 8, 2009, p. 47-52, ISSN 1335-2237
- [5] W. KOSTOWSKI: Energy generation potential within the conventional natural gas transmission and distribution system, Proceedings of the 5th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems, Dubrovnik, 2009
- [6] I. LEŠŠO, P. FLEGNER, B. PANDULA, P. HOROVČÁK: New principles of process control in geotechnics by acoustic methods, Metalurgija, Vol. 46, 2007, No. 3, s. 165-168, ISSN 0543-5846
- [7] L. GYULAI, SZ. SZABÓ, D.J. DE KOCK, J. A. SNYMAN: A study of the feasibility of using mathematical optimisation to minimize the temperature in a smelter pot room, In. Journal of Building and Environment, ELSEVIER, June 2007 Vol. 42. (6), s. 2268- 2278

© COPYRIGHT 2012

ISBN: 978-80-553-0919-4

Zborník prednášok z konferencie

METALURGIA JUNIOR 2012

FACULTY OF METALLURGY PHD STUDENTS DAY



ISBN: 978-80-553-0919-4