Hutnícka fakulta Technickej univerzity v Košiciach

Zborník prednášok z konferencie

METALLURGIA JUNIOR 2016

FACULTY OF METALLURGY PHD STUDENTS DAY

19.-20. September 2016, Herľany

©2016, Hutnícka fakulta TU v Košiciach

Zostavovatelia: Ing. Alica Fedoriková
Ing. Marianna Dorková
Ing. Katarína Blašková
Ing. Patrik Petroušek
Ing. Jozef Hudák
Ing. Jaroslav Leško

Recenzenti: Ing. Alica Fedoriková
Ing. Marianna Dorková
Ing. Katarína Blašková
Ing. Patrik Petroušek
Ing. Jozef Hudák
Ing. Jaroslav Leško

Dodané príspevky neprešli redakčnou ani jazykovou úpravou vydavateľa.

© COPYRIGHT 2016

Zborník prednášok z konferencie
METALURGIA JUNIOR 2016 FACULTY OF METALLURGY PHD STUDENTS DAY

ISBN: 978-80-553-3083-9
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

TECHNICKÁ UNIVERZITA V KOŠICIACH
HUTNÍCKA FAKULTA
ÚSTAV MATERIÁLOV

Metallurgia Junior 2016

19. – 20.9. 2016, Herľany

TECHNICKÁ UNIVERZITA v KOŠICIACH
HUTNÍCKA FAKULTA
ÚSTAV MATERIÁLOV

Peter Blaško

Analýza a hodnotenie faktorov vplývajúcich na výsledok merania mikro-tvrdosti

Metalurgia Junior 2016
19. – 20.9. 2016, Herľany

Ústav: Ústav materiálov

Oddelenie: Oddelenie integrovaných systémov riadenia

Študijný odbor: 5.2.57. Kvalita produkcie

Študijný program: Inžinierstvo kvality produkcie

Školiteľ: doc. Ing. Jozef Petrík, PhD.

Konzultant:

Začiatok štúdia: 01.09. 2013

Koniec štúdia: 31.08. 2017

25.6.2015

Obhájená písomná časť dizertačnej práce

✓ Teória a metodika experimentov

✓ Komplexná metrológia

✓ Teória riadenia a inžinierstvo kvality produkcie

✓ Modelovanie a optimalizácia procesov organizácie

✓ Vlastnosti a skúšanie materiálov

11.6.2015

✓ *Skúška z AJ*

2-5.2016

✓ Erasmus – VSB Ostrava

Aktivity:

- ✓ cvičenia z Metrológia v riadení kvality,

  Meranie a meracia technika,

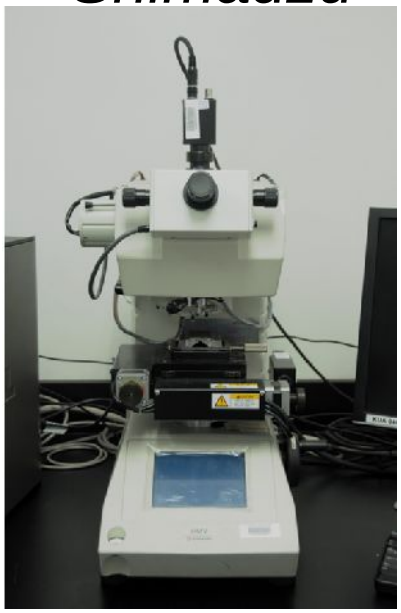
  Informatika,

- ✓ bakalárske projekty,
- ✓ člen pracovnej skupiny pre propagáciu štúdia na HF,
- ✓ organizácia DOD TUKE, DOD HF,
- ✓ spolupráca na projekte VEGA č.1/0173/14.

Mitutoyo

Duramin

Shimadzu



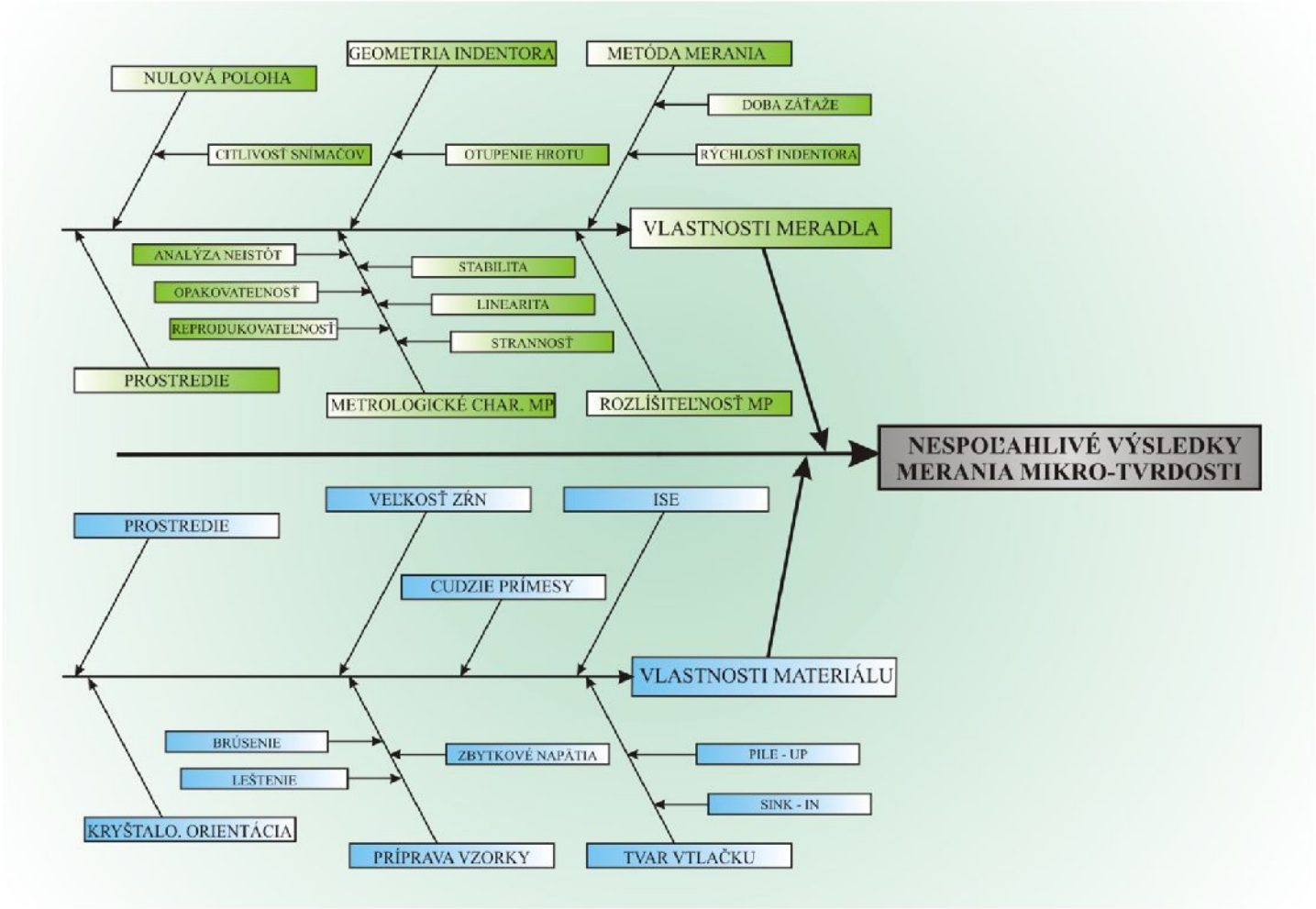
CRM

LECO-LM

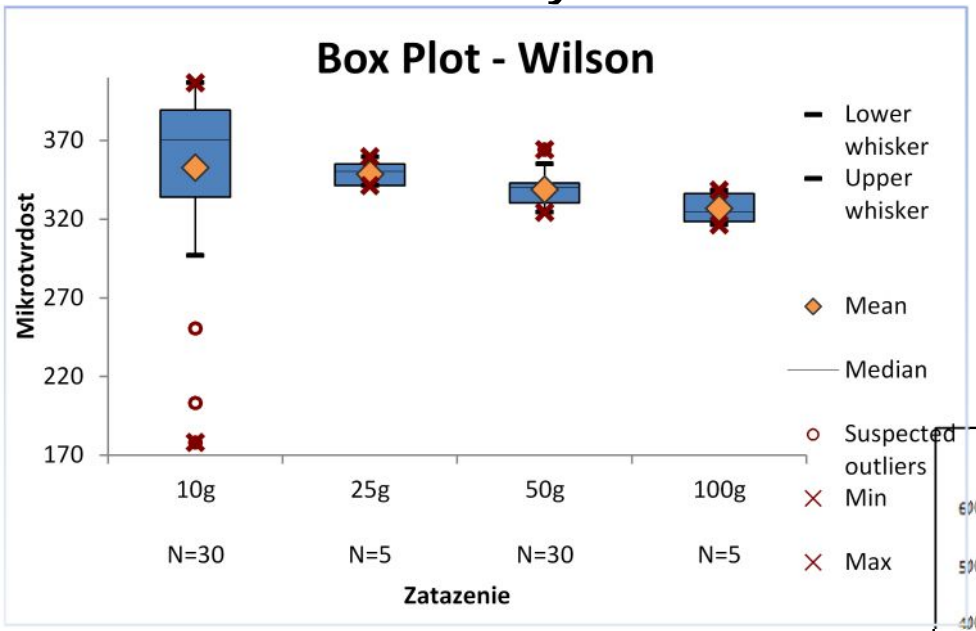
Struers-durascan

Wilson-tukon

Identifikácia faktorov ovplyvňujúcich výsledok merania mikro-tvrdosti

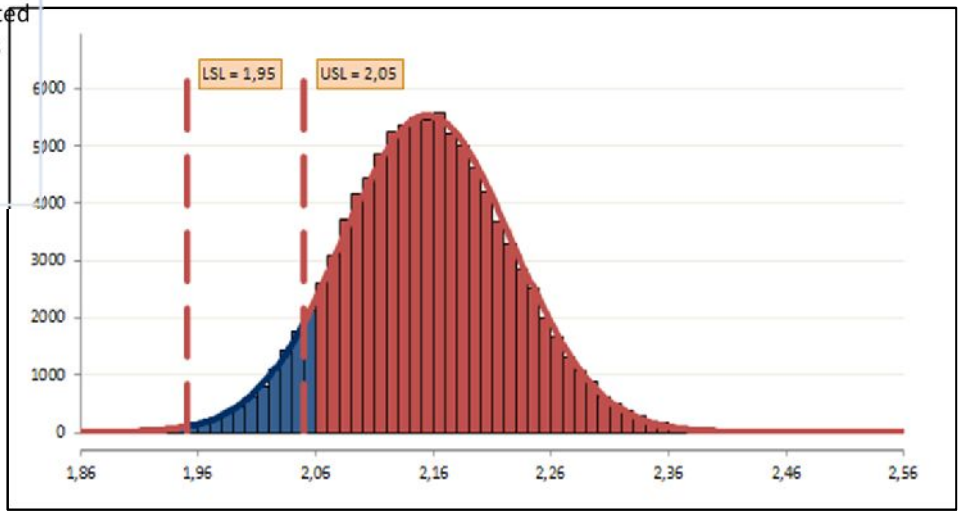


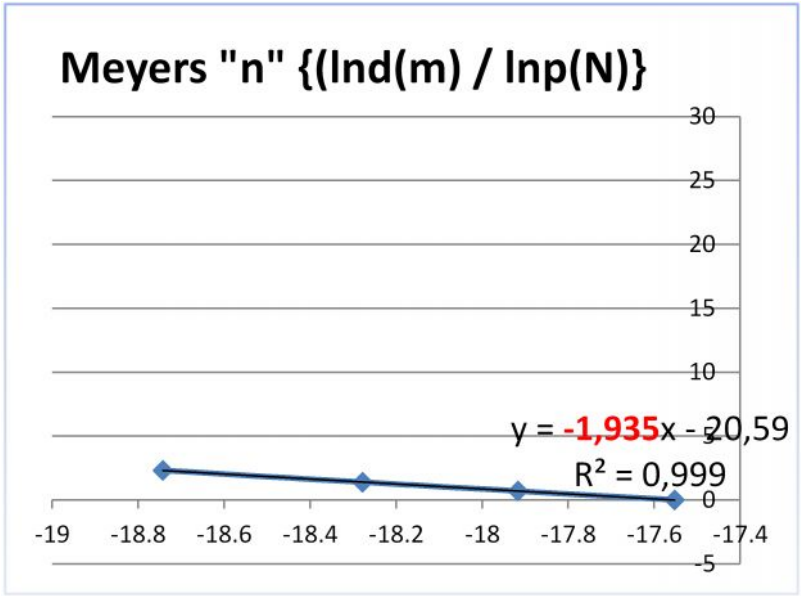
Analýza štatistickej významnosti a hodnotenie vplyvu faktorov na výsledok merania mikro-tvrdosti



Meyerov index „n“ – $P = Ad^n$

Model PSR – $P = a_1 d + a_2 d^2$

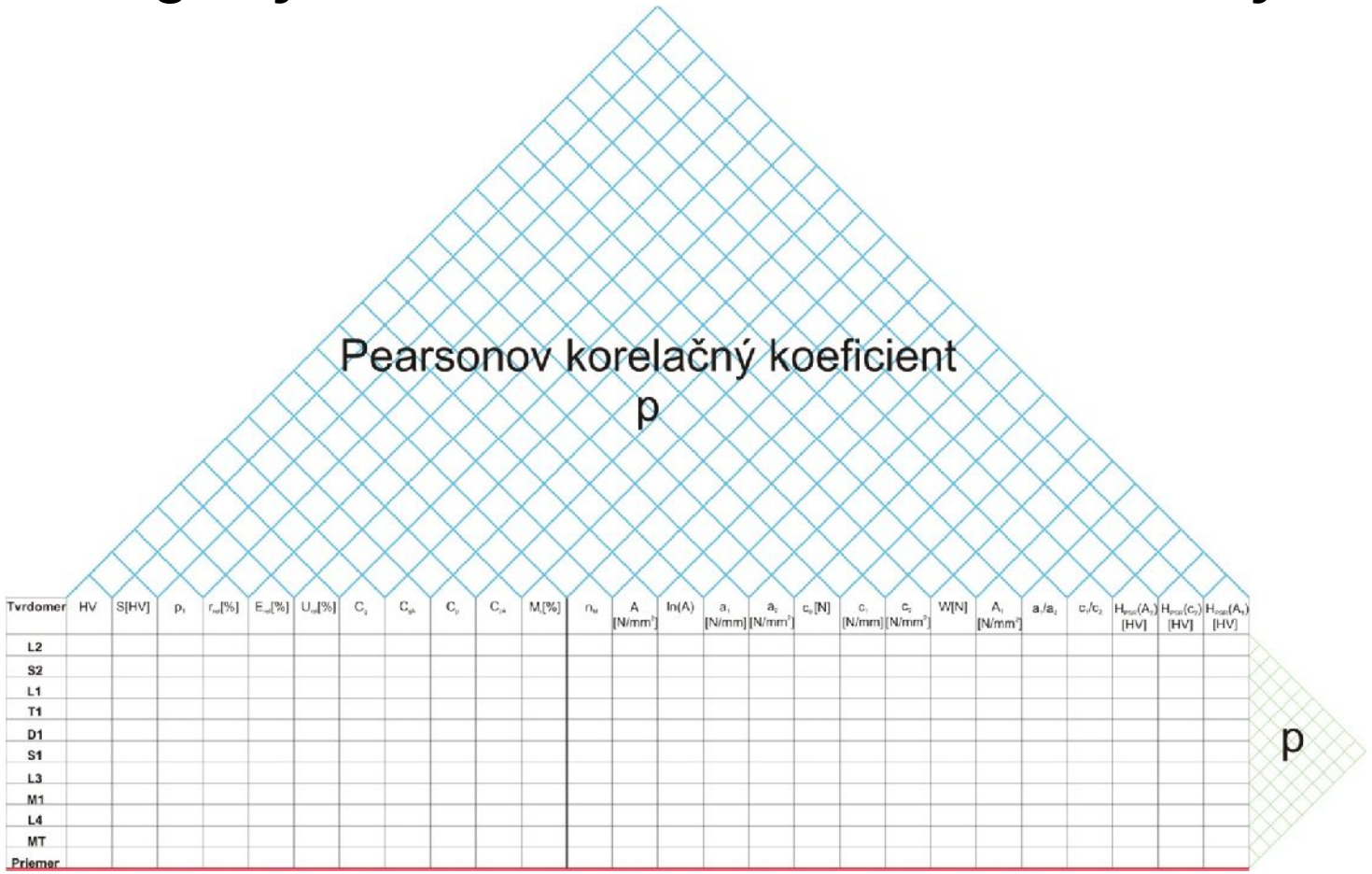




M. model PSR – $P = c_0 + c_1 d + c_2 d^2$

Hays-Kendall – $P = W + A_1 d^2$

Metodika hodnotenia štatistickej významnosti metrologických charakteristík MP a materiálových konštánt



p

Anderson-Darlingov test, Grubbsov test, ANOVA, t-test, Z-score, Kruskal-Wallis

Záver:

- ✓ analyzujeme a hodnotíme tvrdomery z akademickej obce aj z priemyselnej sféry,
- ✓ pri skúšobných zaťaženiach pod 100g (0,98N) je pozorovaný ISE, ktorého veľkosť a typ je závislí na použitom tvrdomery,
- ✓ navrhnutá nová metodika hodnotenia tvrdomerov s využitím ukazovateľov metrologických charakteristík tvrdomera a ukazovateľov materiálových vlastností,

Použitá literatúra:

1. **Directindustry, micro Vickers hardness tester-mitutoyo** [online]. [cit. 2016-09-16]. Dostupné na internete: <http://www.directindustry.com/prod/mitutoyo/product-4906-1480723.html >
2. **MEDET, Exkluzívny český výrobca tvrdomerných doštičiek.** [online]. [cit. 2016-09-16]. Dostupné na internete : http://www.medet.cz/
3. **Prweb, Struers micro hardness testing** [online]. [cit. 2016-09-06]. Dostupné na internete: http://www.prweb.com/releases/Struers/industry/prweb3229954.htm
4. **Shimadzu, micro hardness tester**. [online]. [cit. 2016-09-16]. Dostupné na internete: http://search1.shimadzu.co.jp/search?site=EM0AJRZ6&charset=UTF-8&design=1&query=HMV-2&submit.x=0&submit.y=0
5. **Leco, mikrotvrdomerné systémy**. [online]. [cit. 2016-09-16]. Dostupné na internete: http://cz.leco-europe.com/product/lm-series/
6. **Buehler, Wilson-Tukon Vickers tester.** [online]. [cit. 2016-09-16]. Dostupné na internete: <https://shop.buehler.com/wilson-hardness-testing/products/tukon-1102-knoop-vickers-hardness-tester>

Použitá literatúra:

7. **Analýza stability meracieho systému** / Peter Blaško - 2014. In: Metalurgia Junior 2014 : zborník prednášok z konferencie : 21.-22. máj 2014, Košice. - Košice : TU, 2014 S. 67-71. - ISBN 978-80-553-1707-6 [BLAŠKO, Peter]
8. **The capability and uncertainty of the hardness measurement process** /
   Jozef Petrík ... [et al.] - 2014. In: Zborník príspevkov z 3. konferencie doktorandov : 13.05.- 14.05.2014, Košice. - Košice : TU, 2014 S. 00100-8. - ISBN 978-80-553-1687-1 [PETRÍK, Jozef – MIKLOŠ, Vojtech -PALFY, Pavol - BLAŠKO, Peter]
9. **The conversion coefficient and the quality of micro-hardness test** / Jozef Petrík, Peter Blaško - 2015. In: Annals of the Faculty of Engineering Hunedoara - International Journal of Engineering. Vol. 13, no. 2 (2015), p. 53-56. - ISSN 1584-2665 Spôsob prístupu: http://annals.fih.upt.ro/ANNALS-2015-2.html... [PETRÍK, Jozef - BLAŠKO, Peter]

Použitá literatúra:

10. **Porovnanie kvality ručných mikrotvrdomerov** / Jozef Petrík, Peter Blaško, Jozef Čerňan - 2015. In: Zborník príspevkov 4. Medzinárodnej konferencie doktorandov a mladých vedeckých pracovníkov. - Košice : TU, 2015 S. 00-1-00-8. - ISBN 978-80-553-2136-3 [PETRÍK, Jozef - BLAŠKO, Peter - ČERŇAN, Jozef]
11. **The indentation size effect (ISE) and the speed of the indenter penetration into test piece** / Petrík, J., Palfy, P., Blaško, P., Girmanová, L., Havlík, M. – 2016. In: Manufacturing Technology. Journal for Science, Research and Production, Vol. 16, No. 4 (2016), pp. 771-777, ČR, ISSN 1213-2489

Autor ďakuje za podporu projektom VEGA č.1/0173/14, Slovenskej akadémii vied v KE a spolupracujúcim organizáciám.

TECHNICKÁ UNIVERZITA v KOŠICIACH
HUTNÍCKA FAKULTA
ÚSTAV MATERIÁLOV

Jana Cervová

Korózne procesy v oceľových úložných zariadeniach

Metallurgia Junior 2016
19. – 20.9. 2016, Herľany

Ústav: Ústav materiálov

Oddelenie: Oddelenie materiálového inžinierstva

Študijný odbor: 5.2.26 Materiály

Študijný program: Náuka o materiáloch

Školiteľ: doc. Ing. Mária Hagarová, PhD.

Začiatok štúdia: 01.09. 2013

Koniec štúdia: 31.08. 2017

30.9.2014

✓ Inteligentné materiály

27.1.2016

✓ *Skúška z AJ*

29.1.2016

✓ *Dizertačné praktikum*

21.7.2015

Obhájená písomná časť dizertačnej práce

✓ Fázové premeny v tuhých látkach

✓ Degradácia materiálových povrchov

✓ Fyzika povrchov

✓ Fyzika tuhých látok

Aktivity:

✓ cvičenia:

2013 / 2014 ZS: Materiály, korózia a protikorózne ochrana v energetike,

2013 / 2014 LS: Korózia a ochrana materiálov,

2014 / 2015 ZS: Úvod do materiálového inžinierstva,

2015 / 2016 ZS: Materiály pre energetiku

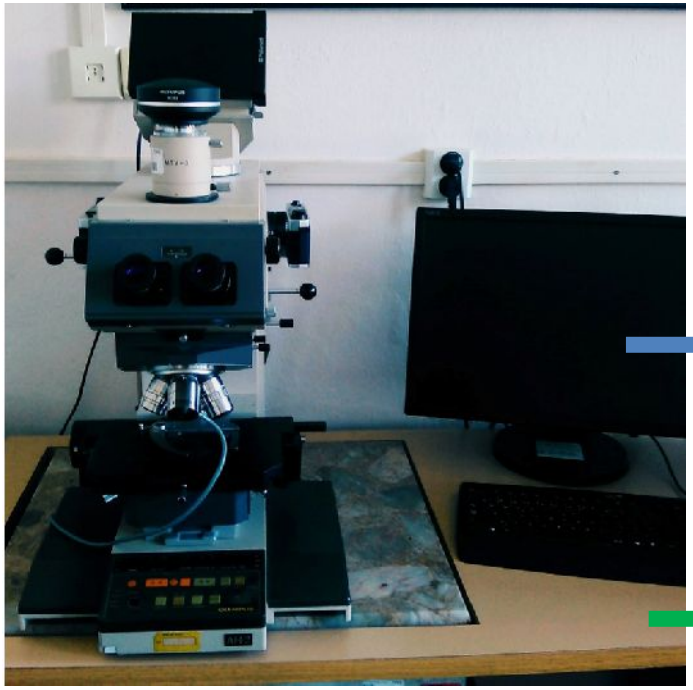
2015 / 2016 LS: Štruktúra a vlastnosti materiálov

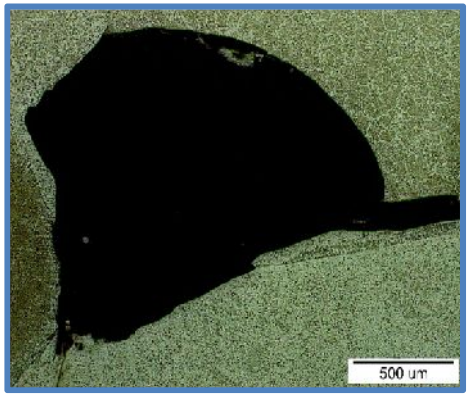
✓ člen pracovnej skupiny pre propagáciu štúdia na HF,

✓ organizácia DOD TUKE a DOD HF

✓ spolupráca na projektoch VEGA č.1/0549/14 a VEGA č. 2/0061/14.

zvarový kov
TOO1
TOO2
5.00 mm




500 um

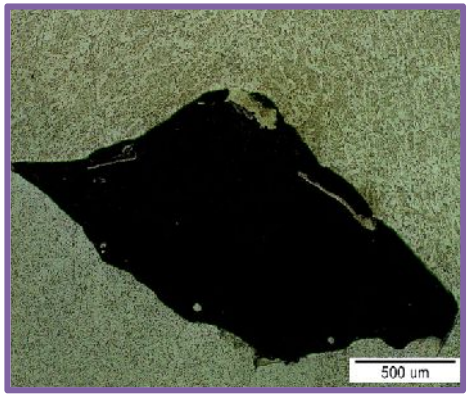

500 um

Schéma zariadenia na meranie lineárnej polarizácie:
1 – kalomelová referenčná elektróda,
2 – oceľová vzorka,
3 – platinová elektróda.

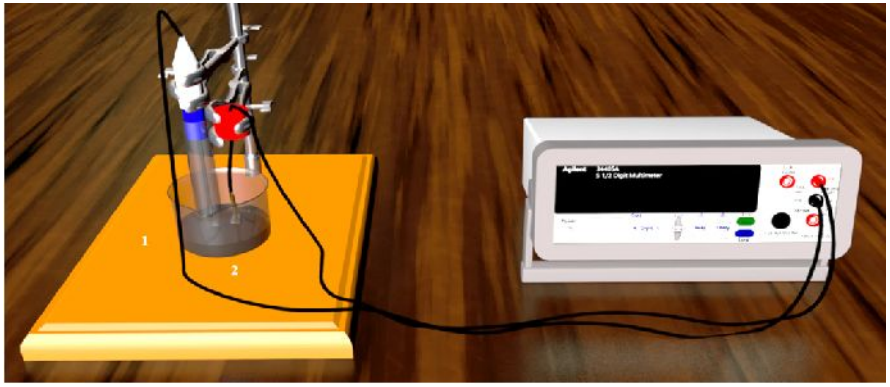
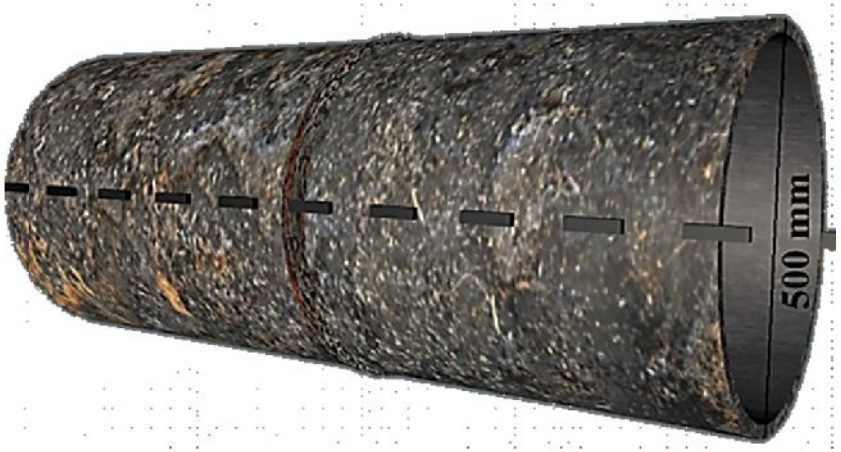
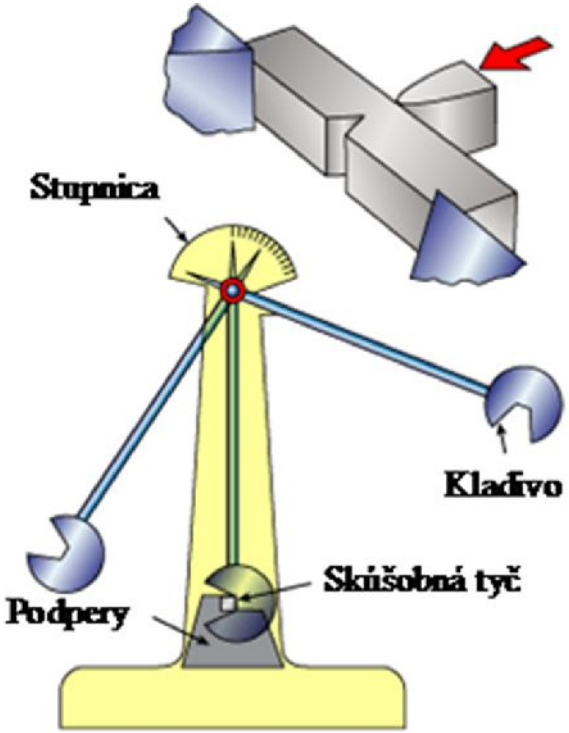
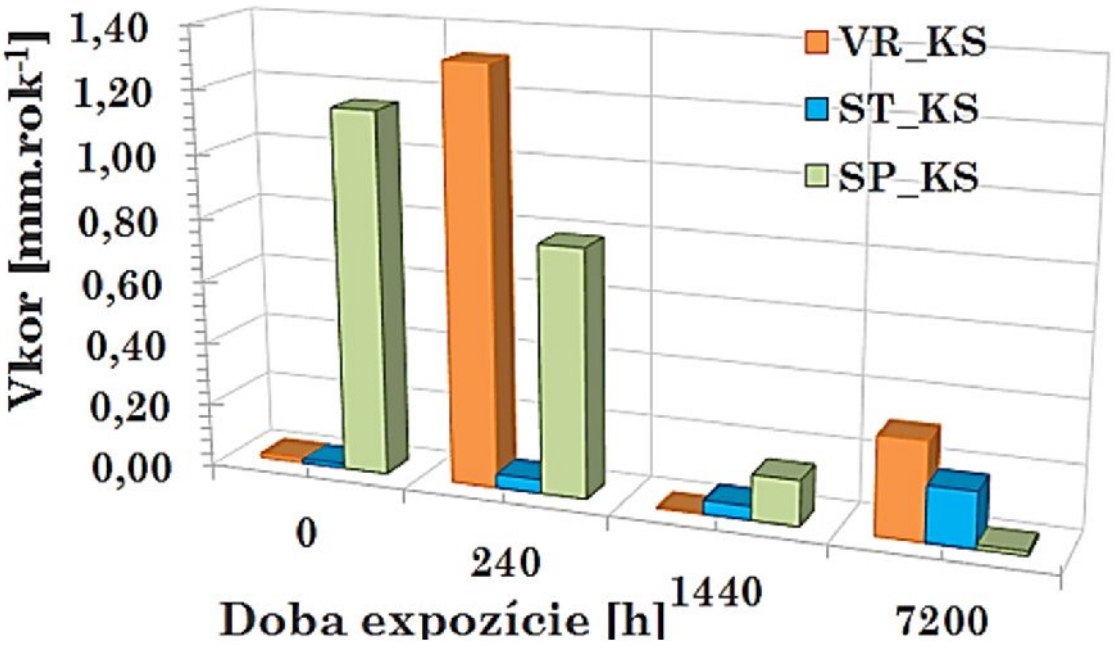


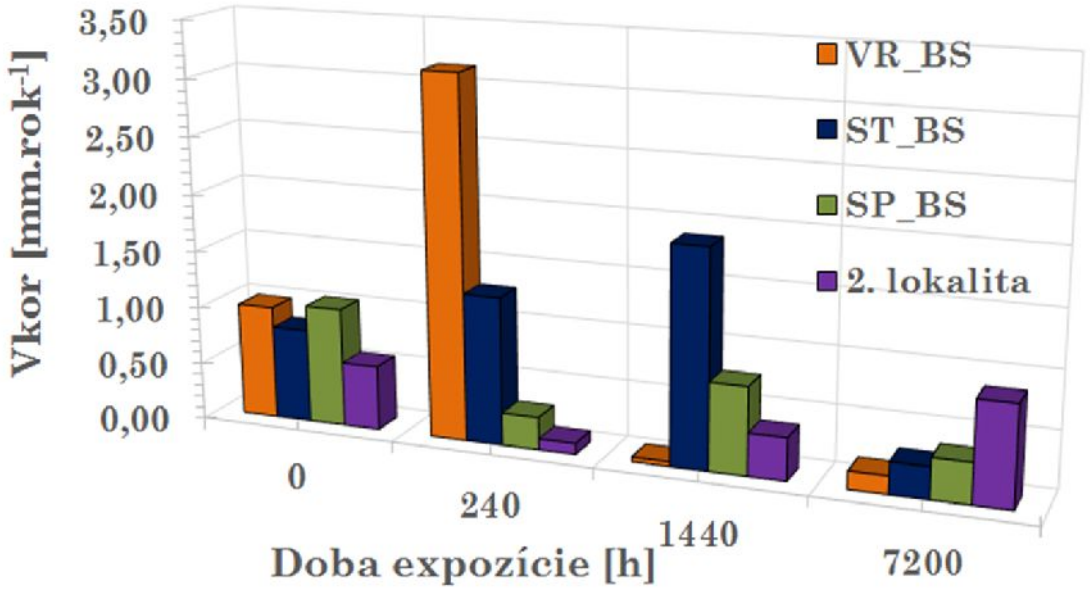
Schéma zariadenia na meranie E_{SCE}:
1 – referenčná elektróda,
2 – oceľová vzorka



INSTRON 8511




Vkor [mm.rok-1]
1,40
1,20
1,00
0,80
0,60
0,40
0,20
0,00
VR_KS
ST_KS
SP_KS
0
240
1440
7200
Doba expozície [h]


Vkor [mm.rok-1]
3,50
3,00
2,50
2,00
1,50
1,00
0,50
0,00
VR_BS
ST_BS
SP_BS
2. lokalita
0
240
1440
7200
Doba expozície [h]

Záver:

- ✓ najnižšia V_{kor} [mm.rok^{-1}] oceľových vzoriek bola zistená vo SP_KS a VR_BS z lokality 1,
- ✓ najvyššia V_{kor} bola zaznamenaná vo VR_KS lokality 1 a BS z lokalaity 2,
- ✓ bola analyzovaná rozdielnosť štruktúr,
- ✓ *prechodové teploty materiálu z troch rôznych oblasti boli T_T = +20 °C, T_T = -2 °C T_T = -8,5°C.*

Použitá literatúra:

1. OSSAI, Ch.I.: ISRN Corrosion International Scholarly Research Network, 2012, ID570143, pp. 1-10
2. OBUKA, - NNAEMEKA, S.P. et al.: International Journal of Scientific & Technology Research 2012, 1, 4, pp. 156-162
3. KEERA, S.T. et al.: Energy Sources A: Recovery Utilization and Environment Effects, 2012, 34, 1371 -1383
4. NEŠIC, S. et al.: Corrosion, 2005, 05556, pp. 1-35
5. CAI, J. et al.: Chemical Engineering Science, 2012, 73, pp. 334-344
6. XIAO, Y. – NEŠIC, S.A.: Corrosion, 2005, 05057
7. BERNASOVNSKÝ, P.: Slovgas, 2011, 4, s. 21-24.
8. BEAVERS, J.A. – NEIL, G.T.: ASM Handbook, Corrosion: Environments and Industries, 2006, 13C, pp. 1015-1025

9. CERVOVA, J. – HAGAROVÁ, M.: Metalurgia Junior 2014, Košice, 21-22 Máj, s. 123-126
10. SONG. F.M.: Corrosion Science, 2009, 51, pp. 2657–2674
11. CICEK, V.: Canada, John Wiley Publishing, 1 th edition, 2013, p. 341, ISBN 978-1-118-29040-8.
12. CALIN, C.: Slovgas, 2007, 4, s.9-12
13. RIHAN, O.R.: Materials Research, 2013, 16, pp. 227-236
14. DONG R.F. – SUN L.G. – LIU Z. et. all: Journal of iron and steel research, international, 2008, 15, 2, pp. 71-75.
15. EN ISO 3183-M:2012 Naftový a plynárenský priemysel. Oceľové rúry na potrubné dopravné systémy

Autor ďakuje za podporu projektom VEGA

č.1/0549/14 a č. 2/0061/14

TECHNICKÁ UNIVERZITA v KOŠICIACH
HUTNÍCKA FAKULTA
ÚSTAV MATERIÁLOV

Ing. Khaled Ehmaidat

Vplyv intenzívnej plastickej deformácie na mechanizmus porušenia zliatiny AlSi7Mg$_{0,3}$

(Diplomová práca)

Metallurgia Junior 2016
19. – 20.9. 2016, Herľany

Ústav: Ústav materiálov

Oddelenie: Oddelenie materiálového inžinierstva

Študijný odbor: 5.2.26 Materiály

Študijný program: Náuka o materiáloch

Školiteľ diplomovej práce: Ing. Miloš Matvija, PhD.

Školiteľ dizertačnej práce: doc. Ing. Oksana Velgosová, PhD.

Začiatok štúdia: 01.09. 2016

Názov dizertačnej práce: Vplyv modifikácie spevňujúcej fázy na vlastnosti a štruktúru Al MMC

Koniec štúdia: 31.08. 2020

August 2018

Písomná časť dizertačnej práce

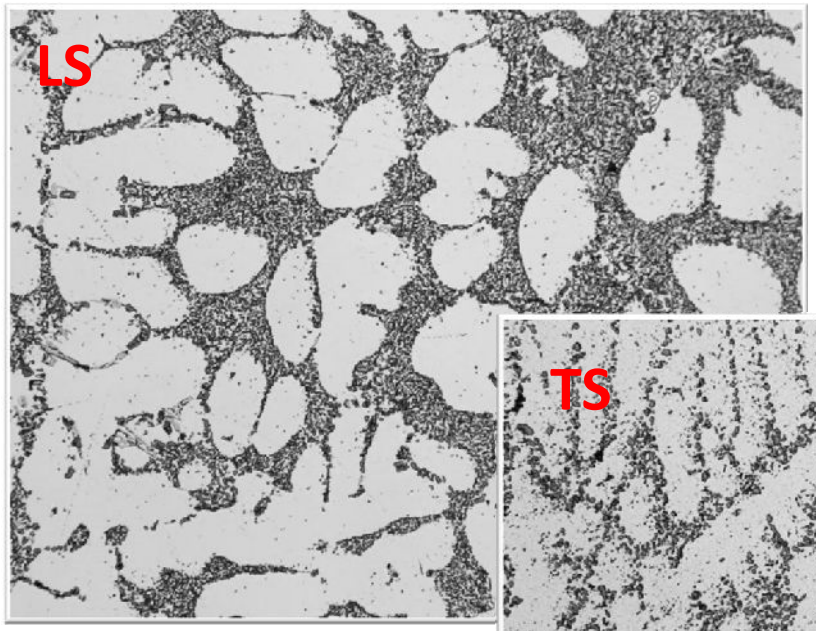
- ✓ Fyzika tuhých látok
- ✓ Fázová a štruktúrna analýza materiálov
- ✓ Vlastnosti a štruktúra nekovových materiálov a kompozitov

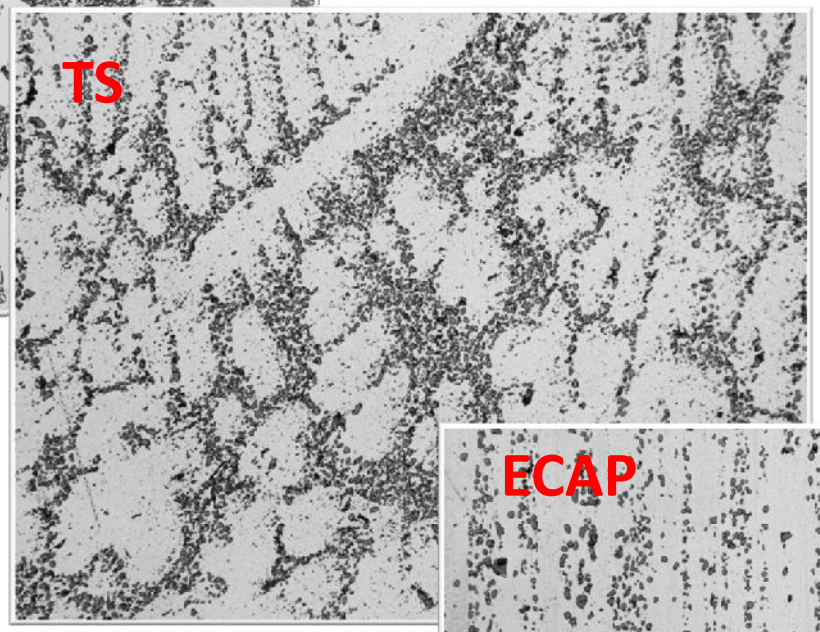
Jún 2017

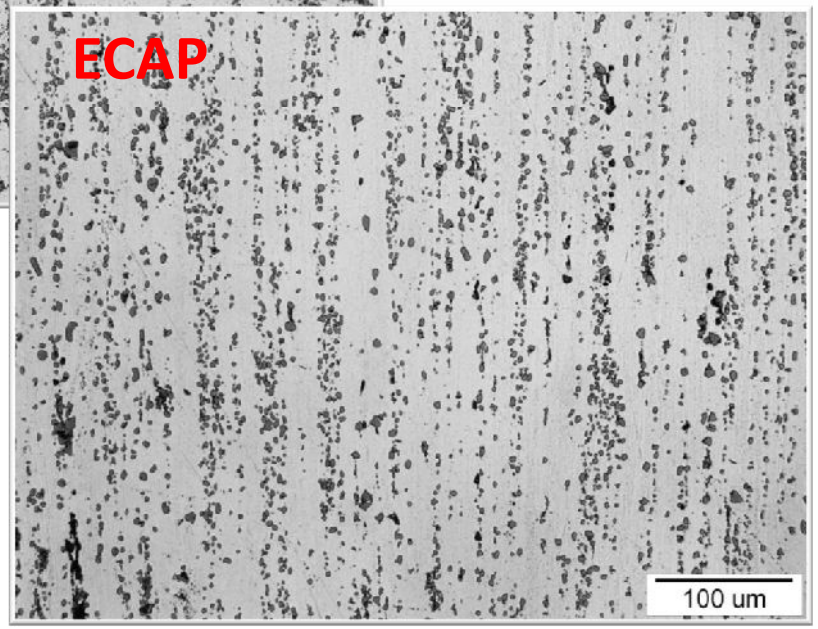
- ✓ *Skúška z AJ*

Aktivity:

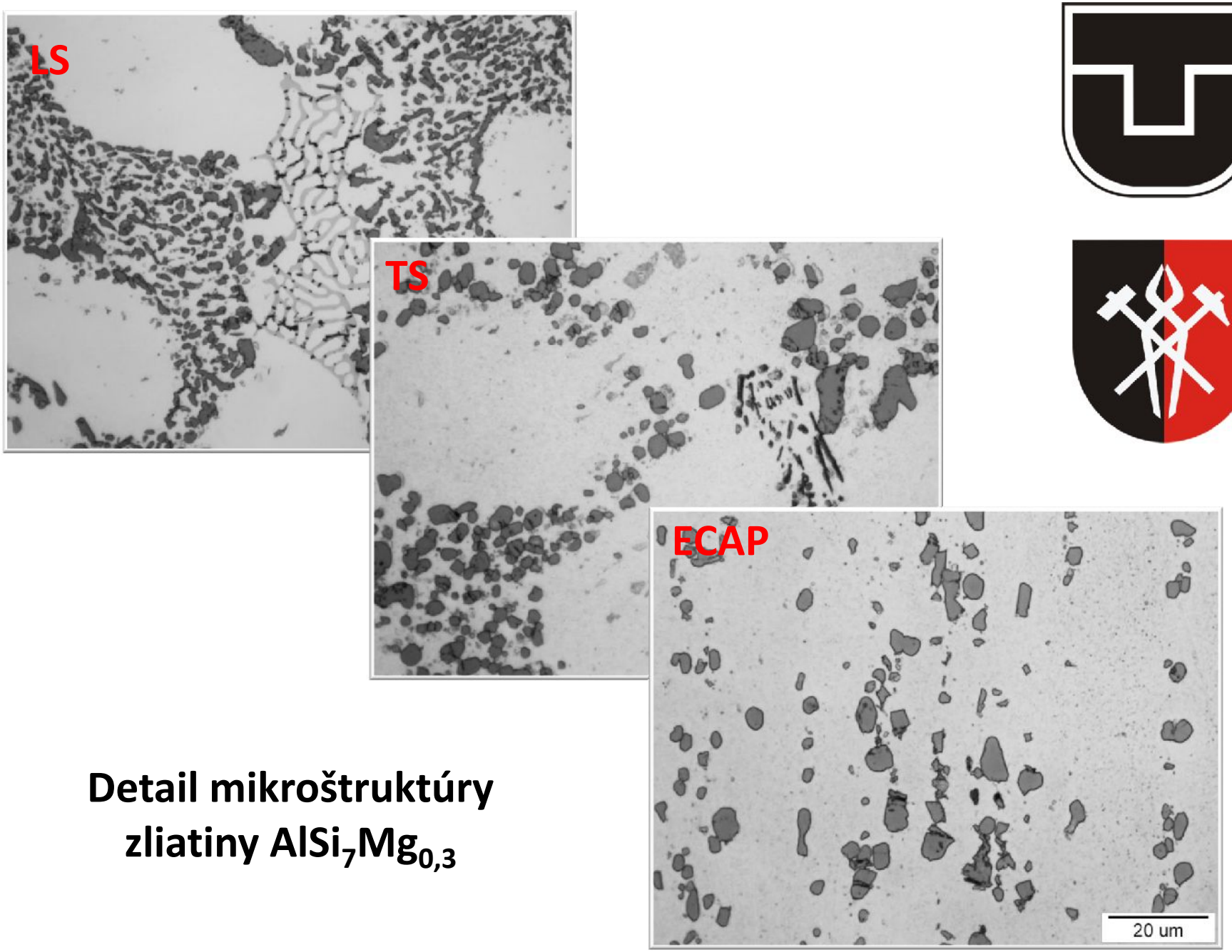
- ✓ cvičenia z predmetu Štruktúrne inžinierstvo oceľových plechov
- ✓ cvičenia z predmetu Nanomateriály





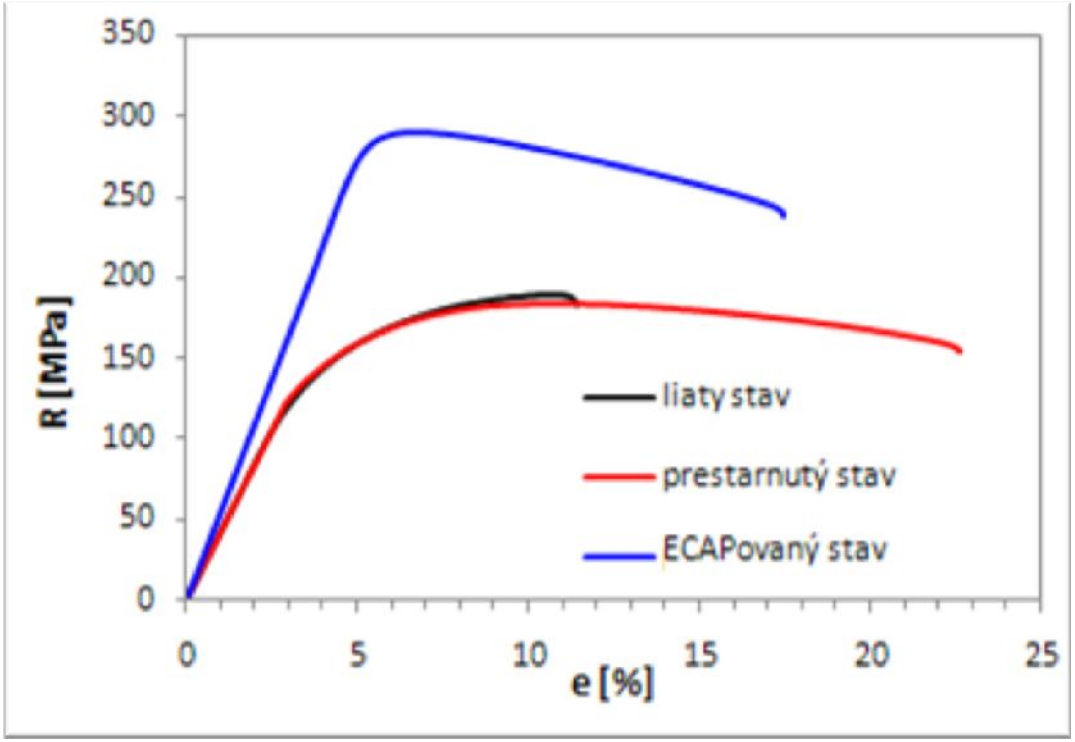


Mikroštruktúra zliatiny $AlSi_7Mg_{0,3}$

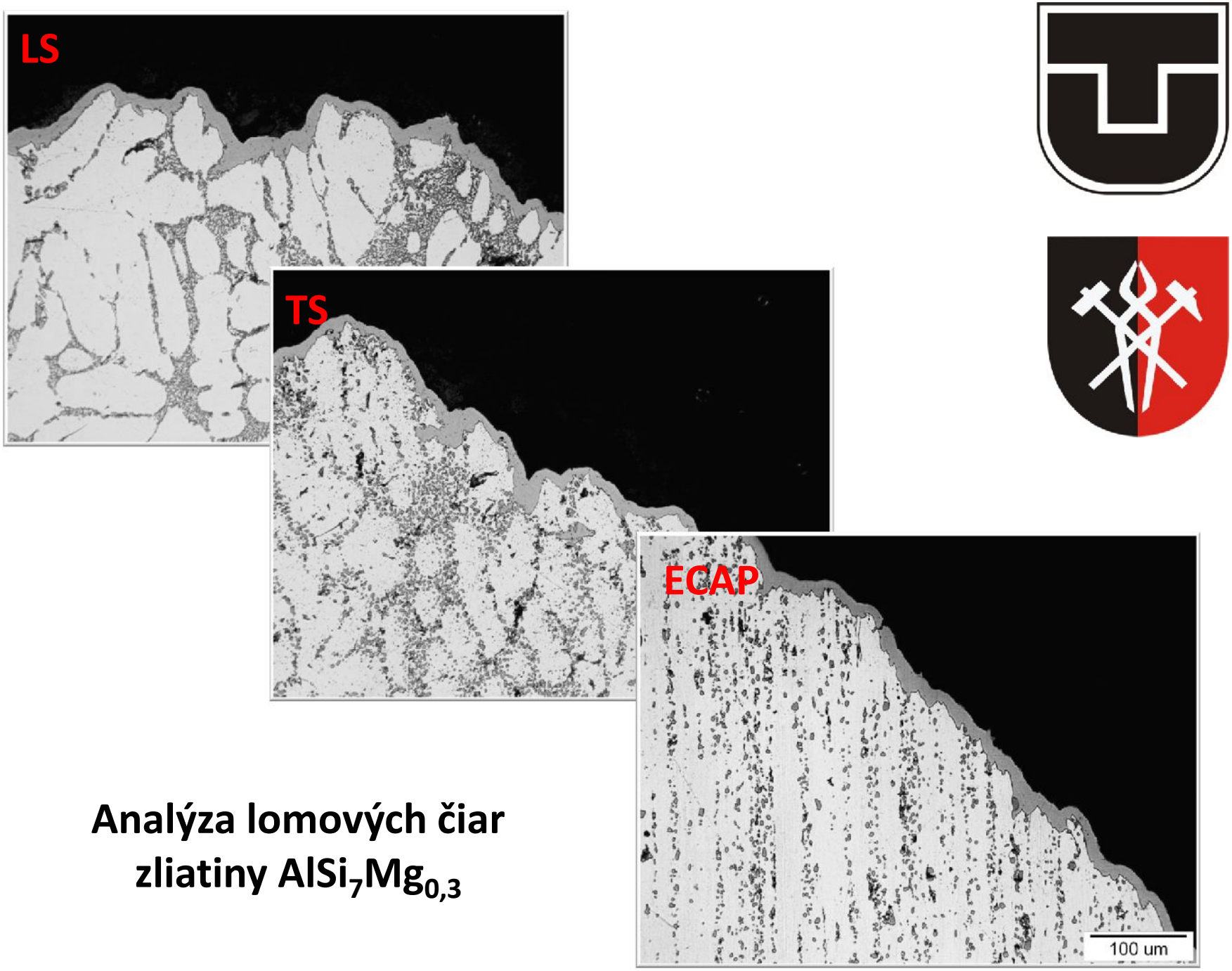


Detail mikroštruktúry zliatiny $AlSi_7Mg_{0,3}$

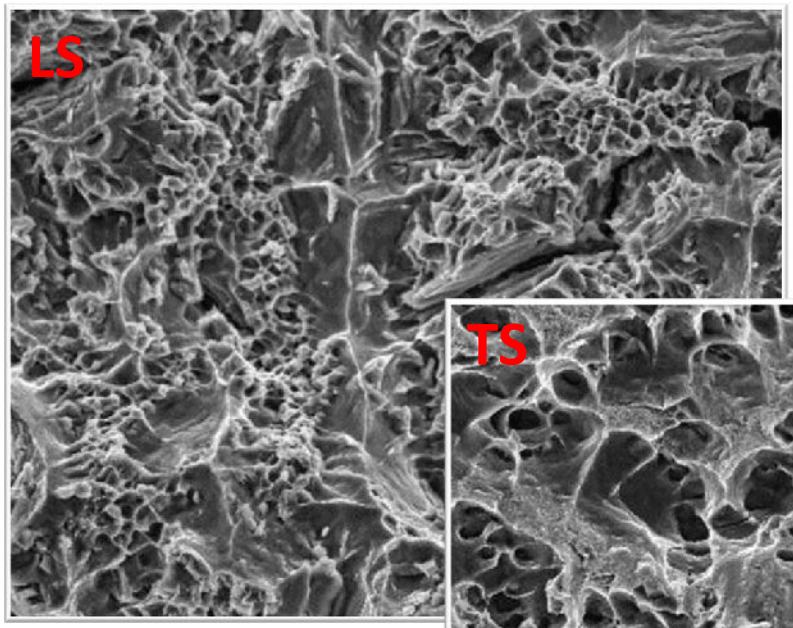
Mechanické vlastnosti

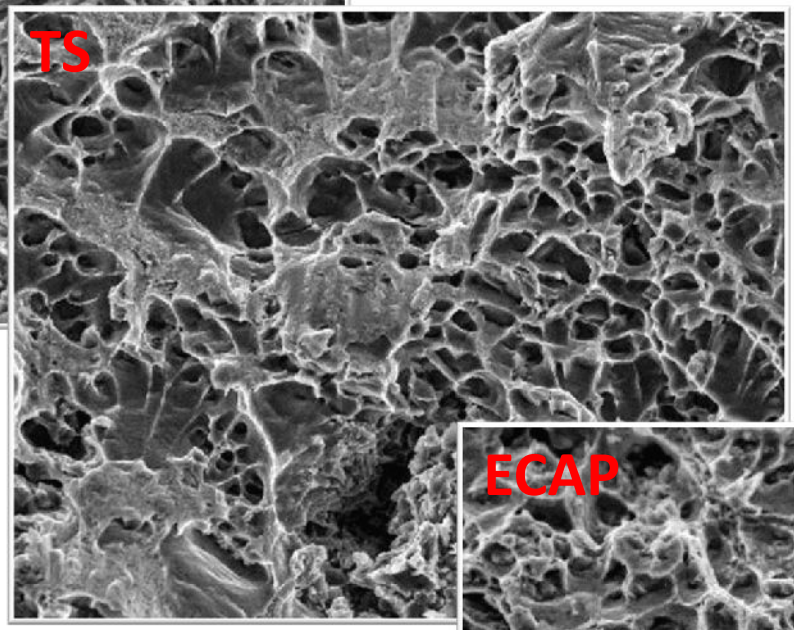


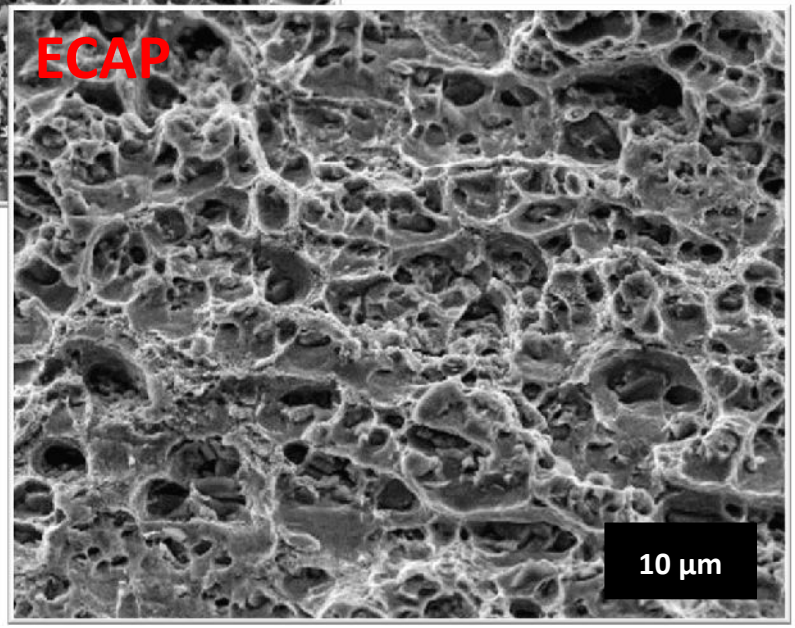
Stav zliatiny	$Rp_{0,2}$ [MPa]	Rm [MPa]	A [%]	Z [%]
Liaty stav	126	189	7,1	16,2
Prestarnutý stav	132	183	18,9	37,4
ECAPovaný stav	281	291	13,2	23,0



Analýza lomových čiar zliatiny $AlSi_7Mg_{0,3}$







Analýza lomových plôch zliatiny $AlSi_7Mg_{0,3}$

Záver:

✓ **mikroštruktúra zliatiny:**

liaty stav – dendrity tuhého roztoku, eutektikum a intermetalické fázy

prestarnutý stav – sféroidizácia a zhrubnutie častíc eutektického Si a čiastočné rozpustenie častíc intermetalík

ECAPovaný stav – homogenizácia dendrtitickej štruktúry

✓ **mechanické vlastnosti zliatiny:**

liaty stav – pomerne nízka plasticita

prestarnutý stav – výrazné zvýšenie plasticity

ECAPovaný stav – výrazný nárast pevnosti s miernym poklesom plasticity

Záver:

- ✓ **mechanizmus porušovania zliatiny:**

liaty a prestarnutý stav – iniciácia a šírenie lomov na rozhraní častíc eutektického Si a intermetalík a dendritov tuhého roztoku;

krehké porušenie na časticiach eutektického Si a intermetalík a tvárne porušenie v oblastiach tuhého roztoku, v prestarnutom stave s jamkovou morfológiou na časticiach precipitátov

ECAPovaný stav – šírenie lomu čiastočne pozdĺž riadkovitého usporiadania častíc eutektického Si v tuhom roztoku a čiastočne tuhým roztokom a časticami eutektika a intermetalík, transkryštalicky tvárne porušenie s viditeľnými stupňami

Použitá literatúra:

[1] PEZDA, J: Effect of modification with strontium on machinability of AK9 silumin. In: Archives of Foundry Engineering. Vol. 8, is. 1 (2008), pp. 273-276. ISSN 1897-3310.

[2] MATVIJA, M: Vplyv technológie ECAP na štruktúry a vlastnosti zlatin Al-SI: dizertačná práca. Košice: Technická univerzita v Košiciach, 2013.

[3] DRAPALA, J. Vybrané binárne diagramy hliník - prímes. In: Michna, Š. a kol. Encyklopedie hliníka. Prešov : Adin, 2005, s. 162-169.

[4] BARBIN, N.M., a iní: Alloying and modification of molten silumin in salt melt. In: Journal of Physics: Conference Series. s.l. : (2008), pp. 98.

[5] LEFNER, J: Hodnocení mechanických a strukturních vlastností nového bloku: Diplomová práce v oboru: Strojírenská technologie: Brno : VUT-FSI, Ústav strojírenské technologie, 2009.

[6] PTÁČEK, L: Nauka o materiálu II. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2002. ISBN 80-7204-248-3.

[7] PEZDA, J: Effect of modification with strontium on machinability of AK9 silumin. In: Archives of Foundry Engineering. Vol. 8, is. 1 (2008), pp. 273-276. ISSN 1897-3310.

[8] GUTIERREZ - URRUTIA, M. A., MUNOZ-MORRIS, D. G. a MORRIS: Acta Materialia. Vol. 4, pp. 1319-1330.

[9] NAFISI, S., GHOMASHCHI, R. a VALI, H: Eutectic nucleation in hypoeutectic Al-Si alloys. In: Material charakterization. 2008. S. 59.

[10] PEZDA, J: Heat treatment of the EN AC-AlSi9Cu3(Fe) alloy. In: Archives of foundry engineering. 10, 2010, Vol. 2, s. 99-102.

[11] ARDEL, A.J: Precipitation Hardening. Metallurgical Transactions A: 1985, Vol. 16A, s. 2132-65.

[12] KUMAI, S: Hardness Characteristics in Aged Particulate. In: Scripta Metallurgica et Materialia. 27, 1992, s. 107-110.

Ďakujem za pozornosť

TECHNICKÁ UNIVERZITA v KOŠICIACH
HUTNÍCKA FAKULTA
ÚSTAV MATERIÁLOV

Ing. Alica Fedoriková

Vplyv termo-plastických procesov na štruktúru a vlastnosti vybraných kovových materiálov

Metallurgia Junior 2016
19. – 20.9. 2016, Herľany

Ústav: Ústav materiálov

Oddelenie: Oddelenie plastických deformácií a simulácií procesov

Študijný odbor: 5.2.26 Materiály

Študijný program: Plastické deformácie

Školiteľ: doc. Ing. Róbert Bidulský, PhD.

Konzultant: prof. Ing. Tibor Kvačkaj, CSc.

Začiatok štúdia: 01.09. 2015

Koniec štúdia: 31.08. 2019

Absolvované predmety:

- ✓ *Teória tvárnenia*
- ✓ *Teória plánovania experimentu*
- ✓ *Skúška z AJ*

03-05/2016

- ✓ *Erasmus+ : Karlsruhe Institute of Technology, Institute for Technical Physics*

Publikácie

- ✓ 2x Scopus

Konferencie:

- ✓ *16th Czech and Slovak Conference on Magnetism*
  June 13th-17th 2016, Košice, Slovakia – poster section

- ✓ *11th Polish-Japanese Joint Seminar on Micro and Nano Analysis*
  11-14 September 2016, Gniew, Poland – oral lecture

Aktivity:

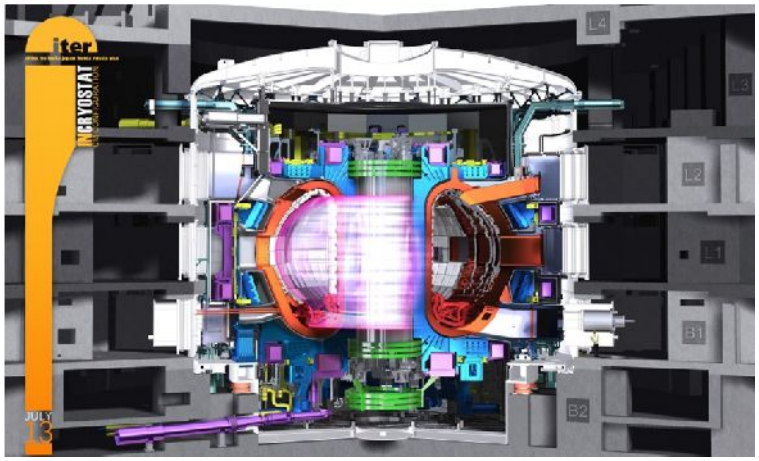
- ✓ *Cvičenia z predmetu Tvárnenie materiálov*
- ✓ *Člen Akademického senátu HF*
- ✓ *Organizácia Šachťáku, DOD HF*

procesov na štruktúru a vlastnosti vybraných kovových materiálov

- Vybrané materiály: **stainless steel 316LN, 304, 304L**
- Materiály použité vo fúznom reaktore ITER (Francúzsko)
- Vyrobené v spoločnosti Comptes FHT, a.s., Dobřany, Plzeň
- **316LN: austenitická Cr-Ni-Mo oceľ + obohatená o N**

Grade	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	P	S	V	Ti	Nb	N
316 LN	0,06	0,5	1,5	**18,76**	**1,87**	**13,73**	0,007	0,003	0,02	0,004	0,02	**0,13**

- **Hodnotenie vplyvu deformácie a termodynamických podmienok (teplota valcovania, žíhacia teplota + doba žíhania) na výslednú štruktúru (veľkosť zrna, precipitáty,..) a na mechanické vlastnosti nerezových ocelí**



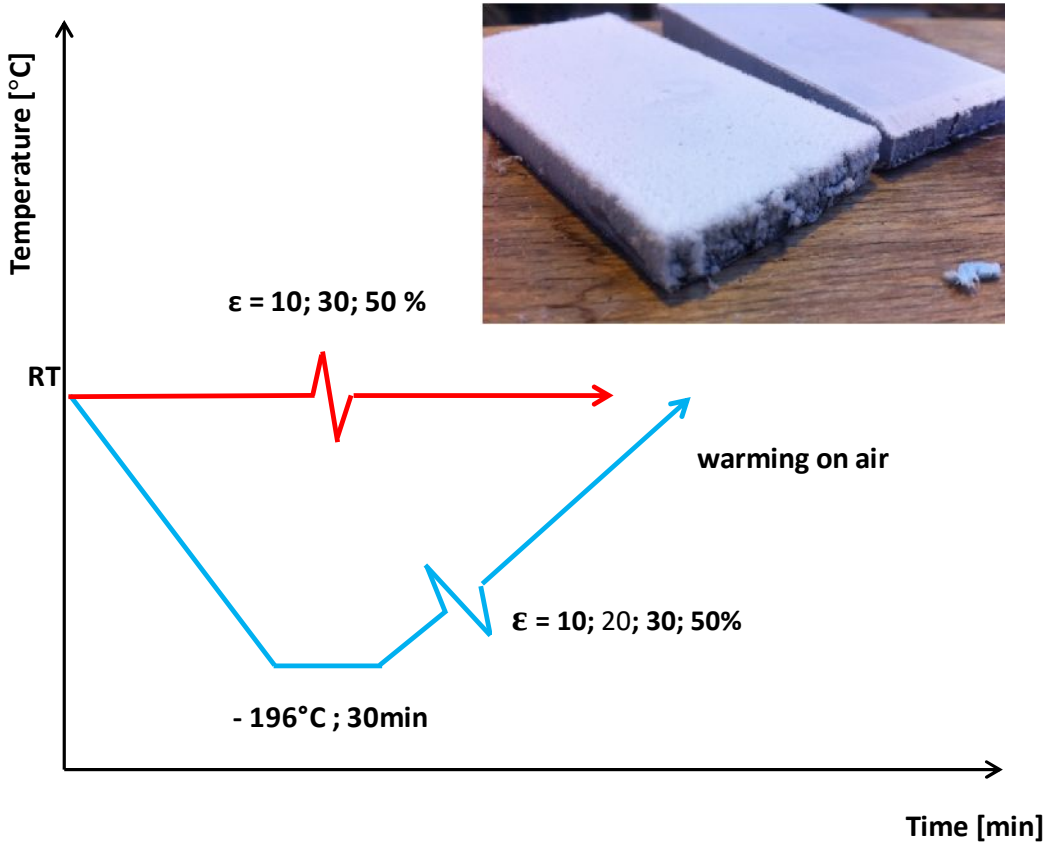
Použité metodiky:

- Valcovanie ocele 316LN pri dvoch teplotách – teplota okolia RT a kryogénna teplota CT (tekutý N_2) - deformácie ε = <10; 20; 30; 50> [%]
- Statická skúška v ťahu pri troch teplotách – T = <4,2; 77; 300> [K]
- OM – určenie veľkosti austenitického zrna pred a po valcovaní
- REM materiálu po valcovaní a po statickej skúške v ťahu

Ďalšie kroky:

- Navrhnutie žíhacieho režimu pre zlepšenie plastických vlastností
- Navrhnutie experimentálneho plánu pre materiály 304 a 304L

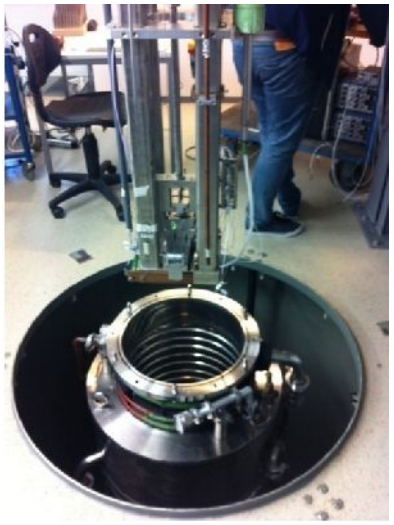
Experimentálne valcovanie, CT

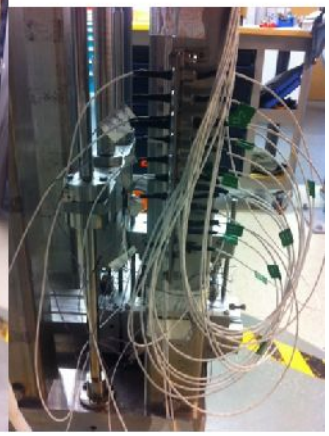


Valcovanie – TUKE + Comptes FHT,a.s.
Mechanické vlastnosti + SEM analýzy – Karlsruhe Institute of Technology, Institute for Technical Physics (KIT-ITEP)

KIT - ITEP

Cryogenic Materialtests Karlsruhe
CryoMaK





Použitá literatúra:

[1] J.W. Kim, T.S. Byun: Journal of Nuclear Materials, Vol. 396, 2010, p.1-9

[2] Y.T. Zhu, X.Z. Liao, X.L. Wu: Progress in Material Science, Vol. 57, 2012, p.1-62

[3] S. Wang, K. Yang, Y. Shan, L. Li: Materials Science and Engineering A, Vol. 490, 2008, p. 95-104

[4] J.W. Kim, T.S. Byun: Journal of Nuclear Materials, Vol. 396, 2010, p.10-19

[5] A.F. Padilha, P.R.Rios: ISIJ International, Vol.42, 2002, No. 4, p. 325-337

[6] R.H. Zhang, Z.H. Wang, Z.P. Shi, B.Wang, W.T. Fu: Strength of Materials, Vol. 47, 2015, No. 1, p. 94-99, DOI:10.1007/s11223-015-9633-3

[7] Y.Guo, E-H. Han, J.Wang: Journal of Material Science & Technology, Vol. 31, 2015, p. 403-412

[8] T.S. Byun, N. Hashimoto, K. Farrell: Acta Materialia, Vol. 52, 2004, p. 3889-3899

[9] R.L. Plaut, C. Herrera, D.M. Escriba, P.R.Rios, A.F.Padliha: Materials Research, Vol. 10, 2007, No.4, p. 453-460

[10] B. Roy, P.Kumar, J.Das: Materials Science & Engineering A, Vol. 631, 2015, p. 241-247

[11] M. Shimada: Fusion Enfineering and Design, Vol. 20, 1993, p. 437-443

[12] K.Han, Y.Xin, R.Walsh, S.Downey II, P.N.Kalu: Materials Science & Engineering A, Vol. 516, 2009, p.169-179

[13] T.S.Byun: Acta Materialia, Vol. 51, 2003, p. 3063-3071

[14] T. Kruml, J. Polak, S. Degallaix: : Materials Science & Engineering A, Vol. 293, 2000, p. 275-280

Autor ďakuje za podporu projektu VEGA 1/0325/14.

TECHNICKÁ UNIVERZITA v KOŠICIACH
HUTNÍCKA FAKULTA
ÚSTAV MATERIÁLOV

Anna Lišková

Degradácia zvarov vybraných automobilových plechov

Metallurgia Junior 2016
19. – 20.9. 2016, Herľany

Ústav: Ústav materiálov

Oddelenie: Oddelenie materiálového inžinierstva

Študijný odbor: 5.2.26 Materiály

Študijný program: Náuka o materiáloch

Školiteľ: doc. Ing. Mária Mihaliková, PhD.

Začiatok štúdia: 01.09. 2014

Koniec štúdia: 31.08. 2018

12.7.2016

Obhájená písomná časť dizertačnej práce

✓ Fyzika tuhých látok

✓ Moderné materiálové technológie

✓ Medzné stavy a predikcia životnosti

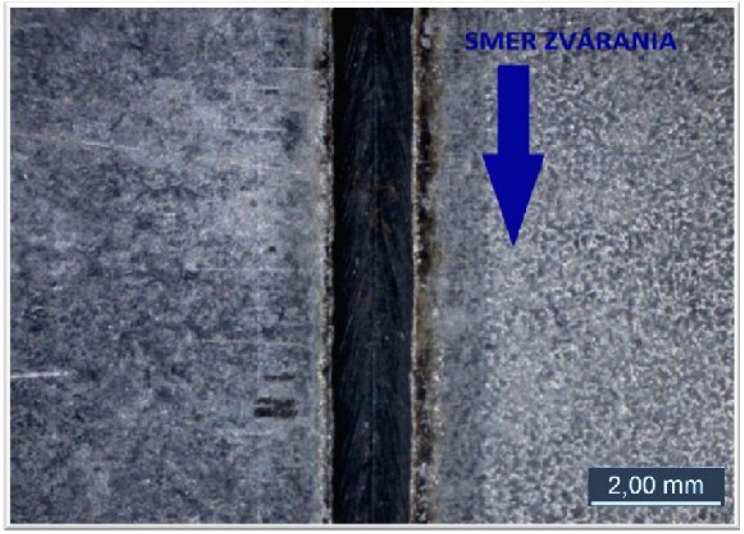
2.6.20165

✓ *Skúška z AJ*

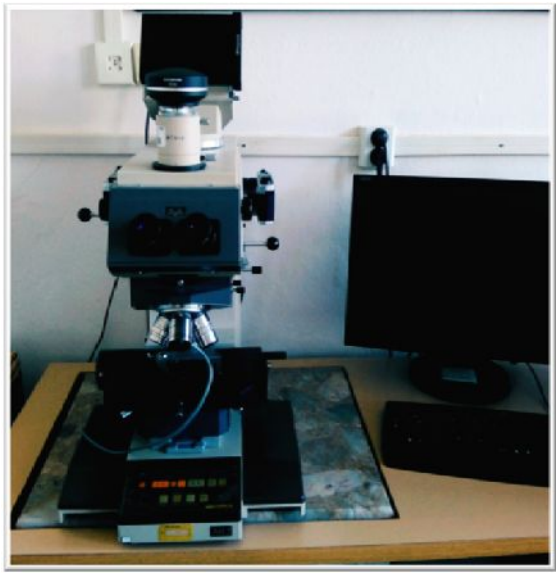
Aktivity:

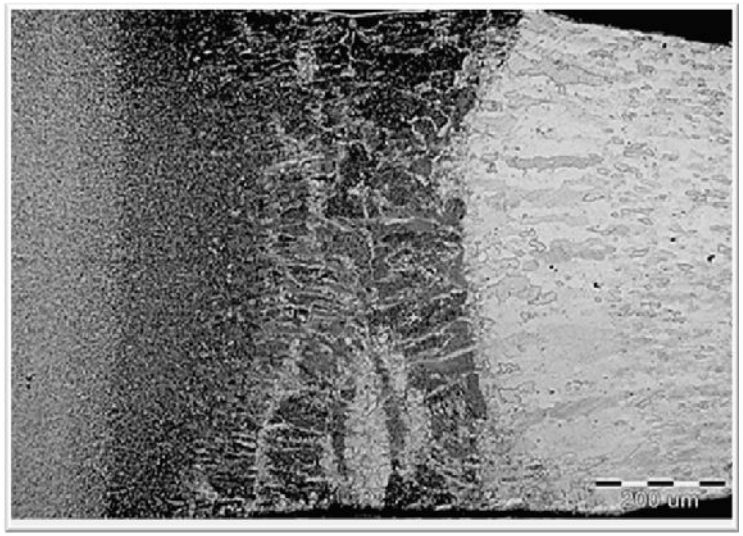
- ✓ cvičenia z Úvod do materiálového inžinierstva,
- ✓ cvičenia z Štruktúra a vlastnosti materiálov
- ✓ konzultantka diplomových prác,
- ✓ člen pracovnej skupiny pre propagáciu štúdia na HF,
- ✓ organizácia DOD TUKE, DOD HF, Family

  Safety Day, Detskej univerzity, Noci výskumníkov
- ✓ spolupráca na projekte VEGA 1/0549/14

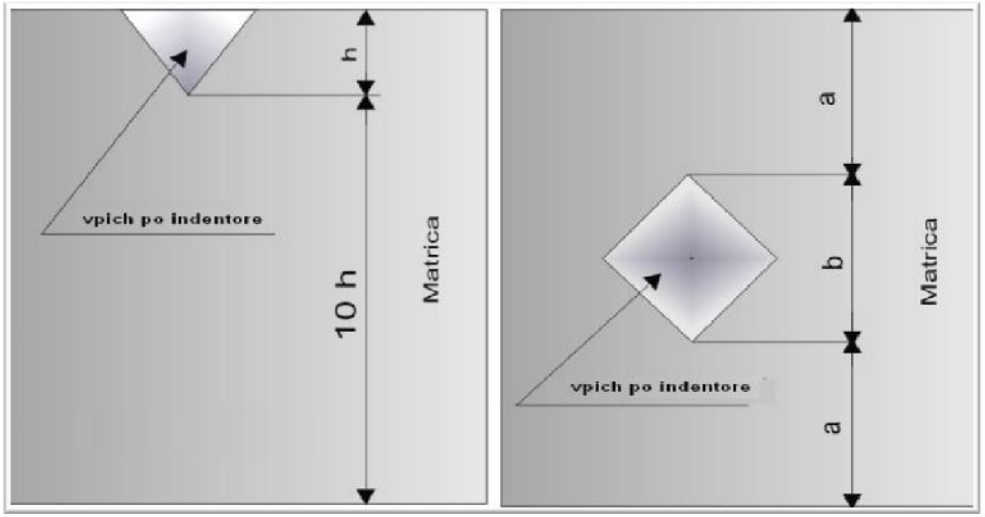


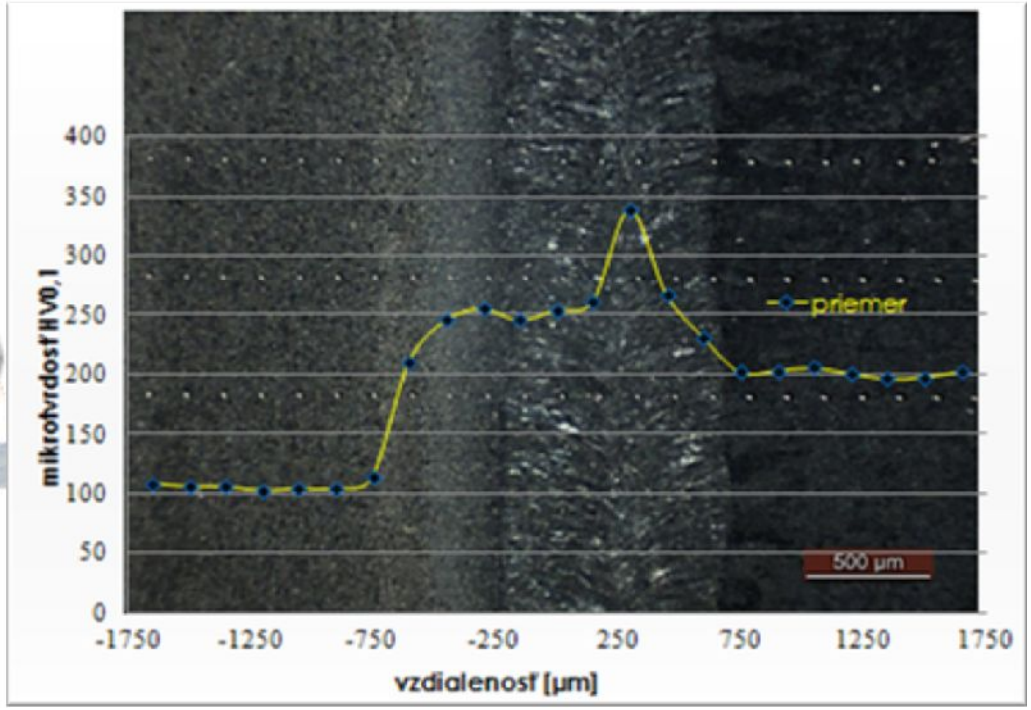
IF ***HSLA***



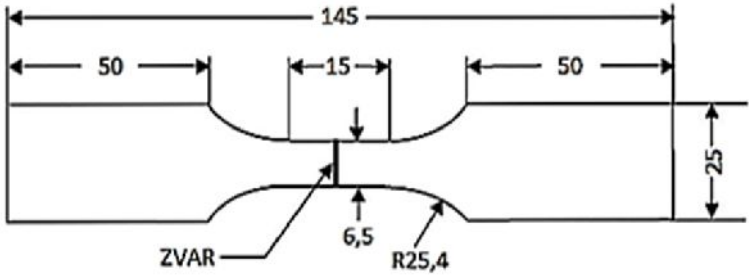


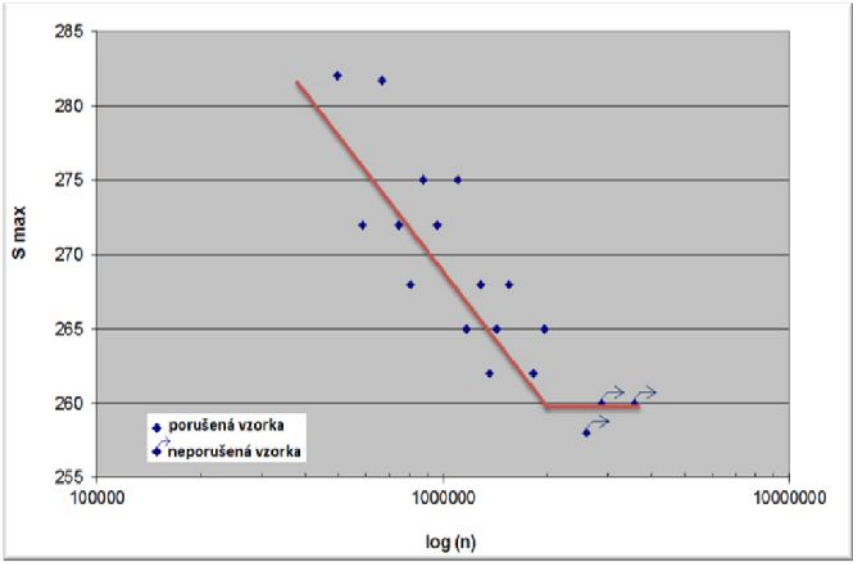
Struers


h
vpich po indentore
10 h
Matrica
a
b
Matrica
vpich po indentore
a

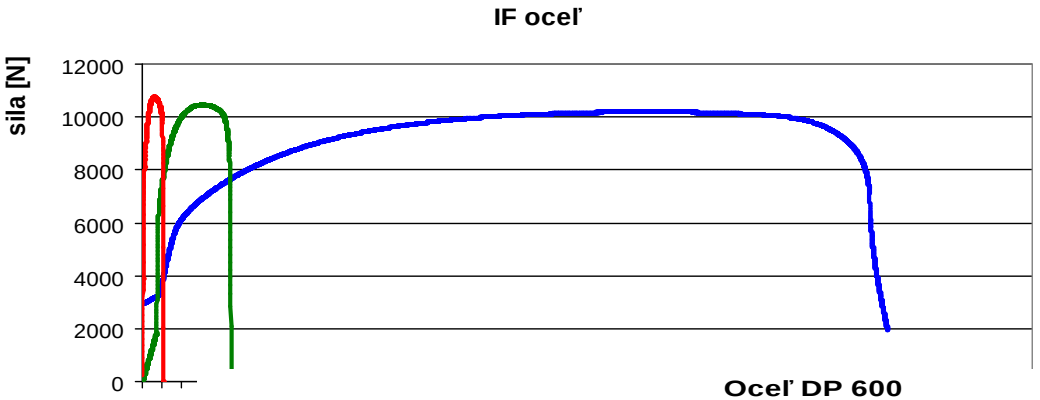

400
350
300
250
200
150
100
50
0
mikrotvrdosť HV0,1
priemer
500 µm
-1750
-1250
-750
-250
250
750
1250
1750
vzdialenosť [µm]

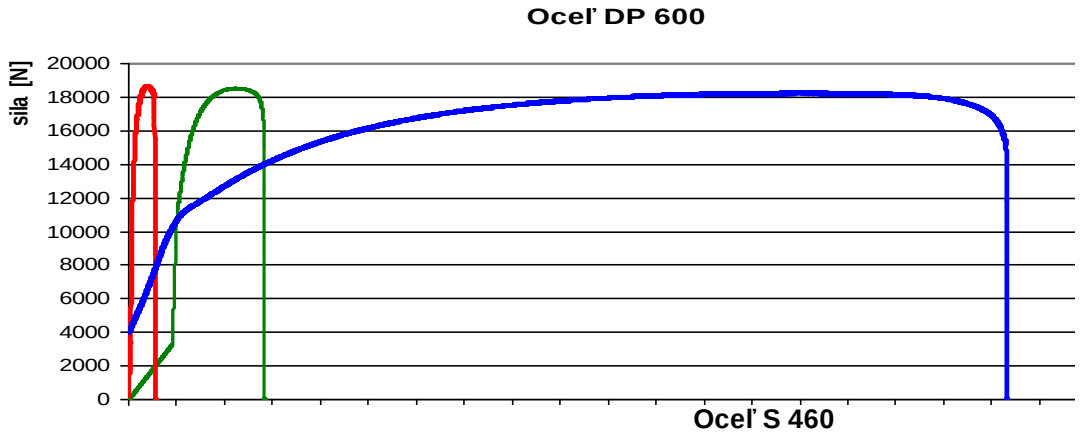
INSTITUTE OF MATERIALS
FACULTY OF METALLURGY
TECHNICAL UNIVERSITY OF KOŠICE

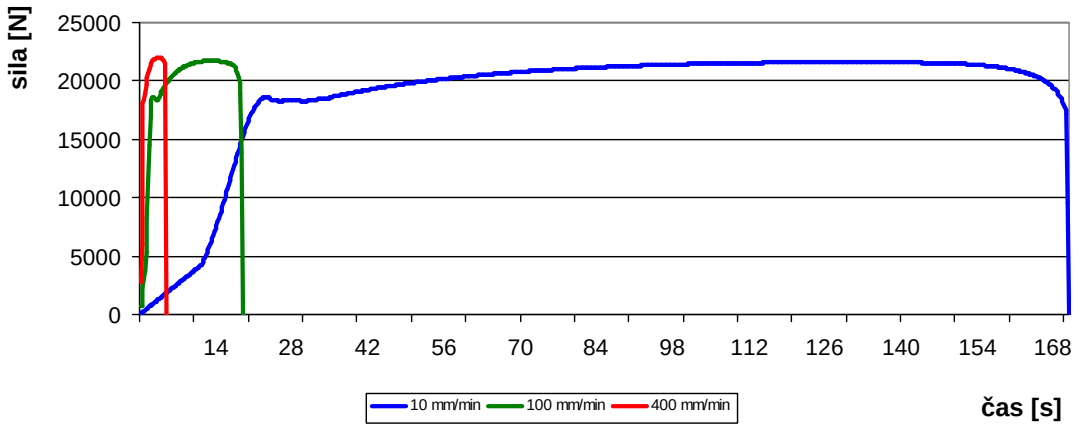

145
50
15
50
25
ZVAR
6,5
R25,4


285
280
275
270
265
260
255
S max
100000
1000000
10000000
log (n)
porušená vzorka
neporušená vzorka

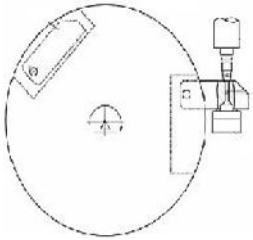
Statická skúška ťahom







Dynamické skúšky

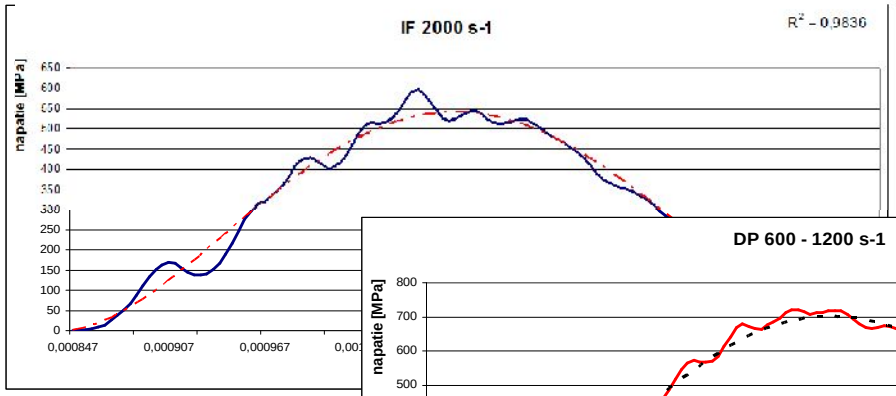


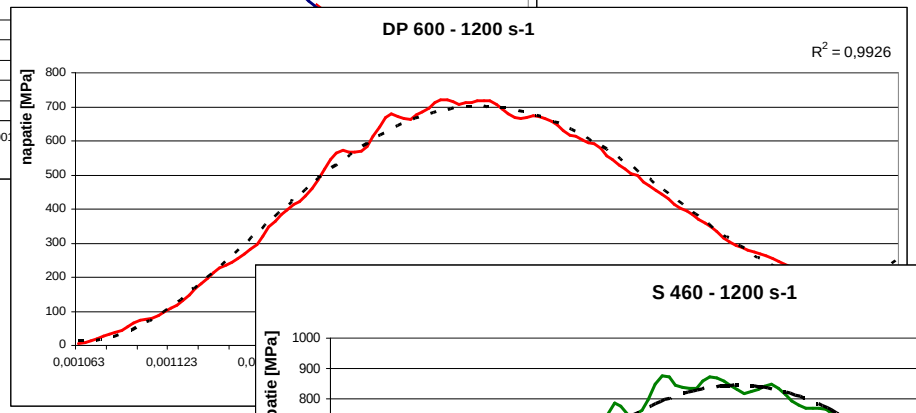
flywheel machine

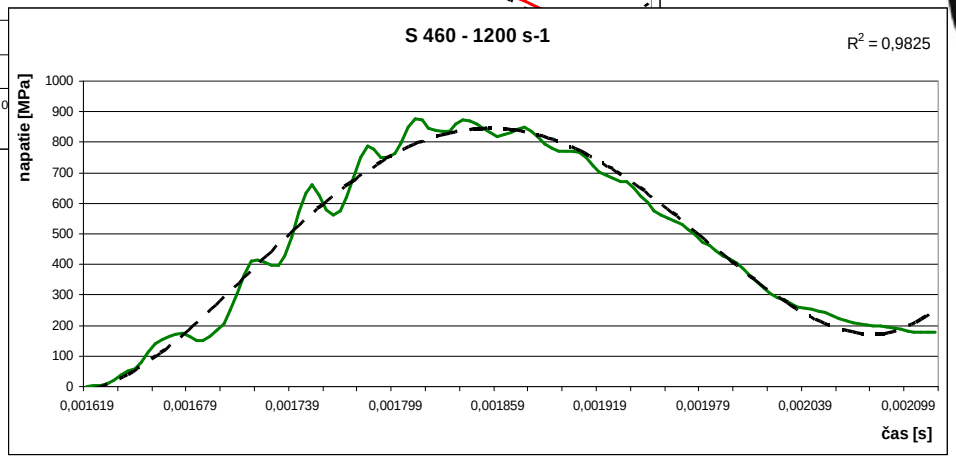
charge meter

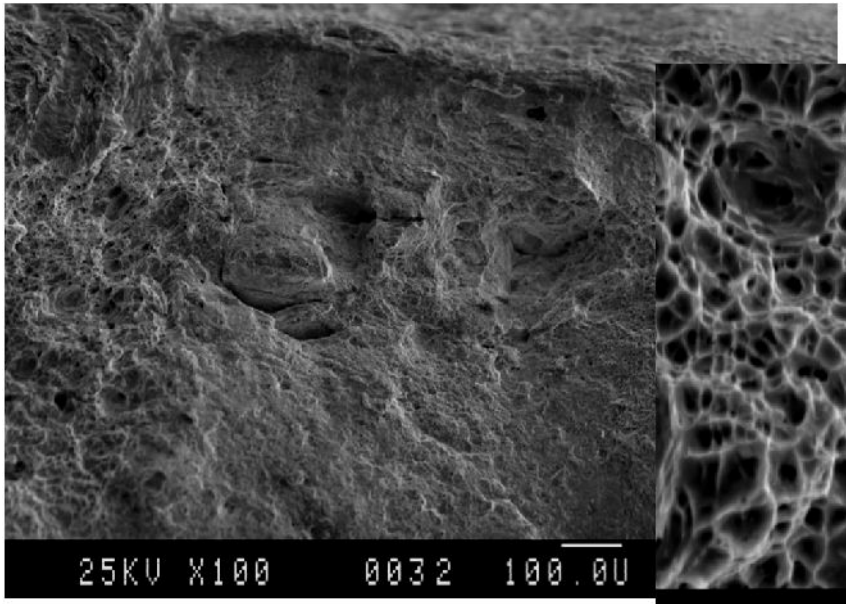
osciloscop

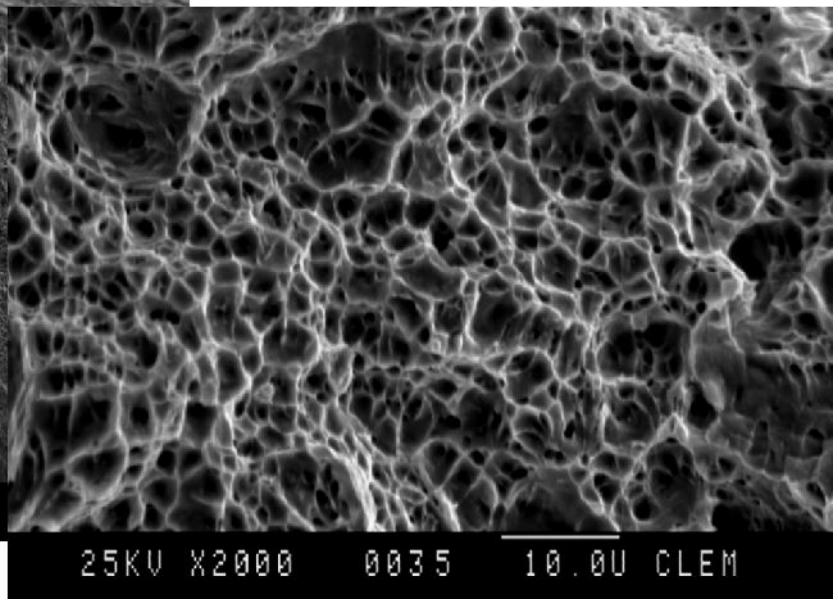
computer

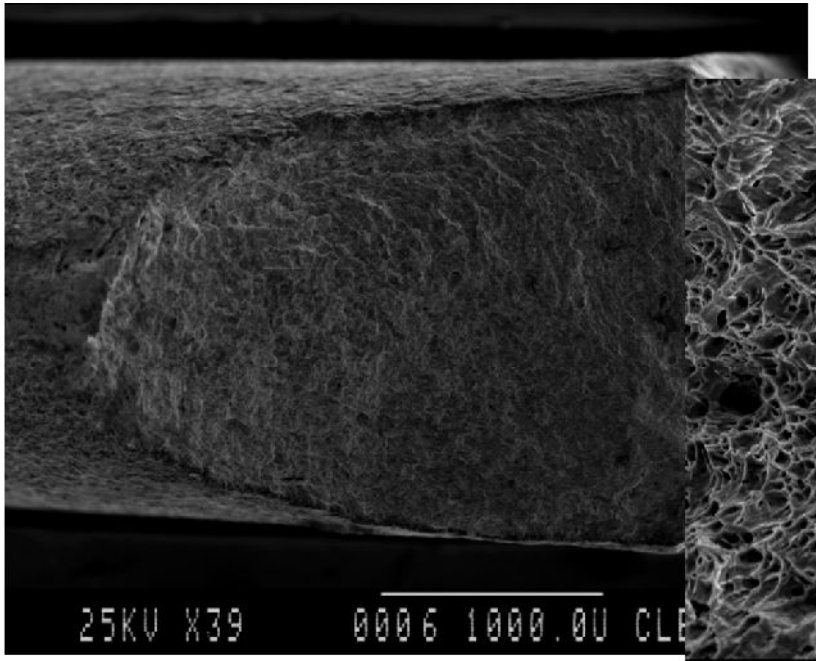


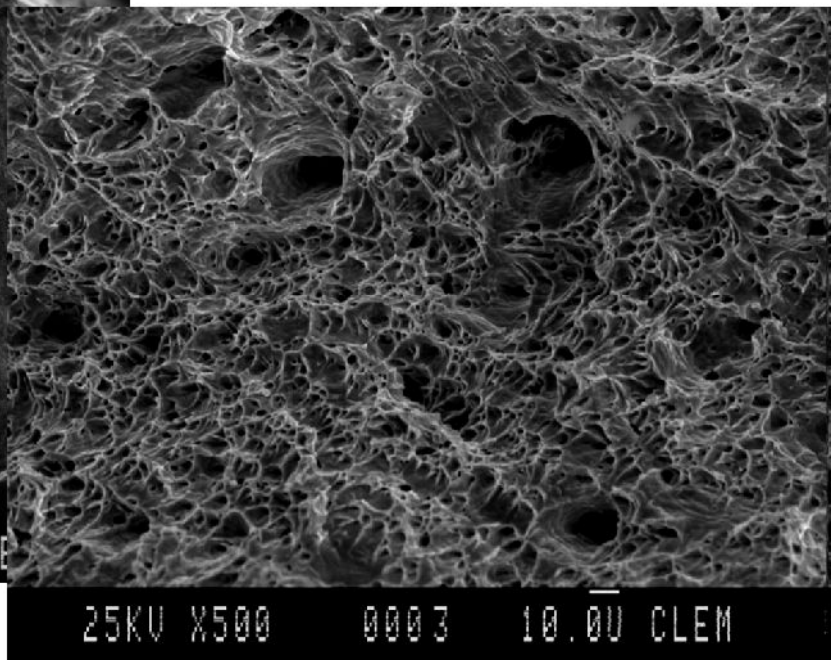





25KV X100 0032 100.0U


25KV X2000 0035 10.0U CLEM


25KV X39 0006 1000.0U CLE


25KV X500 0003 10.0U CLEM

REM

Záver:

- ✓ analyzovať stav mikroštruktúry a vlastností pred a po aplikácii laserového zvárania a subštruktúry laserového zvaru,
- ✓ analyzovať mechanické a únavové vlastnosti základných materiálov a zvarových spojov,
- ✓ štruktúra ZK - bainitom, acikulárny ferit a martenzit,
- ✓ σ_{max} = 260 MPa,
- ✓ zmiešaná morfológia porušenia, t.z. transkryštalický lom s jamkovou morfológiou a interkryštalický lom s hladkým povrchom.

Použitá literatúra:

[1] ARWAR, M. – PRIESTNER, R.: Journal of Materials Engineering and Performance, 1999, 8, 3, pp 380-384

[2] HUH, H. – KIM, S.B. et al.: International Journal of Mechanical Sciences, 2008, 50, pp. 918–931

[3] LEE, M.G. – KIM, D. et al.: International Journal of plasticity, 2005, 21, pp. 883-914

[4] MATLOCK, D.K. – SPEER, J.G.: Material Science and Technology, 2009, 25, pp. 1118–1125

[5] BAG, A. – RAY, K.K. – DWARAKADASA, E. S.: Metallurgical and Materials Transactions A, 1999, 30, 5, pp 1193-1202

[6] SVOBODA, H.G. – NADALE, H.C.: Procedia Materials Science, 2015, 9, pp. 419 – 427

[7] MAJTA, J. – MUSZKA, K.: Materials Science and Engineering: A, 2007, 464, 1-2, pp. 186-191

[8] BHATTACHARYA, D.: Tecnologia em Metalurgia, Materials e Mineração, 2014, 2, 4, pp. 371-383

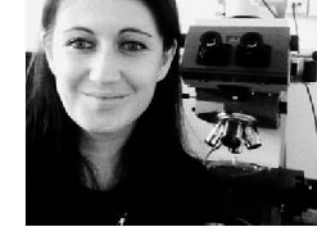
[9] MOHRBACHER, H.: The Minerals, Metals & Materials Society, 2006, pp. 1-23

[10] HANSEN, N.: In Scripta Materialia, 2004, 51, pp. 801-806

[11] SREELAKSHMI, T. – RAMA, E. – SOMAIAH, K.: Procedia Engineering, 2015, 127, pp. 660-664

[12] NIECHAJOWICZ, A. – TOBOTA, A.: Archives of Flywheel Machine for Sheet Metal Dynamic Tensile Tests, 2008, 3, 2, pp. 129-137

Autor ďakuje za podporu projektu VEGA 1/0549/14.



TECHNICKÁ UNIVERZITA v KOŠICIACH
HUTNÍCKA FAKULTA
ÚSTAV MATERIÁLOV

Ing. Patrik Petroušek

Optimalizácia vlastností vybraných progresívnych PM materiálov pomocou termo-plastických procesov

Metallurgia Junior 2016
19. – 20.9. 2016, Herľany

Ústav: Ústav materiálov

Oddelenie: Oddelenie plastických deformácií

a simulácií procesov

Študijný odbor: 5.2.26 Materiály

Študijný program: Plastické deformácie

Školiteľ: doc. Ing. Jana Bidulská, PhD.

Konzultant: doc. Ing. Róbert Bidulský, PhD.

Začiatok štúdia: 01.09. 2015

Koniec štúdia: 31.08. 2019

Plnenie OŠP

1. rok

- ✓ Cudzí jazyk (AJ) – ZS + LS – skúška
- ✓ Teória tvárnenia PD – ZS – skúška
- ✓ Teória plánovania experimentu -LS – skúška
- ✓ Vedenie cvičení z predmetu „Tvárnenie materiálov“

2. rok

- Dizertačné praktikum – ZS
- Riadené plastické deformácie – ZS – skúška
- Dizertačný projekt – 31.12.2016
- Dizertačná skúška – 31.1.2017
- Vedenie cvičení z predmetu „Tvárnenie materiálov“

Plnenie OŠP

3. rok

- Vedecký projekt I – ZS
- Vedecký projekt II – LS
- Konzultant Bc., resp. DP. práce
- Vedenie cvičení z predmetu „Tvárnenie materiálov“

4. rok

- Vedecký projekt III – ZS
- Dizertačná práca – 15.4.2019

Plnenie OŠP

Vedecká časť:

- 2x SCOPUS
- 2x Current Contents
- Seminár pred obhajobou na pracovisku

Počet získaných kreditov za 1. rok:

60 predmetová časť
40 vedecká časť

100 kreditov

Plnenie OŠP

- Iné aktivity mimo OŠP
  - Organizátor Metallurgia Junior 2016
  - Člen pracovnej skupiny pre propagáciu štúdia na HF
  - Asistencia pri organizovaní DOD TUKE a DOD HF

Publikačná činnosť

Celkový počet publikácií:

Current Contents – 6 (v recenznom konaní)

SCOPUS – 4 (2 v recenznom konaní)

Dizertačná práca

Optimalizácia vlastností vybraných progresívnych PM materiálov pomocou termo-plastických procesov.

-Spolupráca:

- **Katedra biomedicínskeho inžinierstva a merania, SjF, TUKE**
- **Politechnico di Torino, Italy**
- **Taiwan, China**

-Materiál: - využívaný v zubnom lekárstve (Ti – alloy, CoCr – alloy)

-Metodiky:

- Mlab cusing R (Concept Laser, Germany) - principe SLM (selective laser melting)
- Statická skúška v ťahu, mikrotvrdosť, mikroštruktúrna analýza, fraktografia, a i.

Dizertačná práca

Rapid prototyping

-Rýchly vývoj prototypu

-Všetky technológie automatizujúce proces výroby trojrozmerných celistvých objektov z pôvodných materiálov

-Súbor výroby prototypov pomocou 3D tlače z 3D dát

-Podstatou je, že počítačový model vytvorený v CAD systéme je „rozrezaný“ do jednotlivých vrstiev

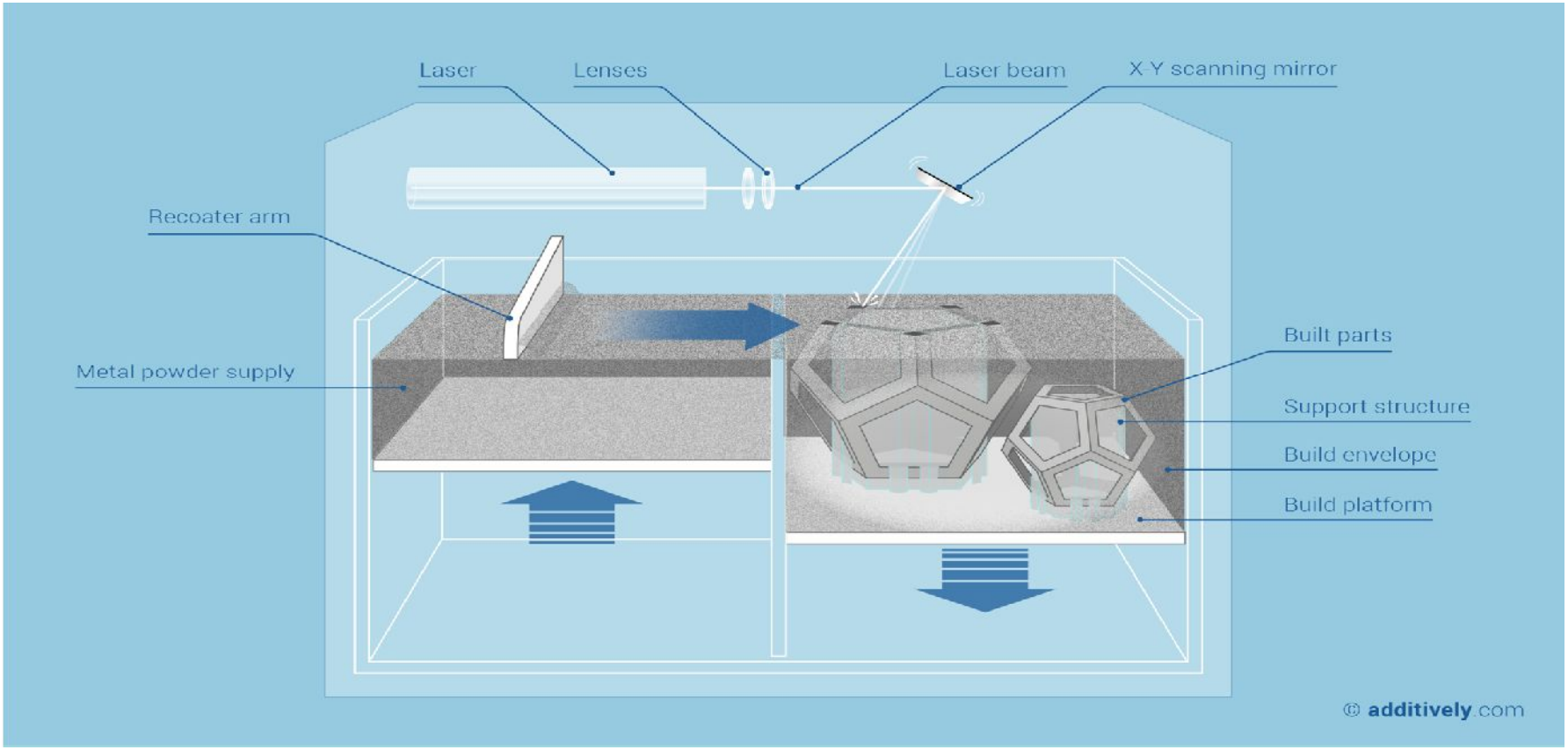
-Tieto prototypy sú následne vytvárané v 3D tlačiarni vrstvením materiálu

Dizertačná práca

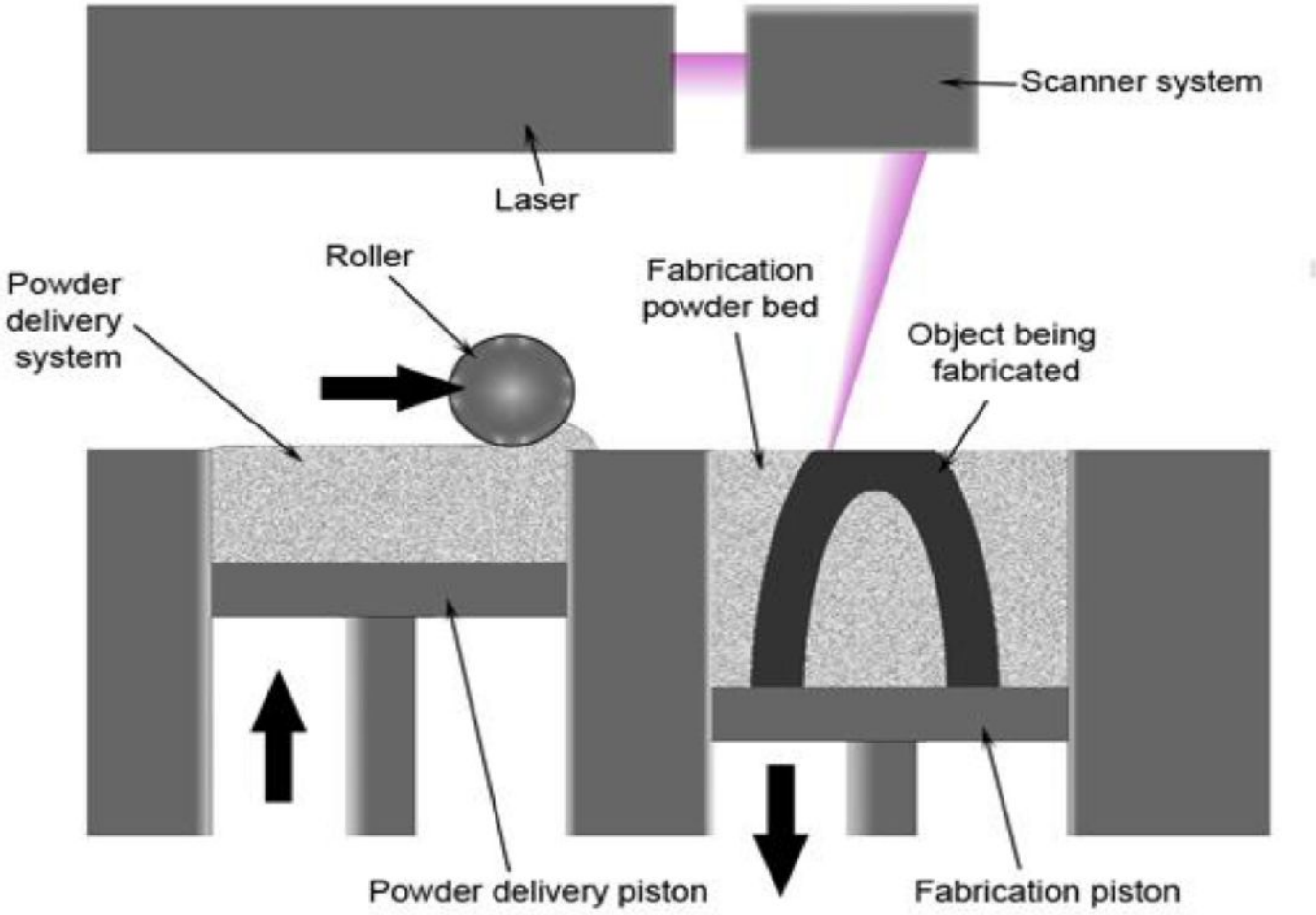
Selective laser melting

- Laserový lúč
- Vykresľovanie jendotlivých vrstiev modelu
- Možnosť použiť rôzne materiály – polyamid, polycarbonát, polystyrén, kovové prášky

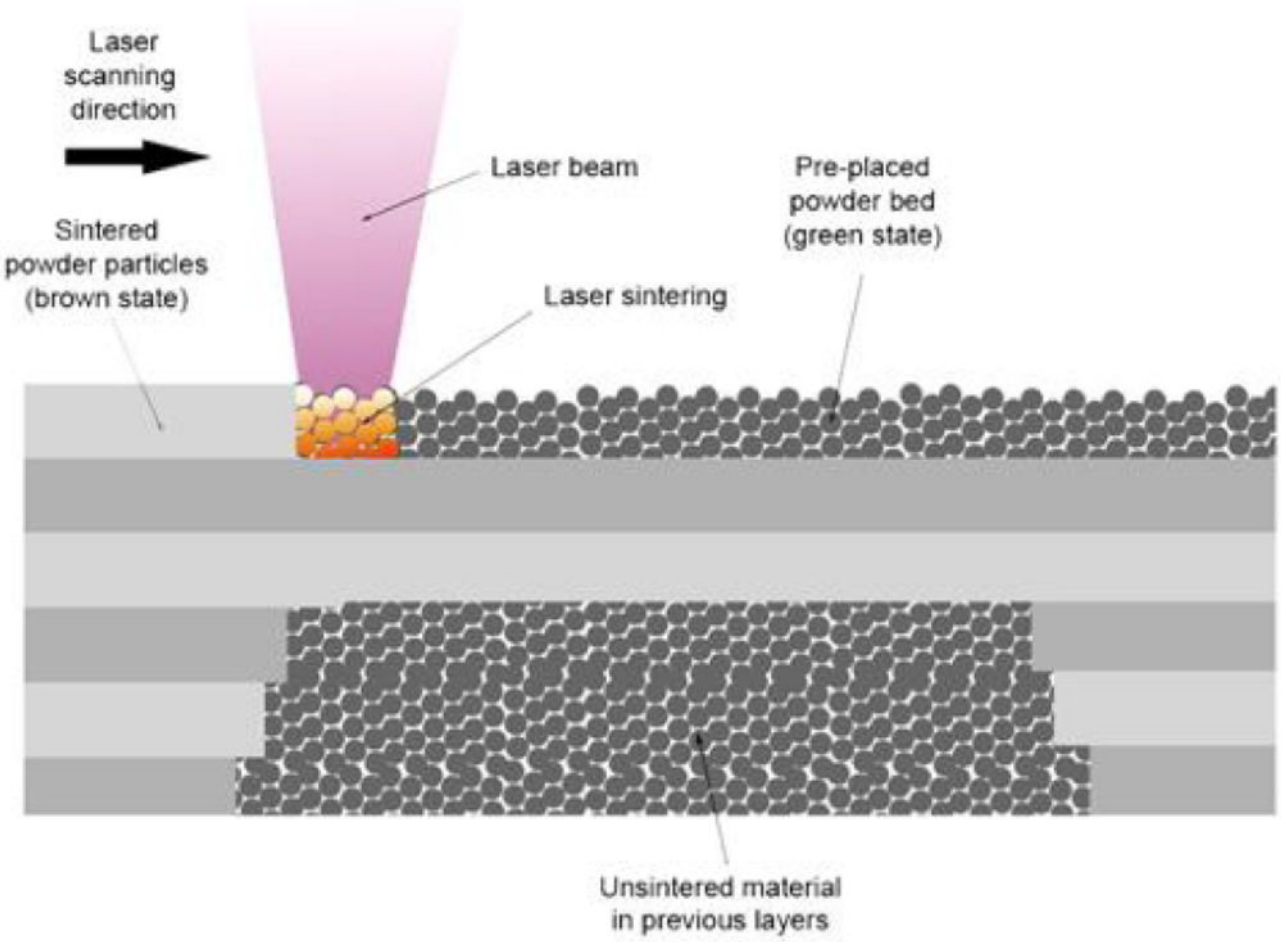
Dizertačná práca



Dizertačná práca



Dizertačná práca



Dizertačná práca

Výhody a nevýhody SLM:

+ široké spektrum materiálov
+ nie je nutné následne vytvrdzovanie
+ rýchly spôsob výroby
+ výroba ekologických nezavadných dielov

- kvalita povrchu
- nemožnosť vytvoriť duté uzavreté modely
- obmedzený pracovný objem
- vysoký odpad nepoužitého materiálu

Zoznam použitej literatúry

[1] J.Vaithilengam et al: Materials Science and Engineering C, Vol. 67, 2016, p. 294-303, DOI: 10.1016/j.msec.2016.05.054

[2] J.P. Kruth et al: Journal of Materials Processing Technology, Vol. 149, 2004, No. 1-3, 2004m p. 616-622, DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2003.11.051

[3] D.T. Pham, R.S. Gault: International Journal of Machine Tools and Manufacture, Vol. 38, 1998, No. 10-11, p. 1257-1287,

[4] R. Bidulský, J. Bidulská, M. Actis-Grande: Archives of Metallurgy and Materials, Vol. 59, 2014, No. 1, p. 17-23, DOI: 10.2478/amm-2014-0003

[5] R. Bidulský, J. Bidulská, M. Actis-Grande, L. Ferraris: Acta Metallurgica Slovaca, Vol. 20, 2014, No. 3, p. 271-278, DOI: 10.12776/ams.v20i3.351

[6] E.C. Santos et al: International Journal of Machine Tools and Manufacture, Vol. 46, 2006, No. 12-13, p. 1459-1468,

DOI: 10.1016/j.ijmachtools.2005.09.005

Zoznam použitej literatúry

[7] J.P. Kruth, X. Wang, T. Laoui, L. Froyen: Assembly Automation, Vol. 23, 2003, No. 4, p. 357-371

[8] I. Gibson, D. Shi: Rapid Prototyping Journal, Vol. 3, 1997, No. 4, p. 129-139

[9] I. Yadroitsev et al: Journal of Materials Processing Technology, Vol. 210, 2010, No. 12, p. 1624-1631, DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2010.05.010

[10] H. Zarringhalam et al: Materials Science and Engineering A, Vol. 435-436, 2006, p. 172-180, DOI: 10.1016/j.msea.2006.07.084

[11] J. Bidulská, R. Bidulský, M. Actis-Grande: Materials Science Forum, Vol. 783-786, 2014, p. 108-113

[12] J. Bidulská, R. Bidulský, T. Kvačkaj, M. Actis-Grande: Acta Physica Polonica A, Vol. 126, 2014, No. 1, p.154-155, DOI: 10.12693/APhysPolA.126.154

[13] T.H.G. Childs, G. Hauser, M. Badrossamay: Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture, Vol. 219, 2005, No. 4, p. 339-357, DOI: 10.1243/095440505X8109

Autor ďakuje za podporu projektu VEGA 1/0325/14.

TECHNICKÁ UNIVERZITA v KOŠICIACH
HUTNÍCKA FAKULTA
ÚSTAV MATERIÁLOV

Ing. Dušan Šimčák

Asymetrické valcovanie

Metallurgia Junior 2016

19. – 20.9. 2016, Herľany

Téma dizertačnej práce pre obdobie 2016-2020

Ústav: Ústav materiálov

Oddelenie: Oddelenie plastických deformácií a simulácií procesov

Študijný odbor: 5.2.26. Materiály

Študijný program: Plastické deformácie

Školiteľ: Prof. Ing. Tibor KVAČKAJ, CSc.

Konzultant: doc. Ing. Jana Bidulská, PhD.

Začiatok štúdia: 01.09. 2016

Koniec štúdia: 31.08. 2020

Téma dizertačnej práce pre obdobie 2016-2020

Názov: **IPD kovových materiálov so zvýšením deformačným odporom**

Ciele:

- IPD materiálov so zvýšeným deformačným odporom pri ambient teplotách predstavujú komplikovanú oblasť vedeckého výskumu z pevnostných dôvodov zariadenia ECAP.

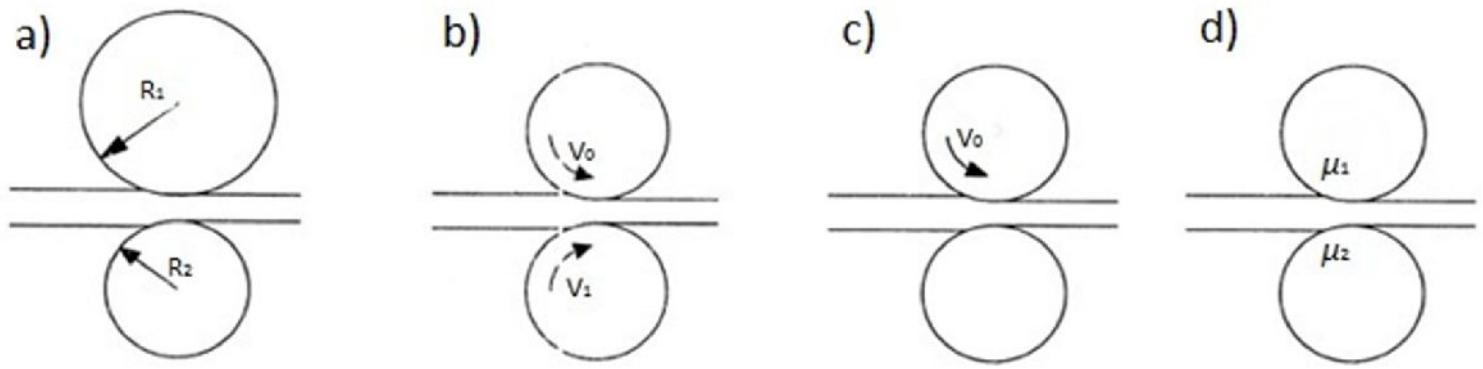
- Predmetom dizertačnej práce bude formovanie UFG štruktúr v kovových materiáloch s akcentom na ocele, v teplotnej oblasti pod Ac1.

- Otvorené vedecké otázky budú smerované na zvyšovanie mechanických vlastnosti od dislokačného spevnenia a zjemňovania zrna, mechanizmy tvorby UFG štruktúr s dopadom na plastické vlastnosti.

Asymetrické valcovanie (ASR)

- Pri symetrickom valcovaní sú valce navrhnuté tak, že majú rovnaký priemer, uhlovú rýchlosť, kvalitu povrchu, ale aj povrch materiálu má mať symetrickú geometriu aby sa dotýkal valcov v rovnaký čas.

- Asymetrické podmienky môžeme dostať zmenou niektorých zo symetrických vlastností.



Materiály a metodika experimentu

Materiály: Al, Cu, CuCrZr

Tepelné spracovanie:
Al – 220°C/30min/vzduch
Cu – 600°C/120min/vzduch
CuCrZr – 1020°C/30min/voda

Pechovacia skúška
pre získanie def. odporu

FEM simulácie
ASR

Porovnanie
FEM simulácii a
mikrotvrdosti

FEM simulácie

Meranie plastických vlastností

Rozmery vzorky: h_0 = 15 mm

d_0 = 10 mm

u_0 = 1,5 mm

t_0 = 0,1 mm

- Zariadenie: Tiniu Olsen H300KU
- Koeficient trenia: f = 0,4

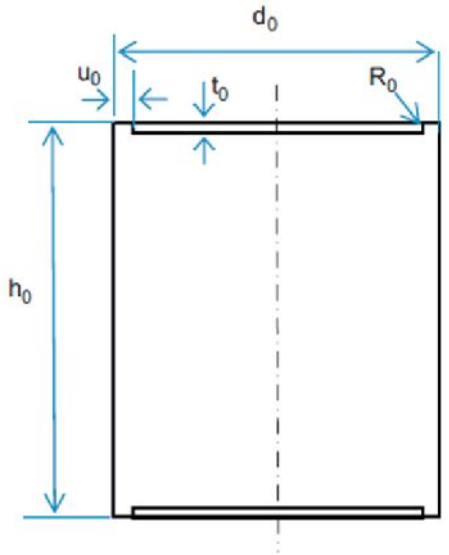


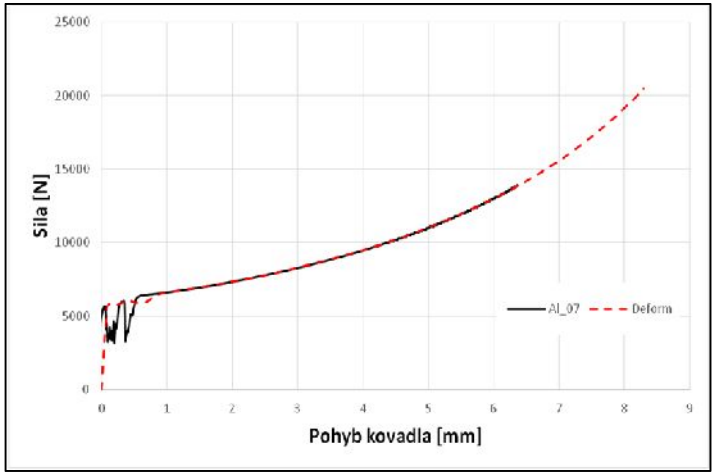
Schéma vzorky

Numerické simulácie ASR

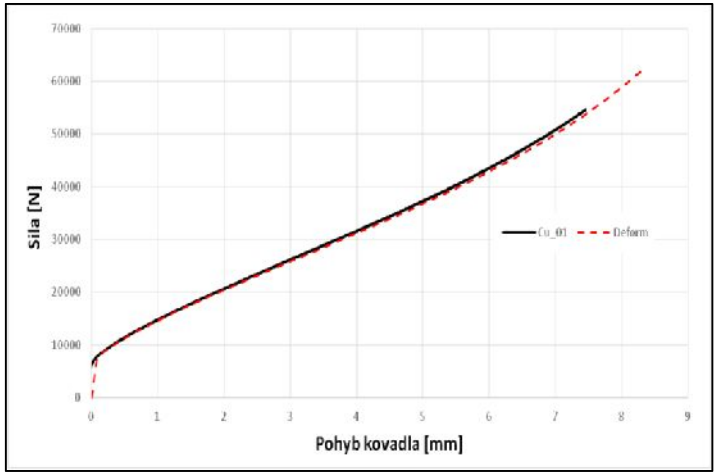
- Program: Deform 3D
- Rozmery valcov: D_1 = 79 mm, D_2 = 52 mm

FEM simulácie

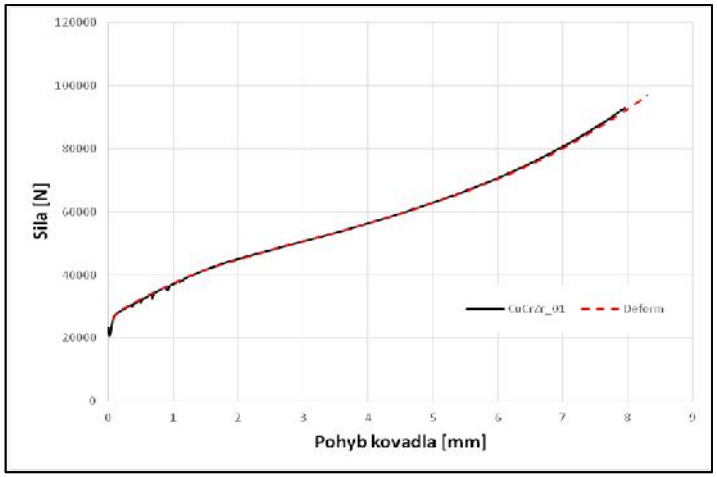
Plastické vlastnosti materiálov



Napäťovo-deformačná krivka hliníka



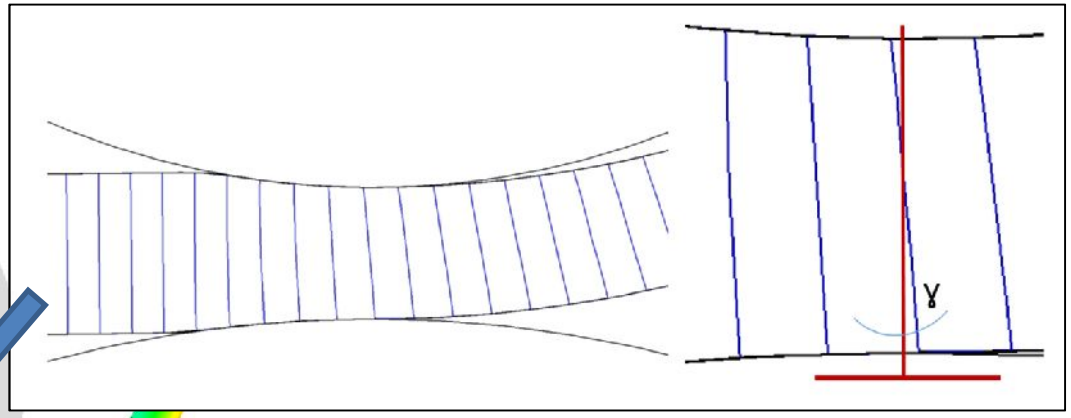
Napäťovo-deformačná krivka medi



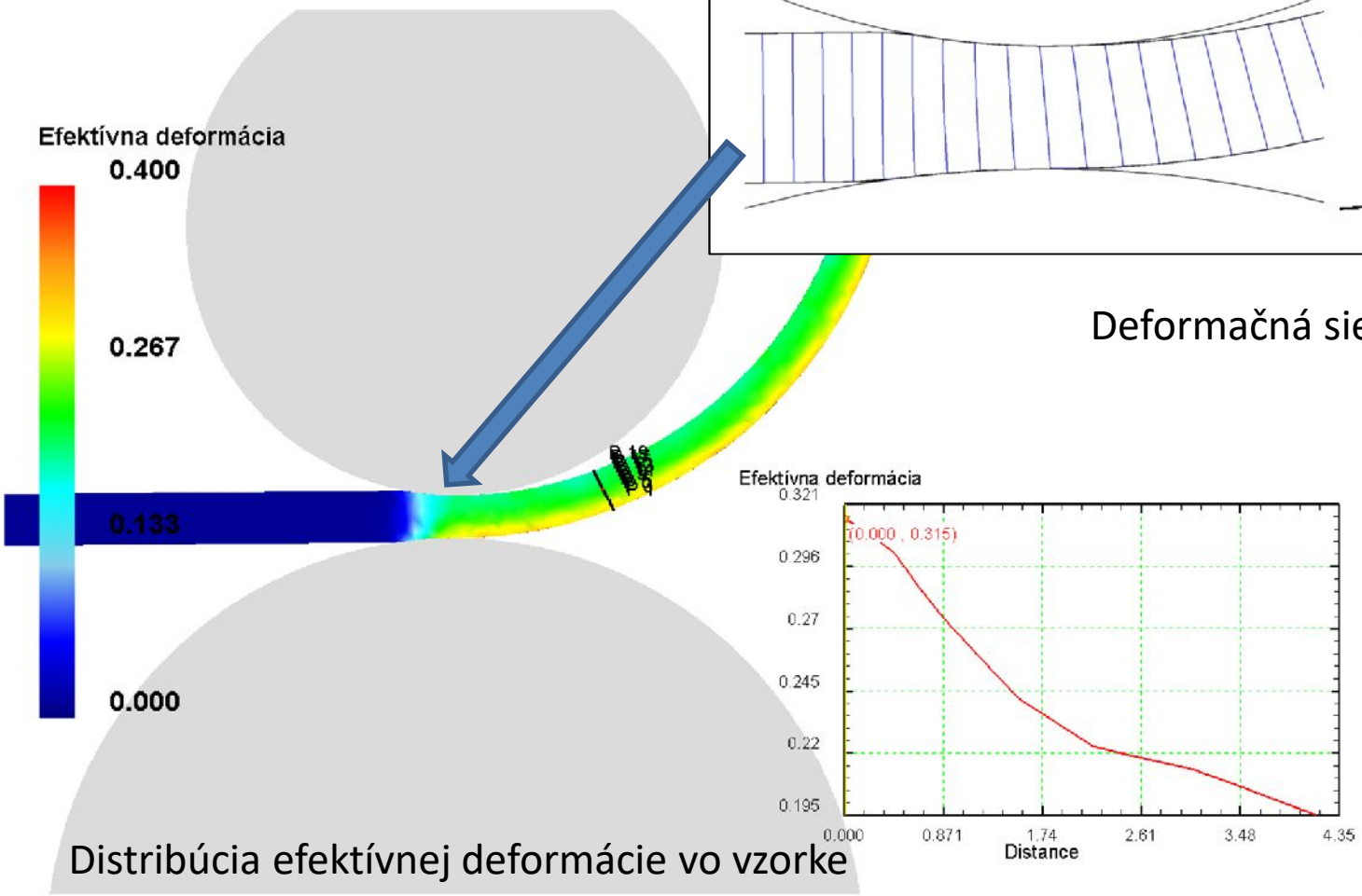
Napäťovo-deformačná krivka zliatiny CuCrZr

FEM simulácie

Napäťovo-deformačná analýza procesu asymetrického valcovania



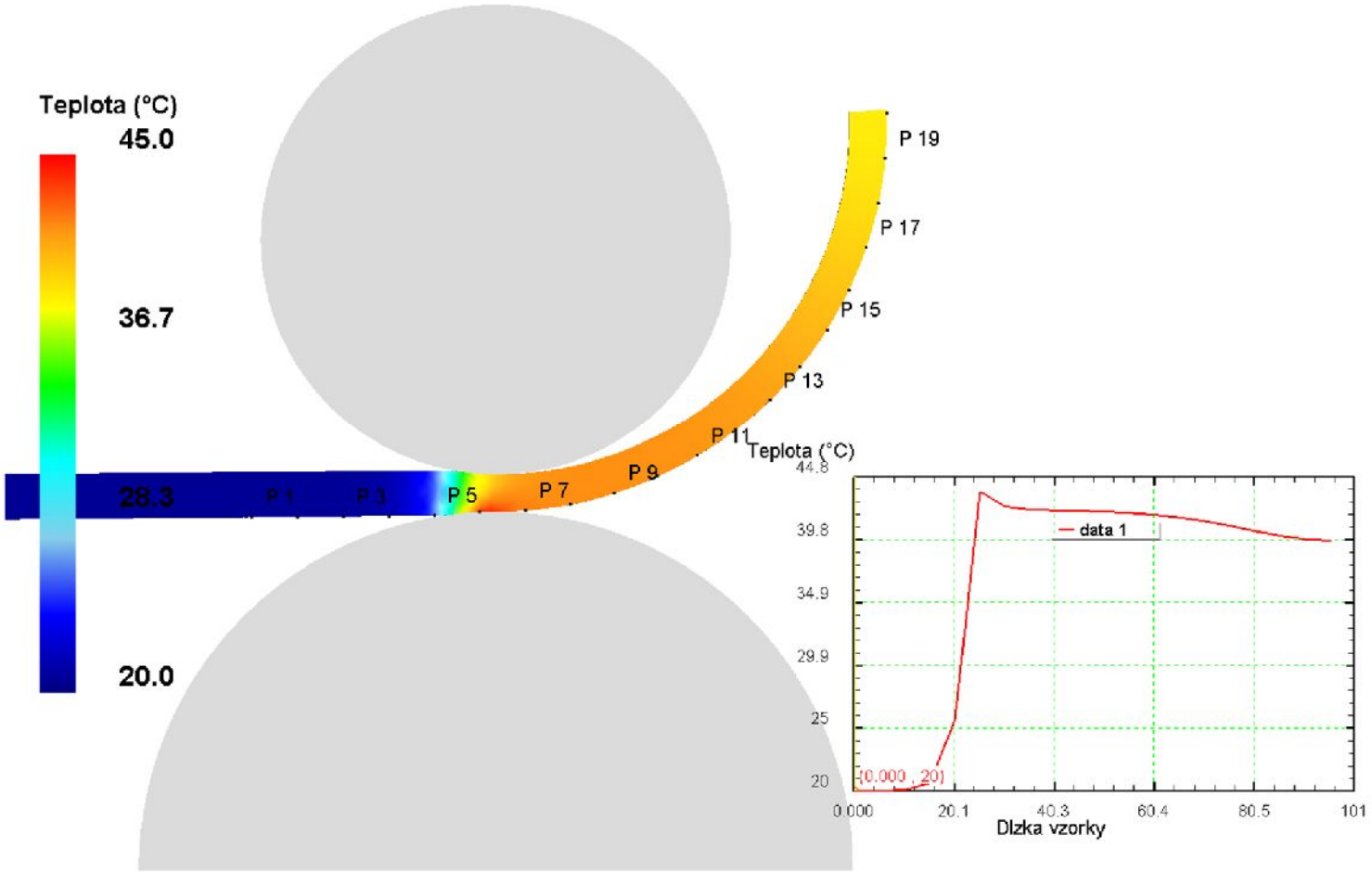
Deformačná sieť



Distribúcia efektívnej deformácie vo vzorke

FEM simulácie

Napäťovo-deformačná analýza procesu asymetrického valcovania



Vývoj deformačného tepla vo vzorke

Závery

- Z numerickej simulácie je vidieť že vyššia deformácia je sústredená pri valci s väčším priemerom.

- Na základe numerickej simulácie je možné predikovať aj vznik deformačného tepla ktoré v danom prípade je približne 24°C.

- Priebeh efektívnej deformácie je potvrdený aj deformačnou sieťou kde uhol šmykovej deformácie je γ = 13°.

Použitá literatúra

[1]. KOLLEROVÁ, M., ŽÍDEK, M., POČTA, B., DĚDEK, V.,: Valcovanie, Vydavateľstvo Alfa, Bratislava 1991

[2]. MA, C., HOU, L., ZHANG, J., ZHUANG, L.,: Influence of thickness reduction per pass on strain, microstructures and mechanical properties of 7050 Al alloy sheet processed by asymmetric rolling. Materials Science and Engineering A650, 454–468 (2016)

[3]. GUDUR, P.P., SALUNKHE, M.A., DIXIT, U.S.: A theoretical study on the application of asymmetric rolling for the estimation of friction, Department of Mechanical Engineering, Indian Institute of Technology 2007

[4]. LUI, J., KAWALLA, R.,: Influence of asymmetric hot rolling on microstructure and rolling force with austenitic steel, Freiberg 2012, Institute of Metal Forming, University of Technology and Minig Freiberg

[5]. LEE, S.H., LEE, D.N.,: Analysis of deformation textures of asymmetrically rolled steel sheets, School of Material Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 2001

[6]. SALIMI, M., KADKHODAEI, M.,: Slab analysis of asymmetrical sheet rolling, Journal of Materials Processing Technology 2004;150:215-22

[7]. DYJA, H., KORCZAK, P., PILARCZYK, J.W., GRZYBOWSKI, J.,: 1994. Theoretical and experimental analysis of plates asymmetrical rolling , J. Materials Processing Technology, Vol. 45, pp. 167- 172.

[8]. KIM, K.H., and LEE, D.N.,: Analysis of Deformation Textures of Asymmetrically Rolled Aluminum Sheets. Acta Materialia 49:2583–2595, 2001.

[9]. CHAKRABARTY, J.,: Theory of plasticity, New York, McGraw-Hill, 1987

[10].PURCEK, G., YANAR, H., DEMIRTAS, M., ALEMDAG, Y., SHANGINA, D.V., DOBATKIN, S.V.: Optimization of strength, ductility and electrical conductivity of Cu–Cr–Zr alloy by combining multi-route ECAP and aging. Materials Science and Engineering A649, 114–122 (2016)

Poďakovanie

- Táto práca bola finančne podporená v rámci projektu VEGA 1/0325/14.

TECHNICKÁ UNIVERZITA v KOŠICIACH
HUTNÍCKA FAKULTA
ÚSTAV METALURGIE

Metallurgia Junior 2016

19. – 20.9. 2016, Herľany

TECHNICKÁ UNIVERZITA v KOŠICIACH
HUTNÍCKA FAKULTA
ÚSTAV METALURGIE

Martin Conev

Možnosti využitia anorganických spojív na báze alkalických silikátov pre odliatky pre automobilový priemysel

Metallurgia Junior 2016
19. – 20.9. 2016, Herľany

Ústav: Ústav metalurgie

Oddelenie: Oddelenie hutníctva a zlievarenstva

Študijný odbor: 5.2.39 Hutníctvo

Študijný program: Hutníctvo

Školiteľ: doc. Doc.Ing. Iveta Vasková, PhD., ING-PAED IGIP

Začiatok štúdia: 01.09. 2015

Koniec štúdia: 30.06. 2019

2015 - 2016

Absolvované predmety (ZS, LS)

- ✓ Ostrivá Ostrivá používané pre výrobu formovacích a jadrových zmesí
- ✓ Metalurgia a technológia výroby odliatkov zo zliatín z neželezných kovov

31.5.2016

- ✓ *Skúška z AJ*

Aktivity:

- ✓ cvičenia z Teórie zlievarenských procesov,
- ✓ účasť na DOD HF, Family Safety Day
- ✓ spolupráca s firmou Nemak Slovakia

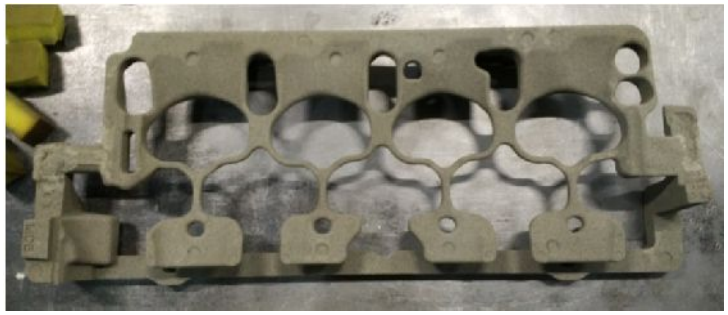
ÚMET
ÚSTAV
METALURGIE

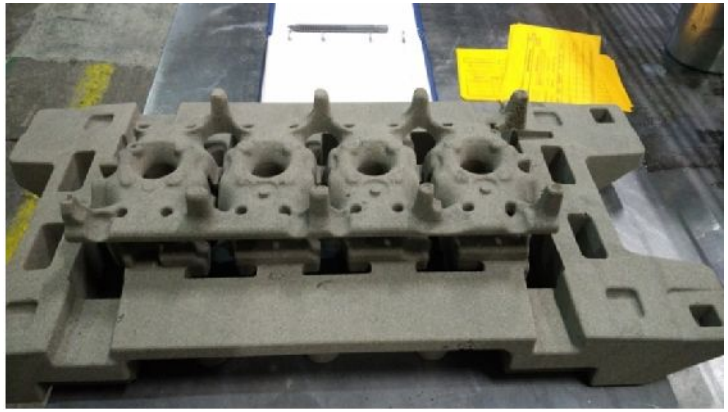
Odliatky pre automobilový priemysel

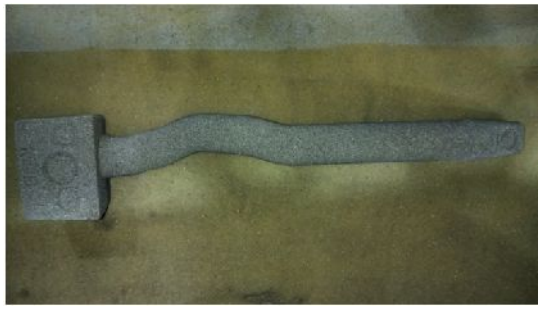
Hlavy válcov
Bloky motorov

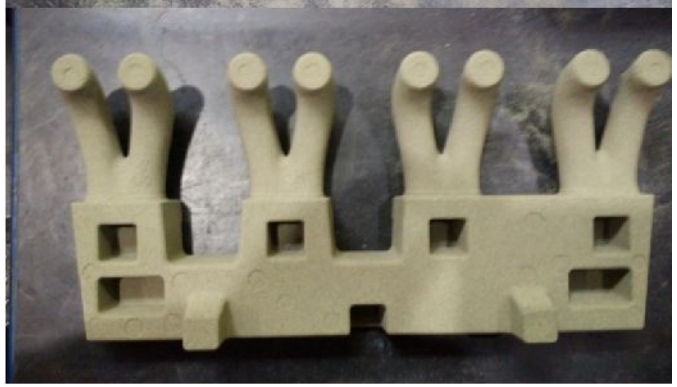
nemak

- Technológia **ROTACAST™**







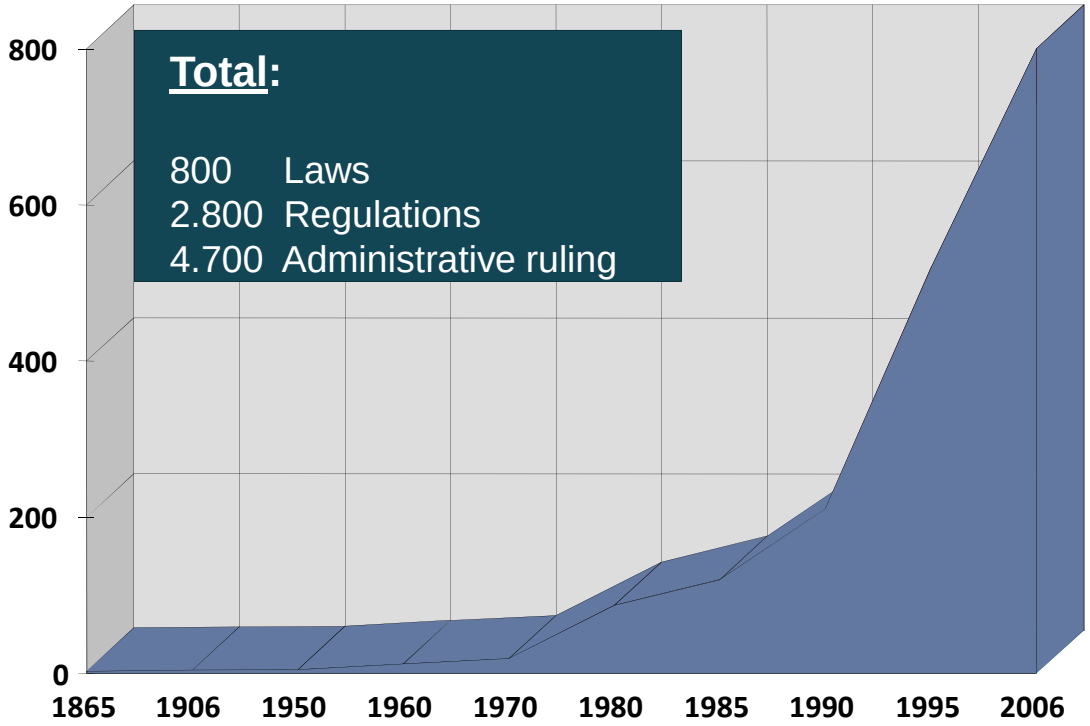


ÚMET
ÚSTAV METALURGIE

Technológia ROTACAST™

ÚSTAV
METALURGIE

Prečo anorganické systémy?



UMET
ÚSTAV METALURGIE

- Zväčšujúci sa počet zákonov a regulácií pre ochranu životného prostredia nutí znižovať znečistenie a emísie v zlievarenskom priemysle

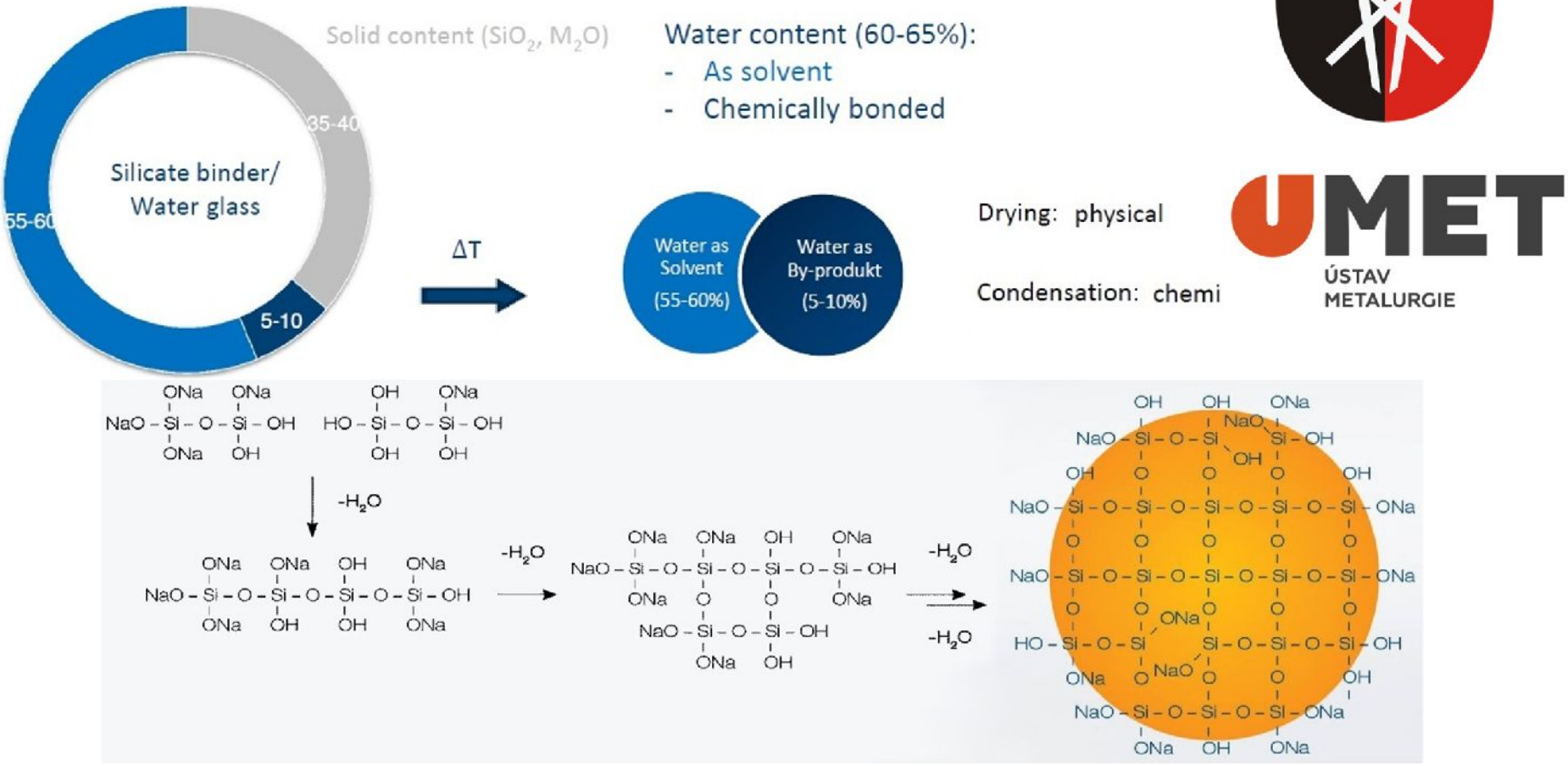
1865 - 1970: 20 Laws

1971 - 1985: 94 Laws

since 1986 to 2006:
>> 800 Laws / Guidelines

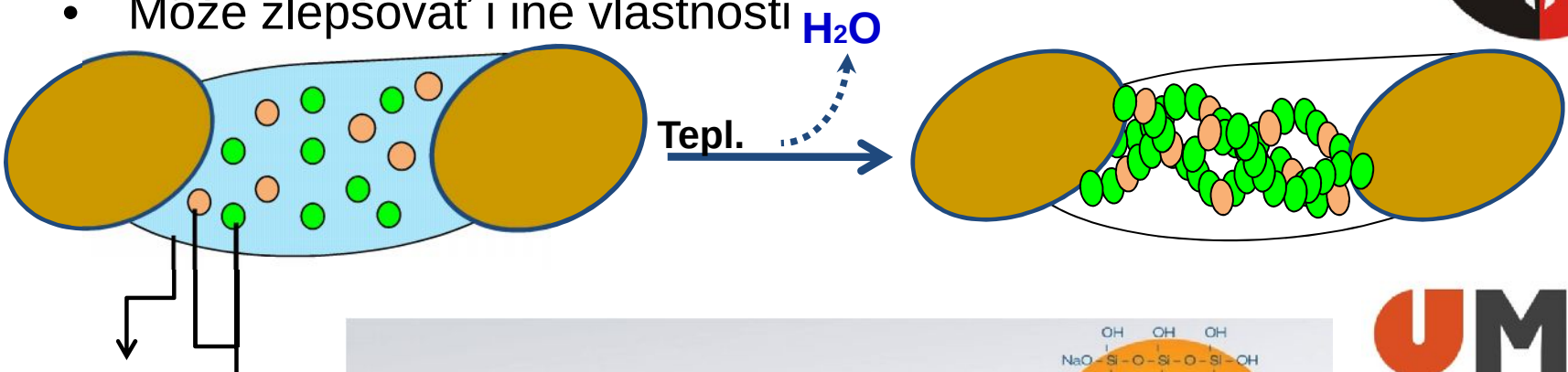
Spojivá na báze alkalických silikátov – základné info, princíp

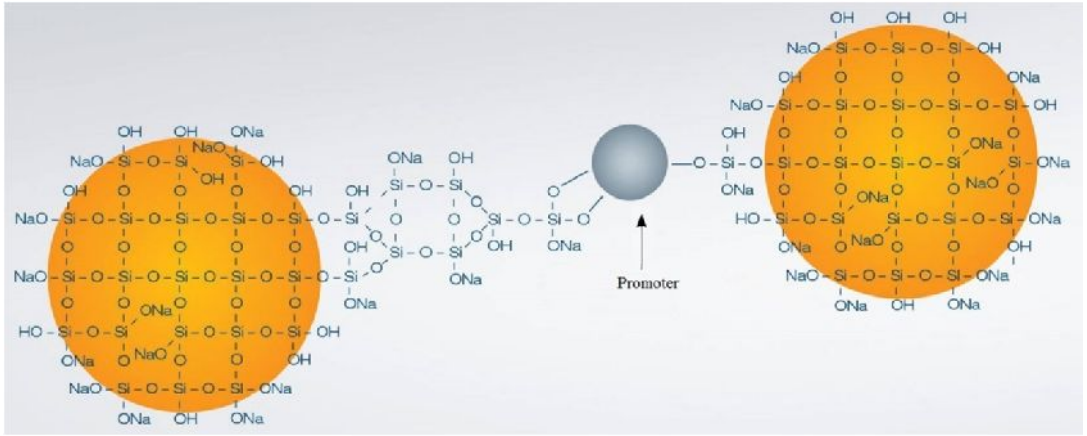
- Z 80-90% podobné klasickému vodnému sklu, zvyšok prísady na zlepšenie vlastností (PAL…)
- Vytvrdzovanie – kombinácia fyzikálneho vysušovania a chemickej reakcie



Spojivá na báze alkalických silikátov – základné info, princíp

- Proces vytvrdzovania – vratná reakcia
- Použitie prísady – syntetické a prírodné suroviny
- Zrýchľuje obaľovanie zŕn a tvorbu spojivových mostíkov
- Spomaľuje spätnú reakciu
- Môže zlepšovať i iné vlastnosti





ÚMET
ÚSTAV METALURGIE

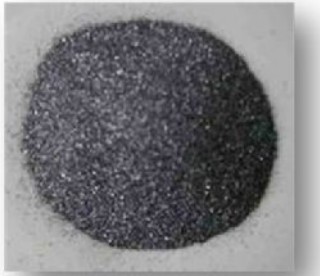
Spojivá na báze alkalických silikátov – aplikácia v praxi

Spojivo

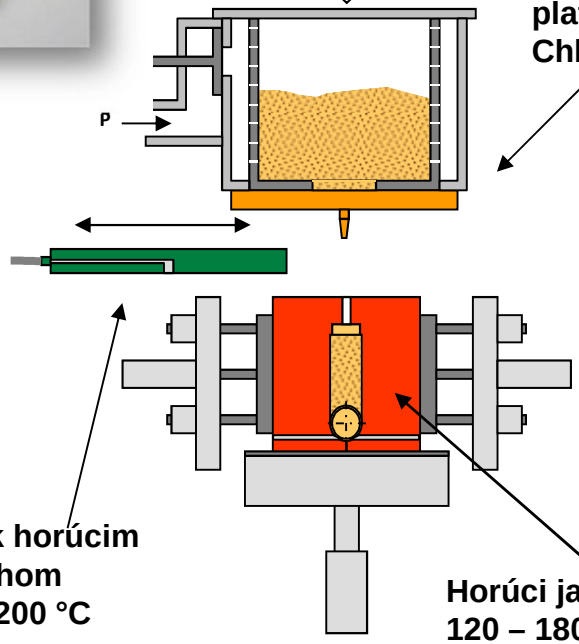
Ostrivo

Prísada

Miešanie



Chladená vstreľovacia platňa
Chladené trysky

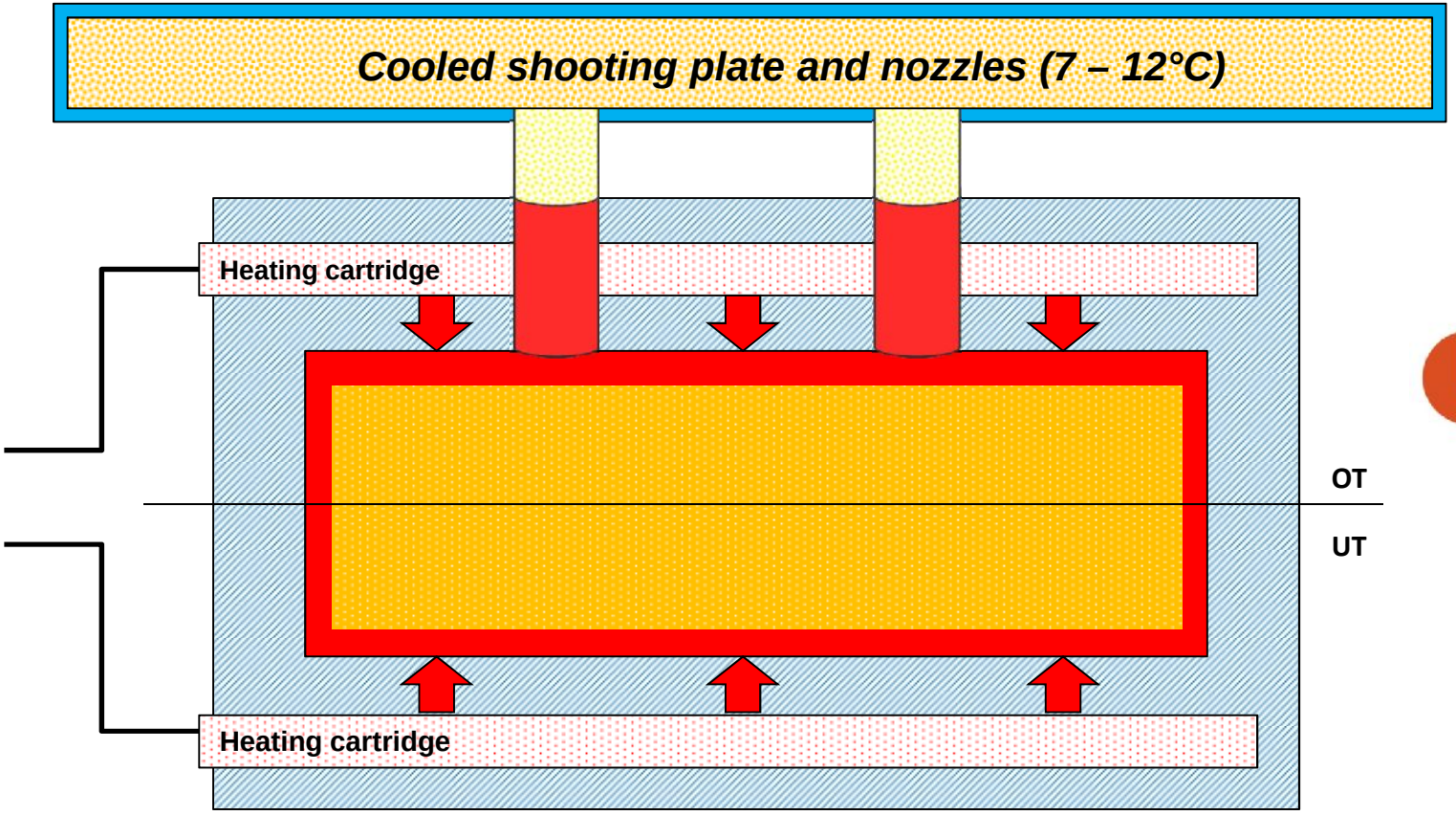


Prefuk horúcim vzduchom
100 – 200 °C

Horúci jadrovník
120 – 180 °C

Mechanizmus vytvrdzovania

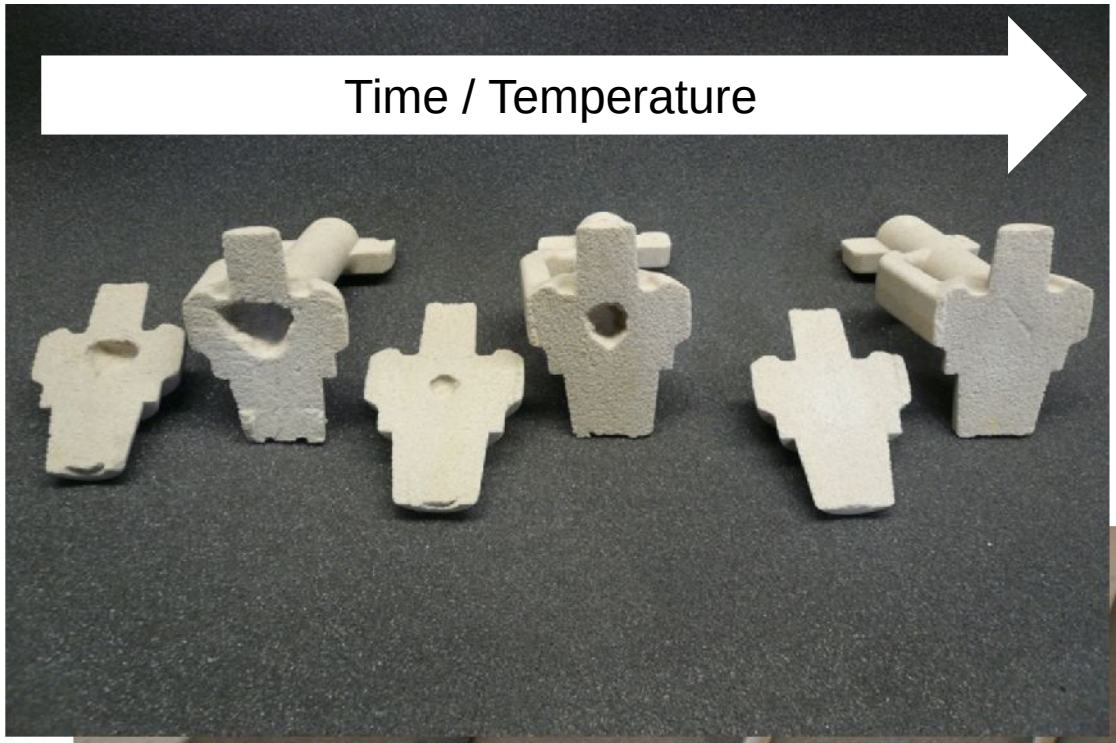
- Po vstrelení zmesi do vyhriateho jadrovníku sa vytvorí škrupina

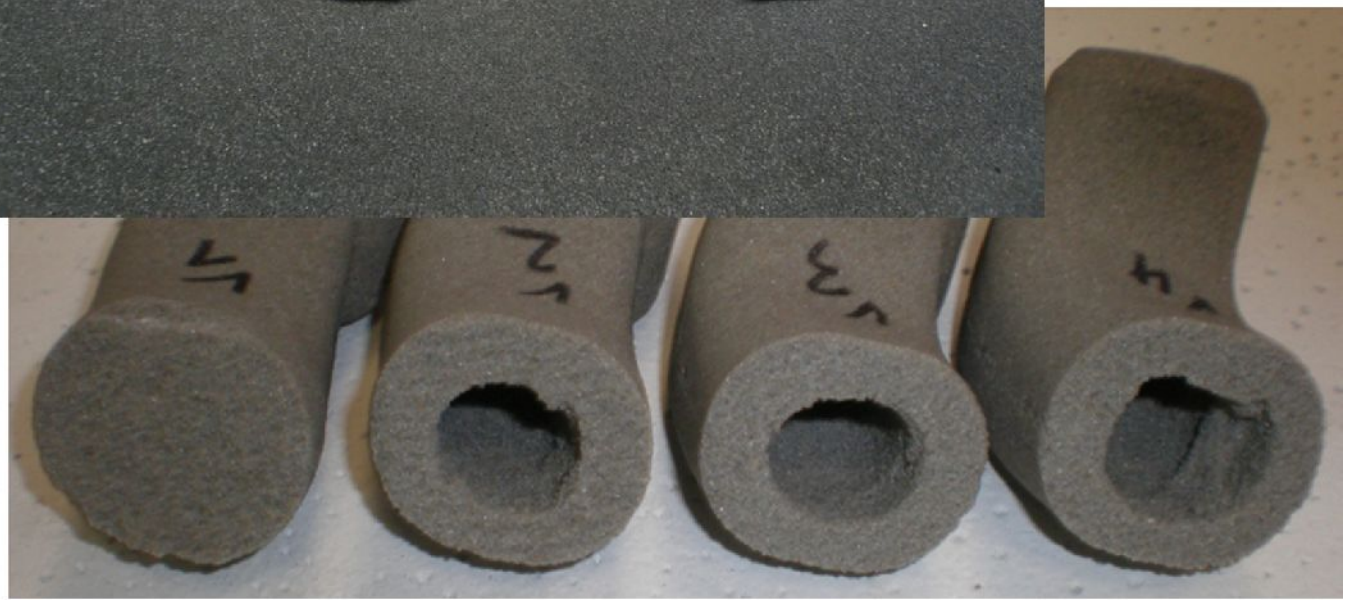


ÚSTAV METALURGIE

Mechanizmus vytvrdzovania

- Po vstrelení zmesi do vyhriateho jadrovníku sa vytvorí škrupina

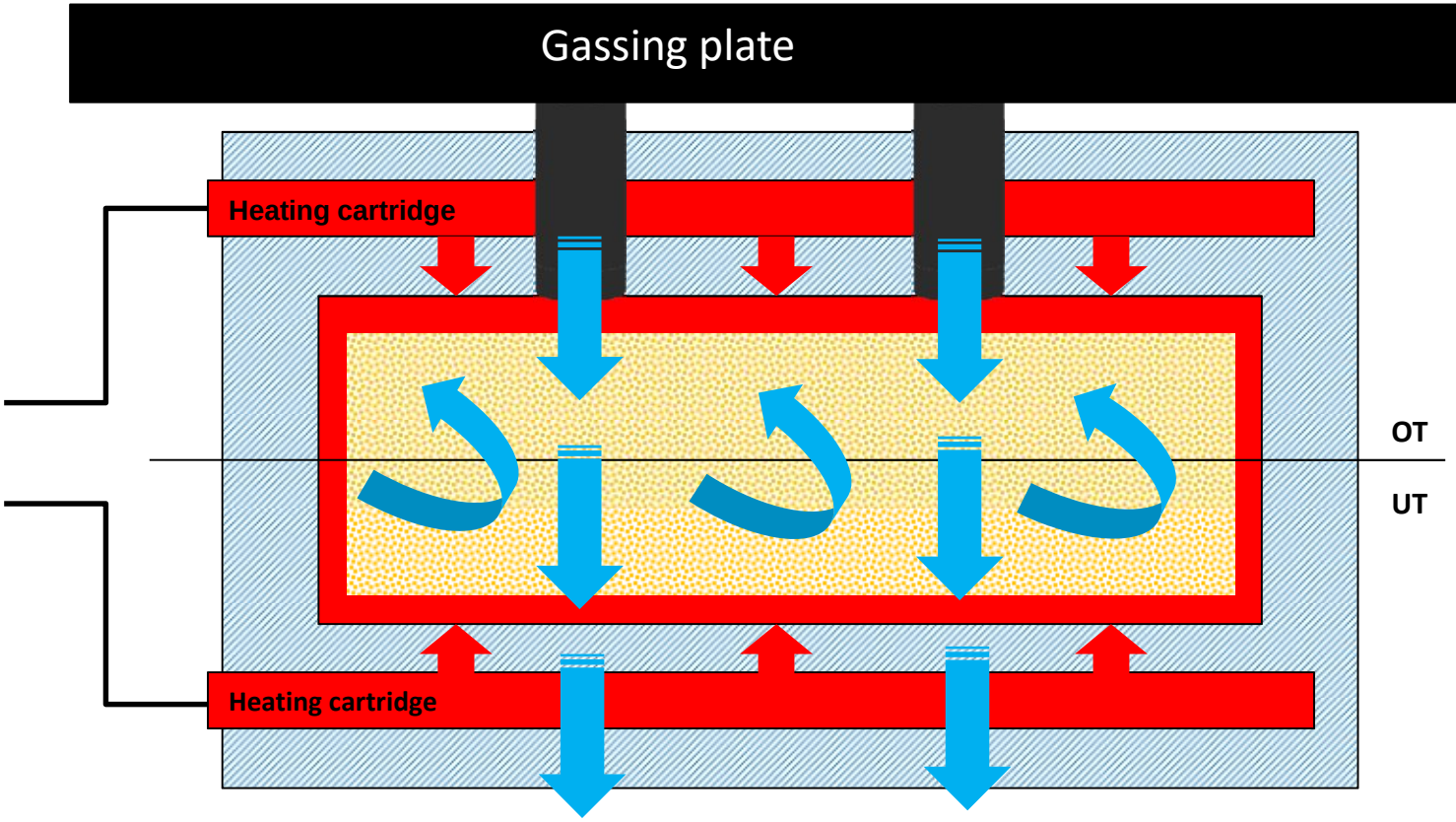




ÚMET
ÚSTAV
METALURGIE

Mechanizmus vytvrdzovania

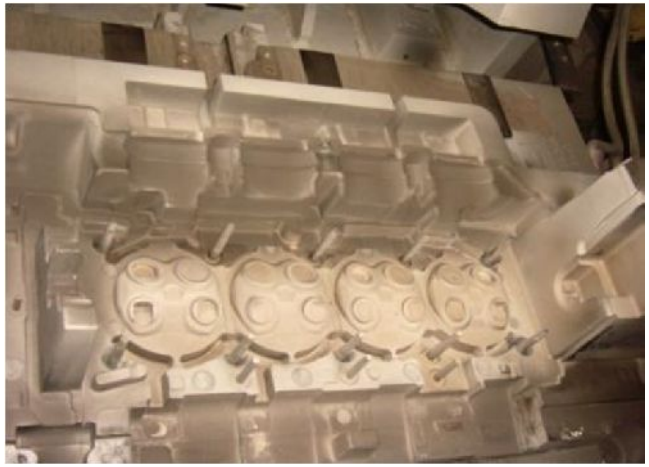
- Preplachovanie horúcim vzduchom – efektívnejší cyklus



ÚSTAV METALURGIE

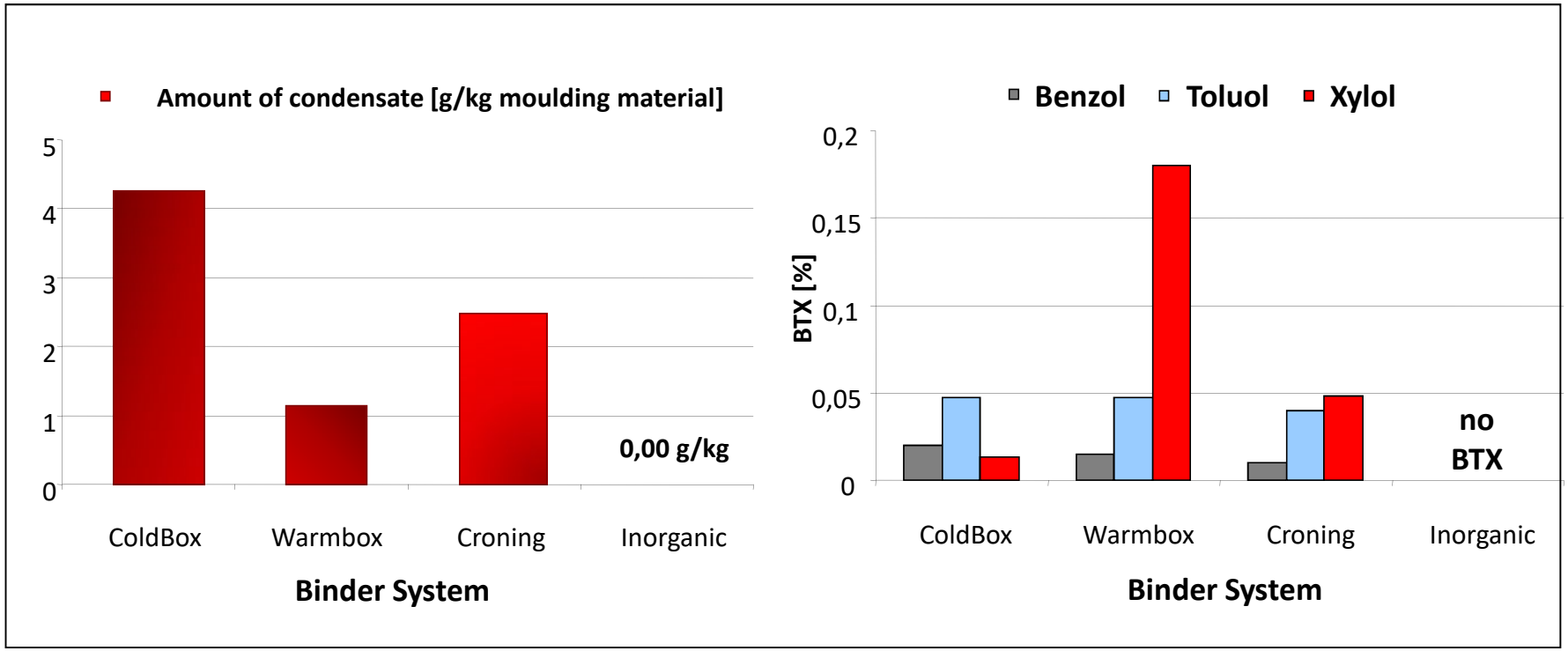
Výhody anorganických spojív

- Zlepšenie pracovných podmienok a emísií v ovzduší
  - Dodržavanie budúcich enviromentálnych zákonov
  - Ekonomické výhody z hľadiska minimálnej potreby čistenia ovzdušia
  - Vyššia ochrana zdravia zamestnancov
- Vyššia produktivita
  - Životnosť náradia (jadrovníky, kokily) – netvorí sa žiadny kondenzát
- Vyššia kvalita odliatkov
  - Nižšia porozita odliatkov – nízka plynotvornosť jadier
  - Výroba veľmi zložitých geometrií jadier



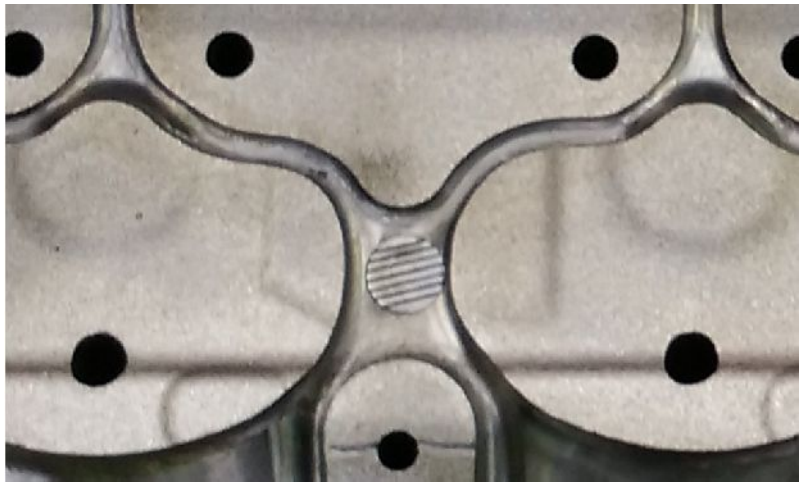
ÚMET
ÚSTAV METALURGIE

Výhody anorganických spojív



Špecifiká pre anorganické spojivá

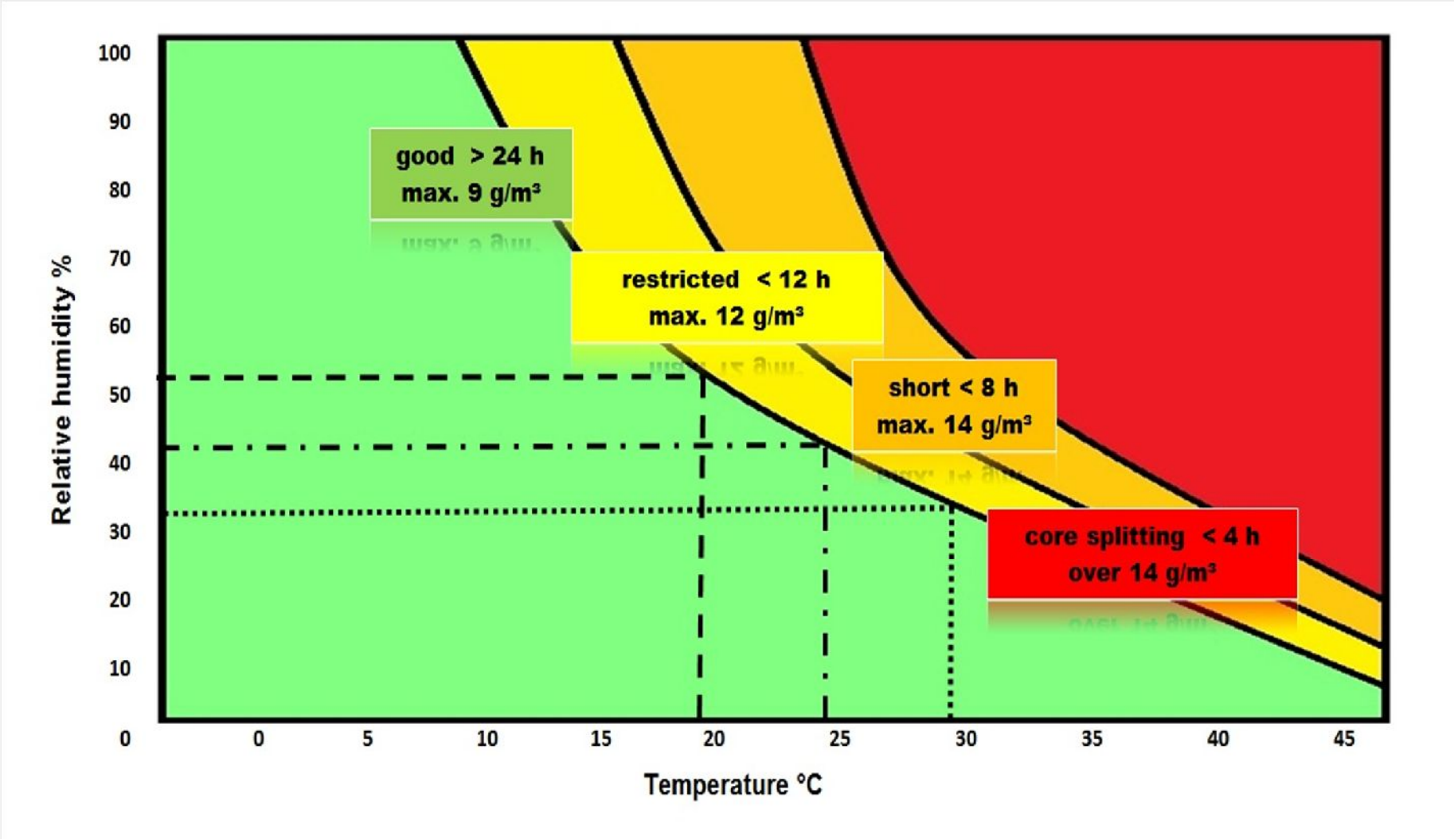
- Design jadra
  - Objem – dá sa znížiť až o 30%
  - Geometria – musí počítať s umiestnením vstreľovacích miest (na jadre) a odvzdušňovacích kanálov (v jadrovníku)



- Jadrovníky
  - 100% stav (hladký povrch..)
  - Vyhrievanie (elektricky, olejom)

- Proces výroby
  - Cyklus výroby
  - Konštrukcia stroja
  - Manipulácia a skladovanie jadier
  - Odjadrenie (iný postup, frekvencie, T)
  - Regenerácia ostriva

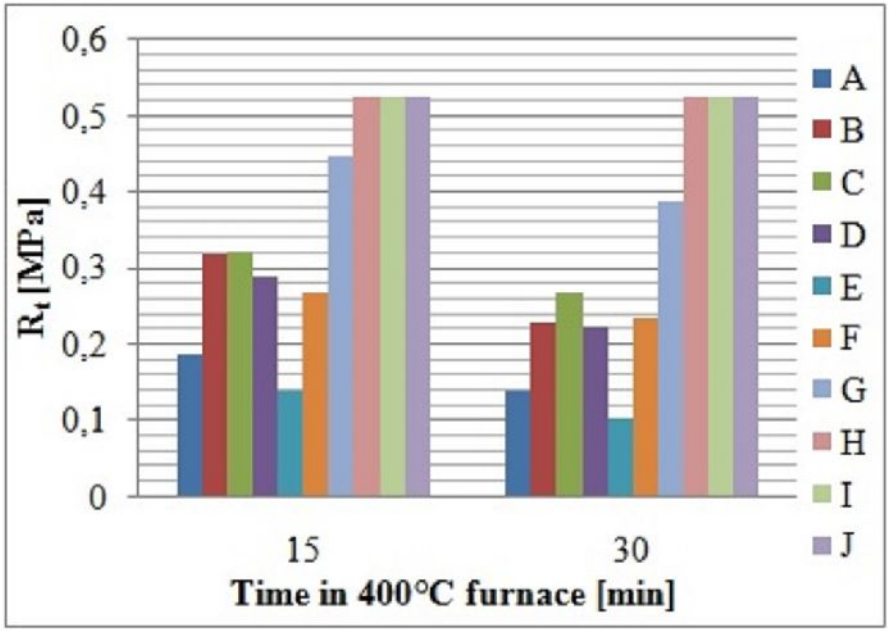
Špecifiká pre anorganické spojivá – skladovateľnosť jadier

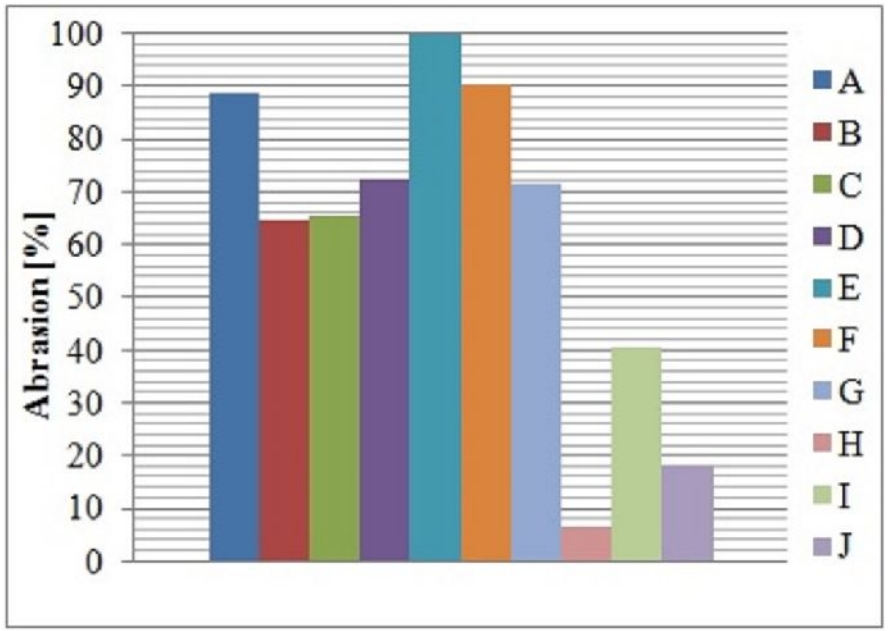


Návrh metódy pre meranie rozpadavosti

- Meranie pevnosti v strihu (valčeky) po tepelnom zaťažení 400°C po dobu 15 a 30 minút
- Meranie oteru (hranolčeky) po tepelnom zaťažení 400°C po dobu 10 minút

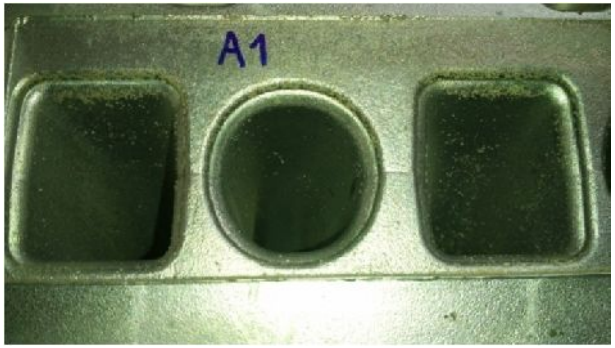
Výsledky meraní rôznych jadrových zmesí:

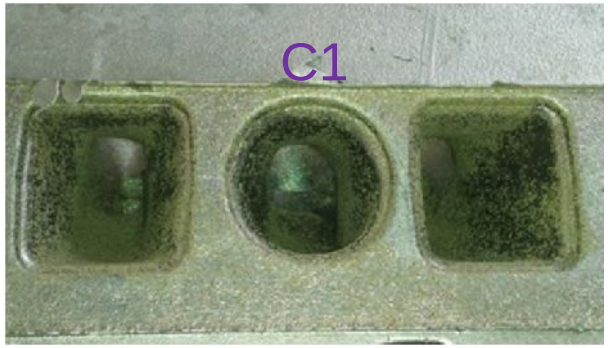




Prevádzková skúška – Odstránenie penetrácie v sacích a výfukových kanáloch

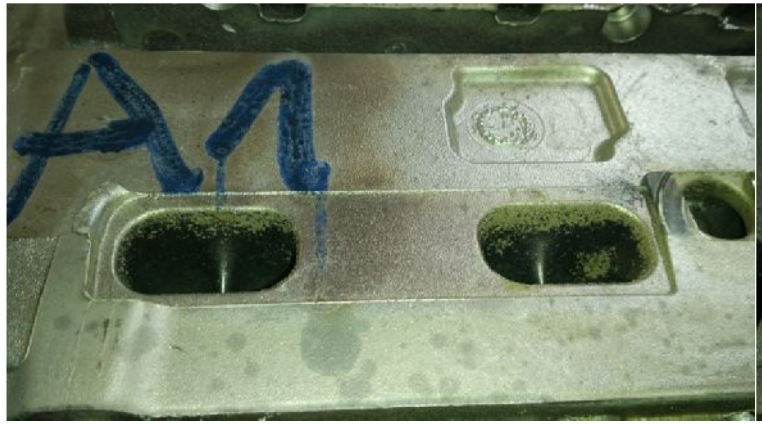
- Navrhnuté recepty
  - **A** – sériový systém
  - **B** – systém s novým aditívom (zlepšujúcim povrch)
  - **C** – geopolymérne spojivo (súčasť skúšky alternatívneho dodávateľa)
  - **D** – systém s novým aditívom (lepšie zhutnenie a rozpadavosť)





ÚSTAV METALURGIE

Prevádzková skúška – Odstránenie penetrácie v sacích a výfukových kanáloch



ÚSTAV METALURGIE

Plánované merania a skúšky

- **Vplyv použitia iných druhov ostrív** (kremenné, nekremenné, ich kombinácia)
- **Skúška rozpadavosti na testovacom odliatku Decoring Demonstrator** – spolupráca s Nemak Linz
- **Skladovateľnosť jadier** – skúška v klimatickej komore pri statických a dynamických podmienkach vlhkosť/teplota
- **Vplyv vlhkosti a teploty na možnosti odjadrenia**
- **Možnosti ďalšej redukcie penetrácie v sacích a výfukových kanáloch**

Záver:

- ✓ Anorganické spojivové systémy na báze alkalických silikátov patria k najekologickejším
- ✓ Ich použitie vo veľkosériových produkciách má významný prínos
- ✓ Oproti organickým spojivám majú určité špecifiká
- ✓ Medzi najdôležitejšie vlastnosti zmesí s anorganickými spojivami patria pevnosť, skladovateľnosť a rozpadavosť
- ✓ Autorom boli navrhnuté 2 metódy na meranie rozpadavosti, ktorých spoľahlivosť bude ďalej skúmaná na reálnom odliatku
- ✓ Použitím alternatívnej prísady sa dosiahlo zlepšenie povrchu v sacích a výfukových kanáloch

ÚMET
ÚSTAV METALURGIE

Použitá literatúra:

1. WALLENHORST, C. (2010). Chemical Background of Inorganic Binder systems - Focus on Core Production at the Molecular Level. In: Giesserei Rundschau. Vol. 57, No. 3/4, pp. 50 - 52. VÖG, Austria
2. POLZIN, H. (2014). *Inorganic binders for mould and core production in the foundry*. pp. 115 - 117. Schiele & Schön GmbH, Berlin.
3. MAJOR-GABRYŚ, K., DOBOSZ, S.M., JAKUBSKI, J. (2013). Modified hydrated sodium silicate as a modern binder for ecological moulding sands. In: *Manufacturing Technology.* Vol. 13, No. 1, pp. 68 - 73. UJEP. Czech republic
4. JELÍNEK, P. (1970). *Teorie slévárenské formy část I. Slévárenské formovací směsi.* pp. 14 - 21. VŠB, Czech republic
5. J. Wang, Z. Fan, H. Wang, X. Dong, N. Huang, China Foundry. Vol.4 No.1, 026-030 (2007).
6. K. Loechte, R. Boehm, Casting plant + Technology International. 3/2005, 6-11 (2005).
7.] J. Müller, et al, Slévárenství. No. 7-8, 235-240 (2015).
8. M. Franken, Giesserei. 90 Nr. 6, 182–184 (2003).
9. R. Škuta, Dehydration processes of alkaline silicates hardening, 2014 TU v Košiciach, Slovakia.
10. S. M. Dobosz, P. Jelínek, K. Major-Gabryś, China Foundry. Vol.8 No.4, 438-446 (2011).
11. J. Mueller, G. Weicker, J. Koerschgen, Giesserei-Praxis. 05/2007, 192-194 (2007).
12. L. Zaretskiy, International Journal of Metalcasting. Vol.10 Issue 1, 88-99 (2016).
13. I. Izdebska-Szanda, M. Angrecki, S. Matuszewski, Archives of Foundry Engineering. Vol.2 Special Issue 2/2012, 117-120 (2012).
14. K. Major-Gabrys, S.M. Dobosz, P. Jelínek, J. Jakubski, J. Beňo, Archives of Metallurgy and Materials. Vol.59 Issue 2, 739-742 (2014).
15. M. Conev, I. Vasková, M. Hrubovčáková, P. Hajdúch, Manufacturing Technology. Vol.16 No.2, 327-334 (2016).

ÚSTAV METALURGIE

Autor ďakuje za spoluprácu firme Nemak Slovakia s.r.o. a svojej školiteľke Doc.Ing. Ivete Vaskovej, PhD., ING-PAED IGIP.

Technická univerzita v Košiciach
Hutnícka fakulta
ÚSTAV METALURGIE

Róbert Dzurňák

Intenzifikácia výmeny tepla v tepelnom agregáte s využitím oxy-spaľovania

Metallurgia Junior 2016
19.-20.9.2016, Herľany

Ústav: Ústav metalurgie

Oddelenie: Oddelenie tepelná technika a plynárenstvo

Študijný odbor: 5.2.39. Hutníctvo

Študijný program: Tepelná technika

Školiteľ: doc. Ing. Ján Kizek, PhD

Začiatok štúdia: 01.09. 2014

Koniec štúdia: 31.08. 2018

13.9.2016

Obhájená písomná časť dizertačnej práce

- ✓ Zdroje energie, výmena tepla a hmoty
- ✓ Doprava energetických médií
- ✓ Efektívna prevádzka energetických zariadení
- ✓ Vybrané kapitoly z termomechaniky
- ✓ Čisté energetické technológie

2.6.2015

- ✓ *Skúška z AJ*

Aktivity:

- ✓ cvičenia z: Aplikovaný softvér I, II

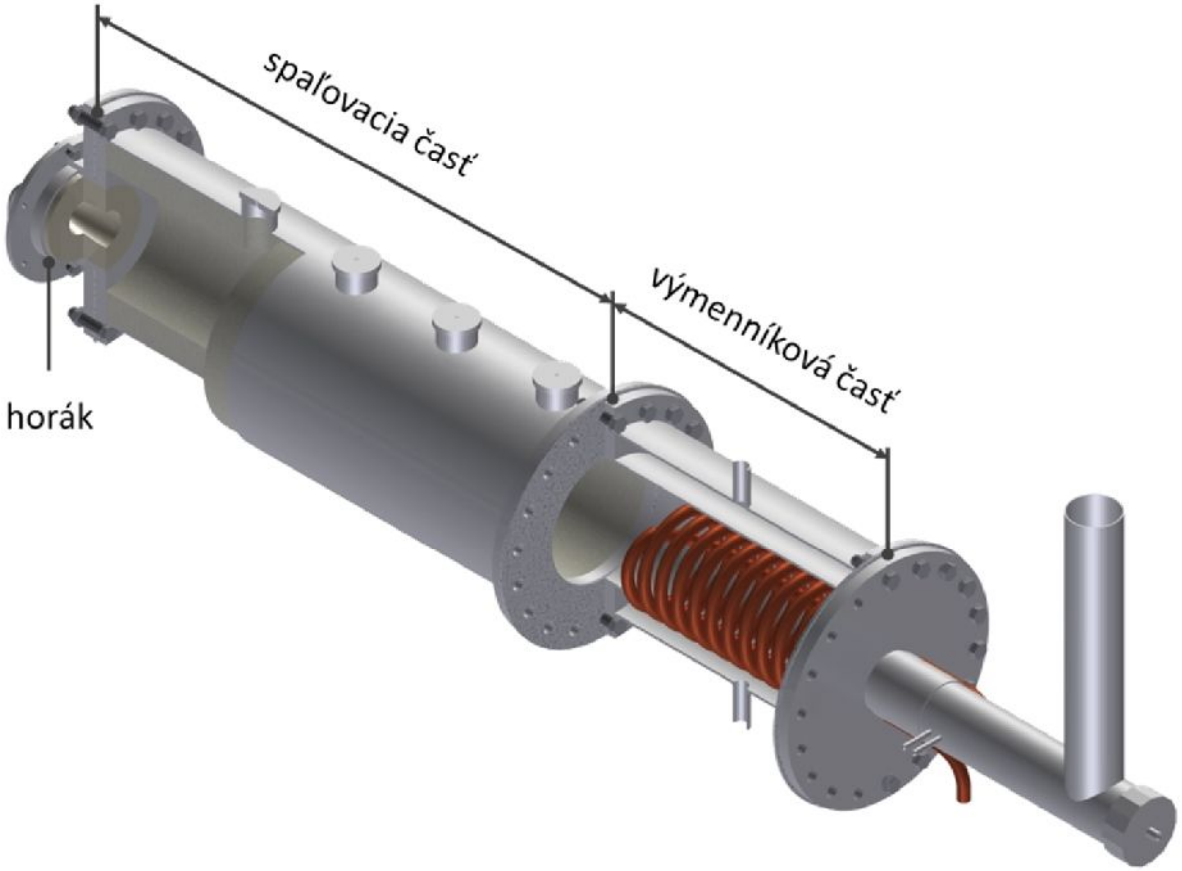
  Softvér v tepelnej technike

- ✓ bakalársky projekt,

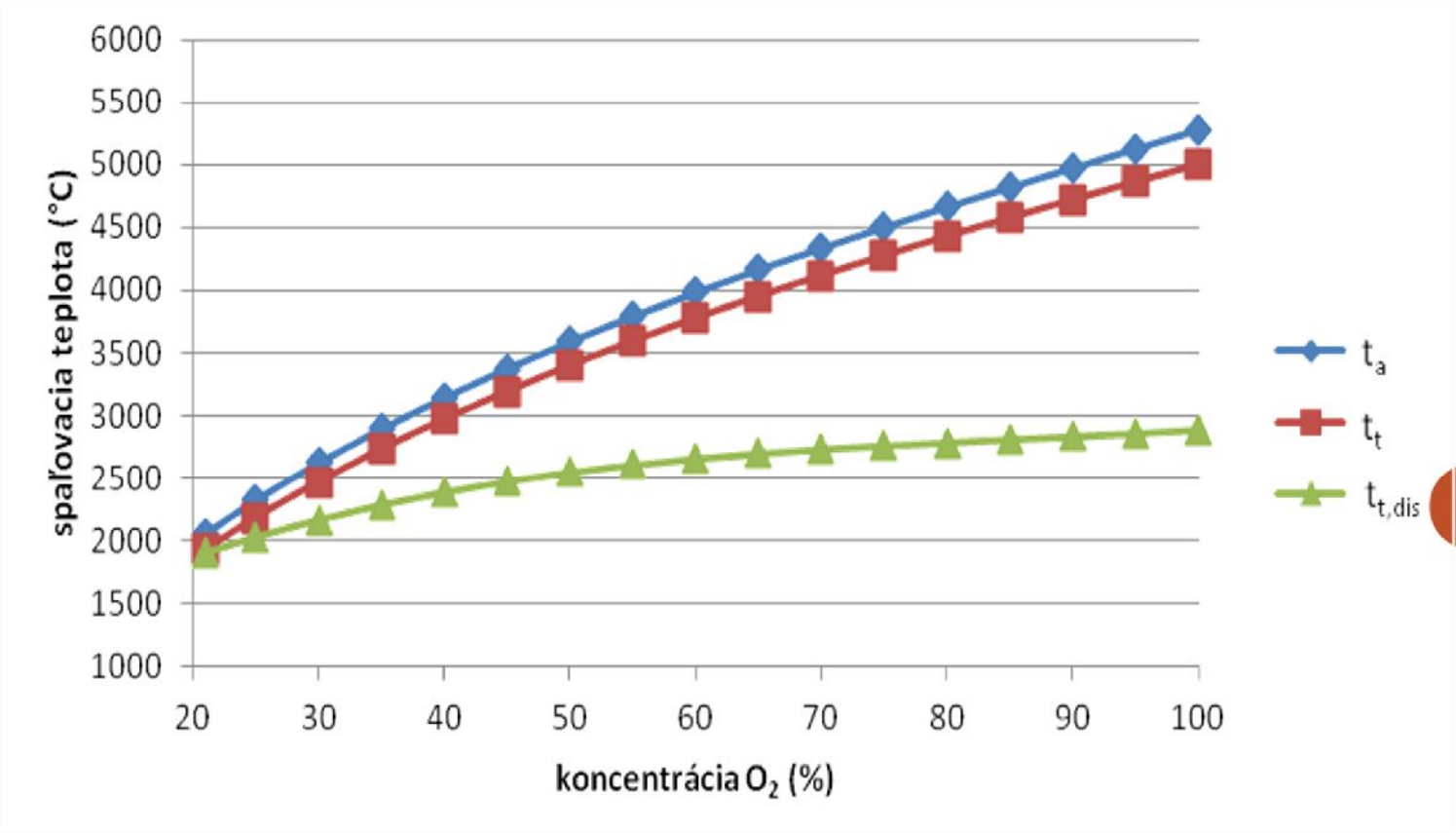
- ✓ spolupráca na projektoch VEGA

  No.1/0578/16

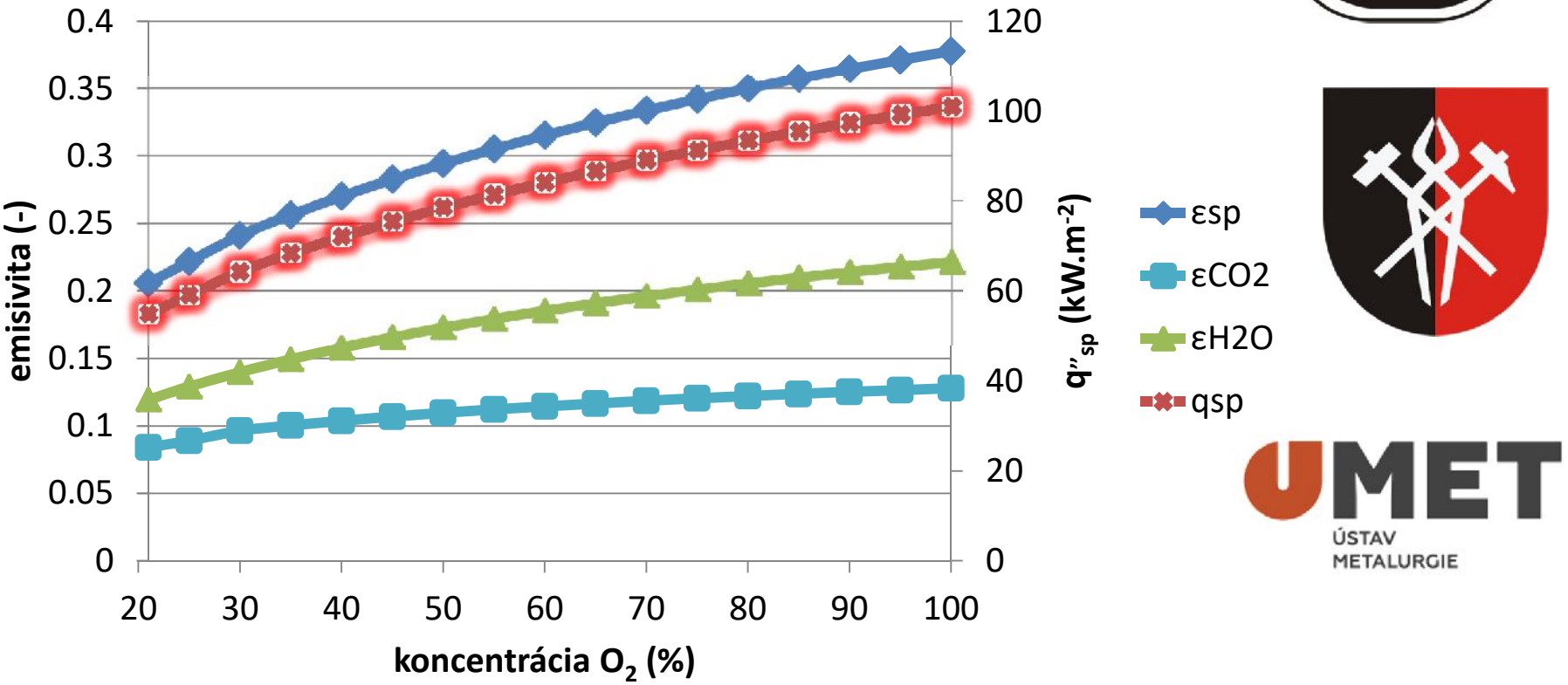
ÚSTAV METALURGIE



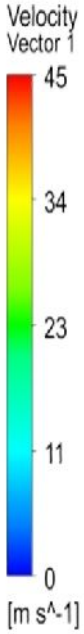
UMET
ÚSTAV
METALURGIE

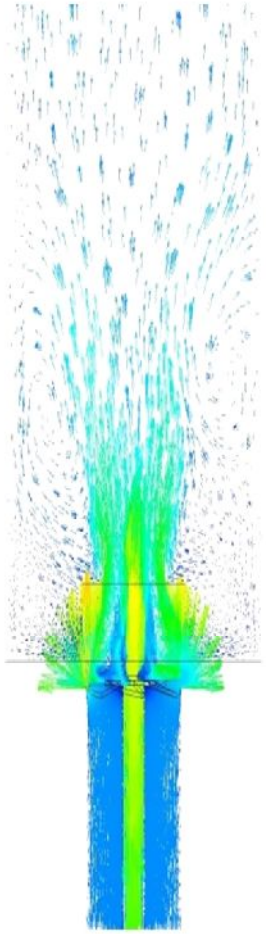


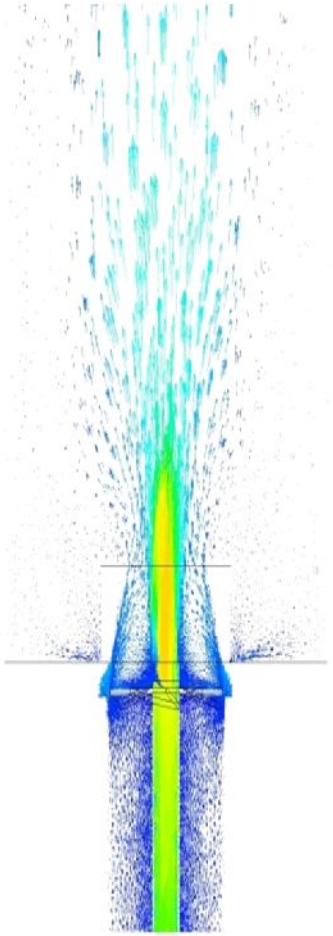
ÚSTAV METALURGIE



ÚSTAV METALURGIE





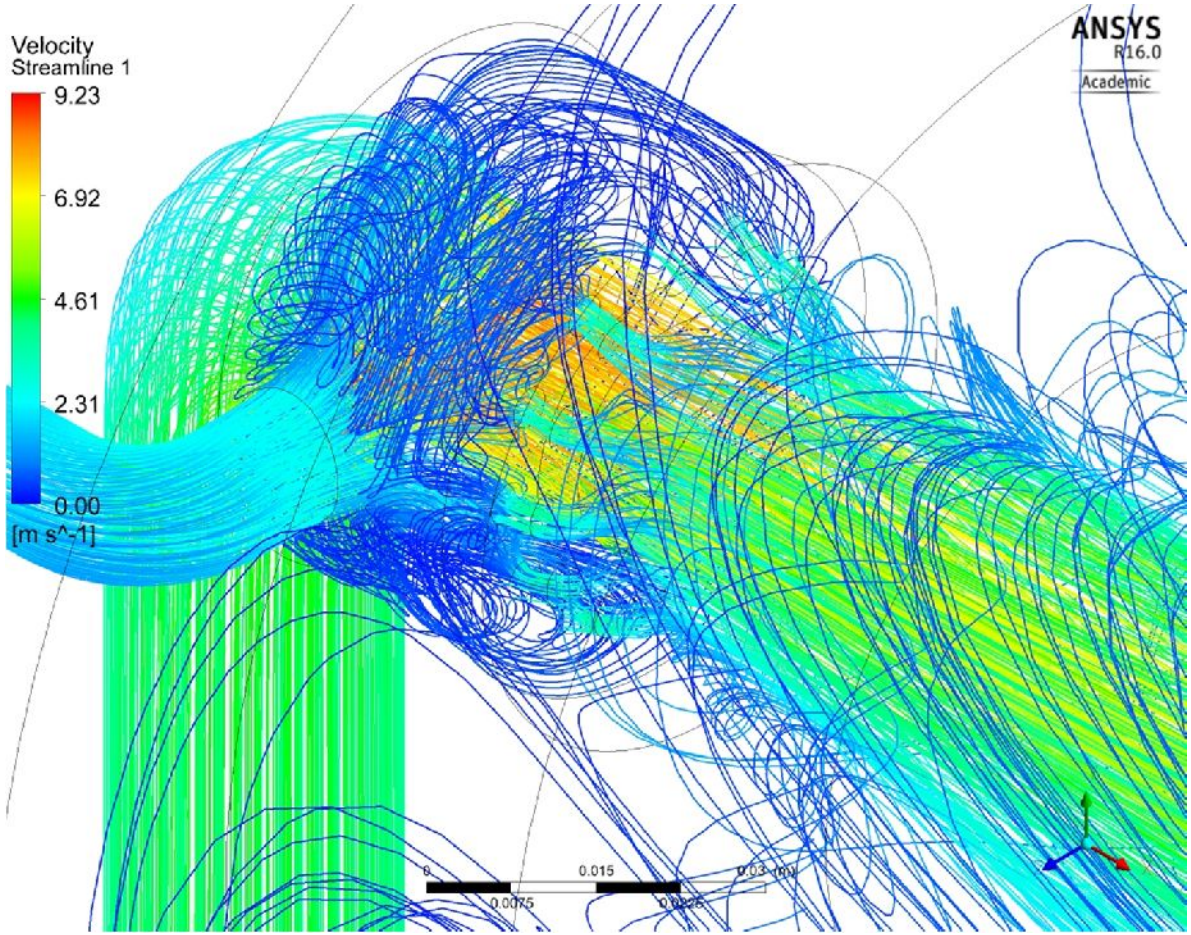


ANSYS
R16.0
Academic

21%

100%

ÚSTAV
METALURGIE



UMET
ÚSTAV
METALURGIE

Publikačná činnosť

AAB - Vedecké monografie vydané v domácich vydavateľstvách (1)

Obohacovanie horľavej zmesi kyslíkom v praxi / Gustáv Jablonský, Marcel Pástor, Róbert Dzurňák - 1. vyd. - Košice : TU - 2015. - 92 s.. - ISBN 978-80-553-2414-2.

AFD - Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách (19)

Vplyv splyňovacieho činidla na kvalitu energoplynu z biomasy / Róbert Dzurňák, Ján Kizek, Gustáv Jablonský - 2014. In: Seminár z energetických procesov : Zborník vedeckých prác z konferencie pre doktorandov a mladých vedeckých pracovníkov : 1. ročník : 11. december 2014, Košice. - Košice : TU, 2014 S. 21-26. - ISBN 978-80-553-1870-7

Využitie etanolu v energetických procesoch / Róbert Dzurňák, Ján Kizek, Miroslav Dudrik - 2014. In: Seminár z energetických procesov : Zborník vedeckých prác z konferencie pre doktorandov a mladých vedeckých pracovníkov : 1. ročník : 11. december 2014, Košice. - Košice : TU, 2014 S. 15-20. - ISBN 978-80-553-1870-7

ÚSTAV METALURGIE

Publikačná činnosť

Vplyv oxidačného činidla na spaľovací proces pri spaľovaní plynných palív / Miroslav Dudrik ... [et al.] - 2014. In: Seminár z energetických procesov. - Košice : TU, 2014 S. 11-14. - ISBN 978-80-553-1870-7

Heat transfer during the sintering process of iron ore / Jana Nalevanková ... [et al.] - 2015. In: ISeC 2015. - Bratislava : NEXSYS, 2015 S. 214-220. - ISBN 978-80-972051-0-2

Comparison of working fluids for ORC geothermal power plant Ďurkov / Miroslava Kukurugyová ... [et al.] - 2015. In: ISeC 2015. - Bratislava : NEXSYS, 2015 S. 180-187. - ISBN 978-80-972051-0-2

Effect of the gasifying agent on the biomass gasification process / Róbert Dzurňák ... [et al.] - 2015. In: ISeC 2015. - Bratislava : NEXSYS, 2015 S. 1-6. - ISBN 978-80-972051-0-2

Thermal processes that occur during sinter production / Jana Nalevanková ... [et al.] - 2015. In: Energetické premeny v priemysle. - Košice : TU, 2015 S. 119-123. - ISBN 978-80-553-2202-5

ÚSTAV METALURGIE

Publikačná činnosť

Mathematical model of heat work the shaft furnace / Róbert Dzurňák ... [et al.] - 2015. In: Energetické premeny v priemysle. - Košice : TU, 2015 S. 16-20. - ISBN 978-80-553-2202-5

Effect of changes in external conditions for geothermal kalina cycleoperated in cogeneration / Miroslava Kukurugyová ... [et al.] - 2015. In: Energetické premeny v priemysle. - Košice : TU, 2015 S. 91-97. - ISBN 978-80-553-2202-5

Perspectives and problems related to biomass gasification / Magdaléna Repášová, Ladislav Lukáč, Róbert Dzurňák - 2015. In: Energetické premeny v priemysle. - Košice : TU, 2015 S. 142-147. - ISBN 978-80-553-2202-5

Effect of location of the flue gas channel at combustion enriched air on the temperature field of unit / Gustáv Jablonský ... [et al.] - 2015. In: Energetické premeny v priemysle. - Košice : TU, 2015 S. 45-48. - ISBN 978-80-553-2202-5

ÚSTAV METALURGIE

Záver:

- ✓ Koncentrácia zložky O_2 významnou mierou prispieva k intenzifikácií tepla v tepelnom agregáte
- ✓ Prevláda prenos tepla – žiarením pomocou zložiek CO_2,H_2O, ktorých koncentrácia v spalinách rastie pri oxy- spaľovaní

ÚMET
ÚSTAV
METALURGIE

Použitá literatúra:

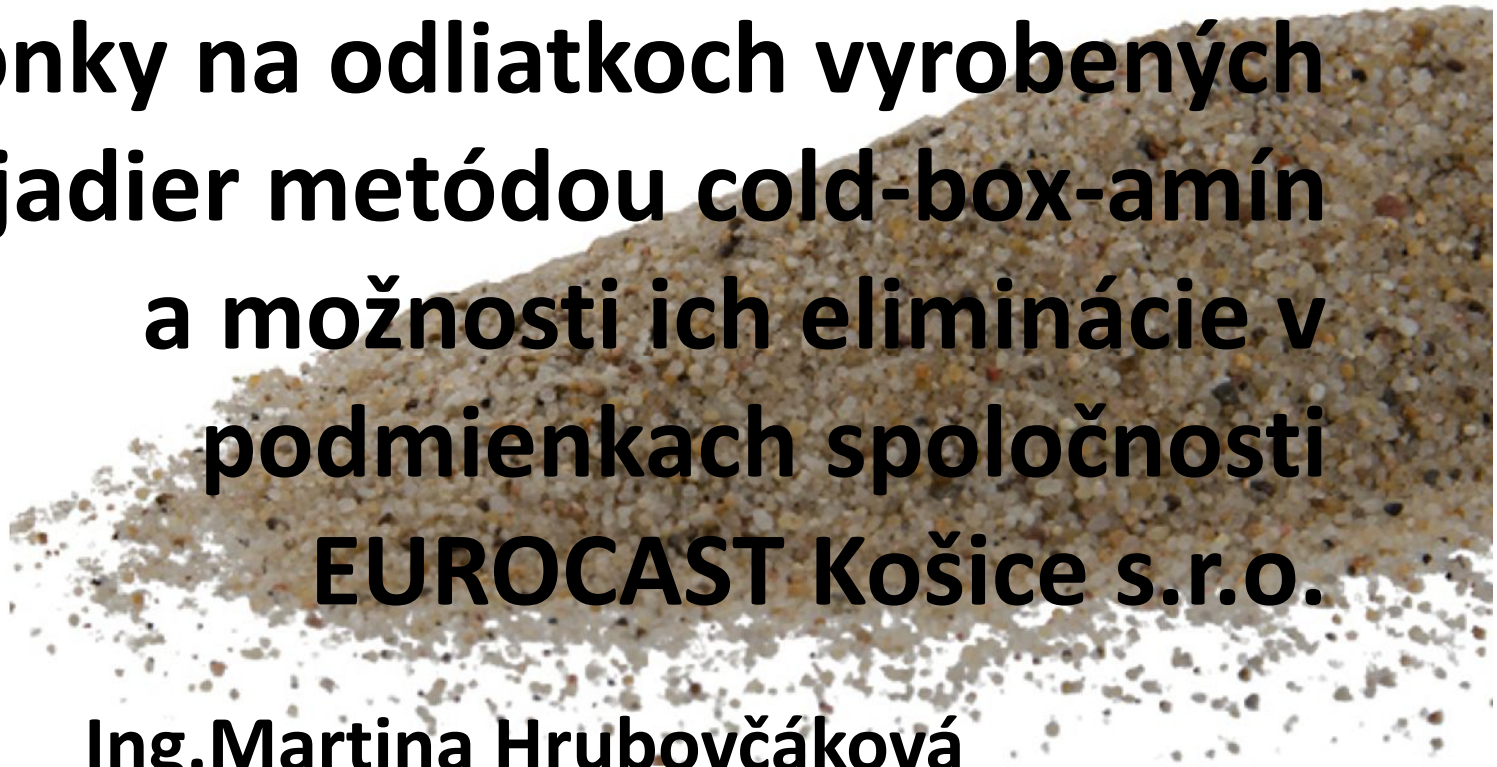
[1] BAUKAL, Charles E.:Oxygen- enhanced combustion,1.vyd.,1998,ISBN:0-8493-1695-2
[2].VARGA, Augustín: Tepelná technika v hutníctve. 1. vyd. 1999. ISBN 80-7099-449-5.
[3].VARGA,Augustin. KIZEK,Ján. Dudrik,Miroslav: Oxidačné činidlo v procese spaľovania, 1.vyd.,Košice,TUKE ,2015,
[4].FÍK, Jozef: Zemní plyn. 1. vyd. 2006. ISBN 80-86028-22-4.
[5].RÉDR, Miroslav, PŘIHODA, Miroslav: Základy tepelné techniky,SNTL,Praha 1991,ISBN:80-03-00366-0
[6].MAHALLAWY F., HABIK S.,:Fundamentals and technology of combustion,Elsevier,2002, ISBN:0-08-044108-8
[7].LUKÁČ, L.: Hutnícke pece. ES VŠT Košice, 1989, ISBN 80-7099-038-4
[8].BAUKAL, Charles E.: Heat transfer in industrial combustion. CRC Press LLC, 2000. ISBN 0-8493-1699-5.
[9].H.C. Hottel, The Melchett Lecture for 1960: Radiative Transfer in Combustion Chambers, J. Inst. Fuel, 34, 220-234, 1961.
[10].HOOGENDOORN,C.J., BALLINTIJN,C.M.,DORRESTEIJN W.R.: Heat-flux studies in vertical tubefurnaces,J.Inst.Fuel,43
[11].SELCUK,N.,SIDDALL, R.G., BEÉR,J.M.,: Predictionof the effect of flame lenghton temperatureand radiative heat flux distributionsin a process fluid heater, J. Inst., Fuel 43, 89-96,1975
[12].KOBAYASHI, H. et. al.: Technical and economic evaluation of oxygen enriched combustion systems for industrial furnace applications. In: Industrial Combustion Technologies. 1986, s. 153–163.
[13].MCALLISTER, Sara ,CHEN, Jyh-Yuan – FERNANDEZ-PELLO, A. Carlos: Fundamentals of combustion processes. New York: SPRINGER, 2011. ISBN 978-1-4419-7942-1.
[14].BRUNKLAUS,J.H: Stavba priemyselných peci, Praha,1966
[15].RÉDR, Miroslav, GOTTWALD, Miroslav, ŘÍMAN, Antonín, REJČ, Rudolf: Tepelné výpočty a optimalizace vyzdívek prumyslových pecí,SNTL,Praha,1975
[16].MODEST,Michael: Radiative heat transfer, New York : McGraw-Hill, 1993,ISBN:0-07-042675-9

ÚSTAV METALURGIE

Poďakovanie

Autor ďakuje za podporu projektuVEGA No.1/0578/16

Výronky na odliatkoch vyrobených z jadier metódou cold-box-amín a možnosti ich eliminácie v podmienkach spoločnosti EUROCAST Košice s.r.o.



Ing.Martina Hrubovčáková

Školiteľ: Doc.Ing.Iveta Vasková, PhD., Ing. PAED IGIP

3.ročník

Publikačná činnosť:

Počet záznamov: 12

- ADF - Vedecké práce v domácich nekarentovaných časopisoch (1)
- AFC - Publikované príspevky na zahraničných vedeckých konferenciách (2)
- AFD - Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách (5)
- AFH - Abstrakty príspevkov z domácich konferencií (1)
- ADE - Vedecké práce v zahraničných nekarentovaných časopisoch (2)
- BEC - Odborné práce v zahraničných recenzovaných zborníkoch (konferenčných aj nekonferenčných) (1)

Skupina N - Nové kategórie EPC v zmysle Vyhlášky č. 456/2012 (ADM, ADN, AEM, AEN, BDM, BDN, CBA, CBB)

Počet záznamov: 4

- ADM - Vedecké práce v zahraničných časopisoch registrovaných v databázach Web of Science alebo SCOPUS (3)
- ADN - Vedecké práce v domácich časopisoch registrovaných v databázach Web of Science alebo SCOPUS (1)

Uverejnené v najbližších mesiacoch: 4

Menný zoznam publikácií:

ADF - Vedecké práce v domácich nekarentovaných časopisoch

ADF001 [97078] **Influence of operating factors on properties of furan mixtures** / M. Dziaková, I. Vasková, D. Fecko - 2010.In:Acta Metallurgica Slovaca. Roč. 16, č. 1 (2010), s. 58-63. - ISSN 1338-1156 [DZIAKOVÁ, Martina - VASKOVÁ, Iveta - FECKO, Daniel]

AFC - Publikované príspevky na zahraničných vedeckých konferenciách

AFC001 [98092] **Influence of dust and new sand addition on mechanical properties of furan sand mixtures** / I. Vasková, M. Dziaková - 2010. - 1 elektronický optický disk (CD-ROM).In: Casting Production - Progress through Knowledge, Quality and Environmental Protection : 10th international foundrymen conference : proceedings book : Opatija, June 10-12, 2010. - Sisak : Faculty of Metallurgy University of Zagreb, 2010 P. 1-7. - ISBN 978-953-7082-11-6 [VASKOVÁ, Iveta - DZIAKOVÁ, Martina]

AFD - Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách

AFD001 [102233] **Vývoj formovacích a jadrových zmesí a možnosti ich opätovného využitia** / Iveta Vasková ... [et al.] - 2010.In: Quo vadis foundry 3 : Ekologické aspekty zlievarenstva a hutníctva 1 : zborník prednášok z konferencie : Tatranská Lomnica, 5.-7. októbra 2010. - Košice : TU, HF, 2010 S. 211-219. - ISBN 978-80-553-0506-6 [VASKOVÁ, Iveta - FUTÁŠ, Peter - MALIK, Jozef – DZIAKOVÁ, Martina]

AFD002 [102236] **Vplyv podielu prachu v regeneráte na vlastnosti furánových zmesí** / Martina Dziaková, Iveta Vasková - 2010.In: Quo vadis foundry 3 : Ekologické aspekty zlievarenstva a hutníctva 1 : zborník prednášok z konferencie : Tatranská Lomnica, 5.-7. októbra 2010. - Košice : TU, HF, 2010 S. 49-52. - ISBN 978-80-553-0506-6 [DZIAKOVÁ, Martina - VASKOVÁ, Iveta]

AFH - Abstrakty príspevkov z domácich konferencií

AFH001 [116166] **Skúsenosti s používaním furánových zmesí v zlievarňach** / Martina Dziaková - 2011. - 1 elektronický optický disk (CD-ROM).In: EKO 2011 : zborník abstraktov : medzinárodná ekologická súťaž : 27. október 2011, Košice. - Košice : TU, 2011 S. 23-24. - ISBN 978-80-553-0729-9 [DZIAKOVÁ, Martina]

Menný zoznam publikácií:

ADC - Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch(1)
ADC001 [151090] **Influence of technological parameters of furane mixtures on shrinkage creation in ductile cast iron castings** / Vasková ... [et al.] - 2014.In: Archives of Metallurgy and Materials. Vol. 59, no. 3 (2014), p. 1037-1040. - ISSN 1733-3490 [VASKOVÁ, Iveta - HRUBOVČÁKOVÁ, Martina - MALIK, Jozef - EPERJEŠI, Štefan]

ADE - Vedecké práce v zahraničných nekarentovaných časopisoch(2)
ADE001 [160584] **Burrs from cores produced by cold-box- amine method and possibility of their elimination in Eurocast Košice s.r.o. company** / I. Vasková, M. Hrubovčáková - 2015.In: Archives of foundry engineering. Vol. 15, special no. 1 (2015), p. 115-120. - ISSN 1897-3310 [VASKOVÁ, Iveta - HRUBOVČÁKOVÁ, Martina]

ADE002 [168168] **Possibilities of burrs elimination from cores produced with cold-box-amine technology** / Iveta Vasková, Martina Hrubovčáková - 2015.In: News of science and education : Pedagogical sciences medicine construction and architecture technical sciences. No. 11 (35) (2015), p. 103-111. - ISSN 2312-2773 [VASKOVÁ, Iveta - HRUBOVČÁKOVÁ, Martina]

ADM - Vedecké práce v zahraničných časopisoch registrovaných v databázach Web of Science alebo SCOPUS(3)
ADM001 [146705] **Ecological Binding Materials of First Generation** / Iveta Vasková, Martina Hrubovčáková - 2014.In: Archives of foundry engineering. Vol. 14, no. 2 (2014), p. 123-128. - ISSN 1897-3310 [VASKOVÁ, Iveta - HRUBOVČÁKOVÁ, Martina]

ADM002 [163085] **Hydrogen Removal from Liquid Metal** / Iveta Vasková ... [et al.] - 2015.In: Manufacturing Technology. Vol. 15, no. 4 (2015), p. 737-739. - ISSN 1213-2489 [VASKOVÁ, Iveta - JANČOK, Jozef - HRUBOVČÁKOVÁ, Martina - CONEV, Martin]

ADM003 [170618] **Impact of Silica Sand Granulometry on Bending Strength of Cores Produced by ASK Inotec Process** / Martin Conev ... [et al.] - 2016.In: Manufacturing Technology. Vol. 16, no. 2 (2016), p. 327-334. - ISSN 1213-2489 [CONEV, Martin – VASKOVÁ, Iveta - HRUBOVČÁKOVÁ, Martina - HAJDÚCH, Peter]

ADN - Vedecké práce v domácich časopisoch registrovaných v databázach Web of Science alebo SCOPUS(1)
ADN001 [157621] **Possibilities of burrs elimination from cores produced with cold-box-amine technology** / Martina Hrubovčáková, Iveta Vasková - 2015.In: Acta Metallurgica Slovaca. Roč. 21, č. 1 (2015), s. 78-85. - ISSN 1335-1532 Spôsob prístupu: *http://www.qip-journal.eu/index.php/ams/article/view/548/489*.[HRUBOVČÁKOVÁ, Martina - VASKOVÁ, Iveta]

Menný zoznam publikácií:

AFC - Publikované príspevky na zahraničných vedeckých konferenciách(1)

AFC001 [151576] **Bentonite - clay binder of many generations** / Iveta Vasková ... [et al.] - 2014.In: 14th International Foundrymen Conference : Development and Optimalization of the castings production Processes : abstracts book : Opatija, May 15-16, 2014. – Zagreb : University of Zagreb, 2014 P. 1-10. - ISBN 978-953-7082-17-8 [VASKOVÁ, Iveta - HRUBOVČÁKOVÁ, Martina - NEUDERT, Alois - FECKO, Daniel]

AFD - Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách(3)

AFD001 [126076] **Závislosť vlastností furanových zmesí od prevádzkových faktorov** / I.Vasková, M. Hrubovčáková - 2012.In: Quo Vadis Zlievarenstvo : zborník z konferencie : 4. ročník medzinárodnej konferencie : Tále, 10. - 12.10.2012. - Košice : TU, 2012 S. 192-198. - ISBN 978-80-553-1127-2 [VASKOVÁ, Iveta - HRUBOVČÁKOVÁ, Martina]

AFD002 [165148] **Vplyv zloženia jadrovej zmesi na výskyt výronkov na odliatkoch z jadier vyrobených technológiou cold-box-amín** / Martina Hrubovčáková, Iveta Vasková, Martin Conev - 2015.In: Quo vadis zlievarenstvo 2015. - Košice : TU, 2015 S. 42-52. ISSN 978-80-553-2226-1 [HRUBOVČÁKOVÁ, Martina - VASKOVÁ, Iveta - CONEV, Martin]

AFD003 [165150] **Vplyv chemického zloženia na tvorbu stiahnutín pre rôzne hrúbky stien odliatkov z tvárnej liatiny** / Martin Conev, Iveta Vasková, Martina Hrubovčáková - 2015.In: Quo vadis zlievarenstvo 2015. - Košice : TU, 2015 S. 27-34. - ISBN 978-80-553-2226-1 [CONEV, Martin - VASKOVÁ, Iveta - HRUBOVČÁKOVÁ, Martina]

BEC - Odborné práce v zahraničných recenzovaných zborníkoch (konferenčných aj nekonferenčných)(1)

BEC001 [122234] **Physical And Chemical Clay Binder Characteristics From Various Locality And Their Influence On Some Technological Properties Of Bentonite Moulding Mixtures** / Iveta Vasková, Martina Hrubovčáková - 2012. - 1 elektronický optický disk (CD-ROM).In: Sustainable Development in Foundry Materials and Technologies : 12th international foundrymen conference : proceedings book : Opatija, May 24-25, 2012. - Zagreb : University of Zagreb, 2012 P. 454-463. - ISBN 978-953-7082-14-7 [VASKOVÁ, Iveta - HRUBOVČÁKOVÁ, Martina]

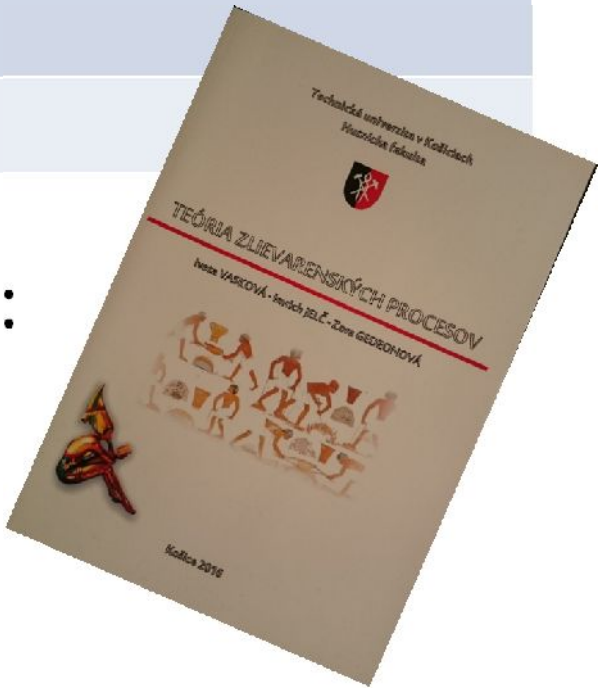
<table>
<tr><td colspan="4">Individuálny študijný plán doktorandského štúdia</td><td>Kredity</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="4">Cudzí jazyk (anglický) – skúška / certifikát</td><td>20/20</td><td></td></tr>
<tr><td rowspan="2">Študijná časť</td><td colspan="3">Voliteľné predmety:
(3-5 predmetov) za 1 predmet 20 kreditov</td><td>80/100</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="3">Písomná časť dizertačnej skúšky</td><td>30/30</td><td></td></tr>
<tr><td rowspan="11">Vedecká časť</td><td colspan="3"></td><td>Kredity</td><td>Plnenie</td></tr>
<tr><td colspan="2">Článok v karentovanom časopise
(v indexovanom v Current Contents)</td><td>50/1 článok</td><td>50</td></tr>
<tr><td colspan="2">Článok v časopise, indexovanom časopise (Web of Science, SCOPUS)</td><td>20</td><td>80</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Vedecký článok</td><td>v zahraničí,
vo svetovom jazyku</td><td>15</td><td>30</td></tr>
<tr><td>v domácom časopise</td><td>10</td><td>10</td></tr>
<tr><td>v recenzovanom zborníku z medzinárodnej konferencie (aj v SR)</td><td>10</td><td>20</td></tr>
<tr><td>v recenzovanom zborníku z domácej konferencie</td><td>8</td><td>48</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Citácie- ohlasy</td><td>v zahraničných publikáciách</td><td></td><td>1</td></tr>
<tr><td>v domácich publikáciách</td><td></td><td>1</td></tr>
<tr><td colspan="3">Podanie dizertačnej práce a jej doporučenie k obhajobe</td><td>0/30</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="3">Seminár pred obhajobou na katedre</td><td>0/10</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="4">Suma kreditov za riadne skončenie
III. stupňa vysokoškolského štúdia (minimálne 180 kreditov)</td><td>368 kreditov</td><td></td></tr>
</table>

Pedagogická činnosť:

PREDMET	Počet hodín týždenne
Procesy na rozhraní forma – kov	2
Formovacie zmesi	2
Teória zlievarenských procesov	2
Ekonomika a riadenie podniku	2

+ editor vysokoškolskej učebnice:

Teória zlievarenských procesov



Účasť na konferenciách:

- **Spolupráca 2015**: Burrs from cores produced by Cold-Box-Amine method and possibility of their elimination in Eurocast Košice s.r.o. company
- **Metalurgia Junior 2015**: Possibilities of burrs elimination from cores produced with cold-box-amine technology v anglickom jazyku.
- **Quo vadis 2015**: Vplyv zloženia jadrovej zmesi na výskyt výronkov na odliatkoch z jadier vyrobených technológiou cold-box-amín
- **Arlamow 2016**: Opening material as the possibility of elimination veining in foundries.

Propagácia HF:

- Organizácia účasti HF

na Family Safety Day

v USS Košice 2015,2016

- Účasť na DOD TU,

  DOD HF

  Noc Výskumníkov

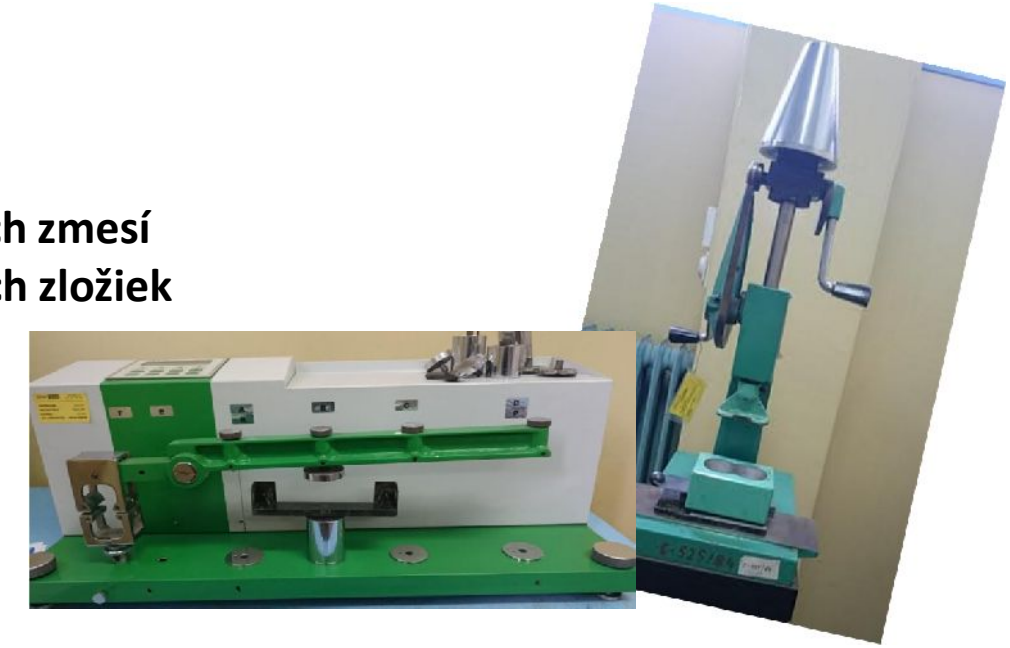
- Návrh a výroba propagačných materiálov HF

VÝRONKY NA ODLIATKOCH VYROBENÝCH Z JADIER METÓDOU COLD-BOX-AMÍN A MOŽNOSTI ICH ELIMINÁCIE V PODMIENKACH SPOLOČNOSTI EUROCAST KOŠICE S.R.O

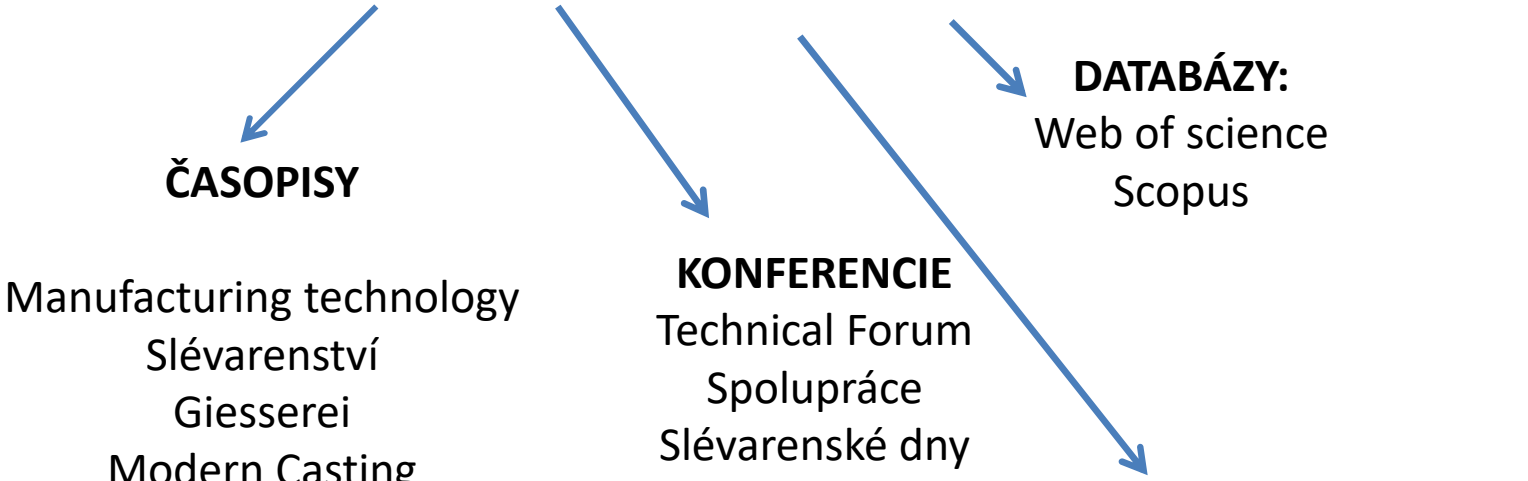
Použité experimentálne metódy práce

Metodika :

- **stanovenia granulometrického zloženia**
- **výroba jadier na vstreľovacom stroji KSA 40 v zlievarni Eurocast košice s.r.o.**
- **prípravy jadrovej zmesi v prevádzkových podmienkach**
- **prípravy jadrovej zmesi v prevádzkových podmienkach**
- **hodnotenia výsledkov prevedených experimentov v prevádzkových podmienkach**
- **stanovenia fázového zloženia**
- **stanovenia chemického zloženia**
- **pre mikroskopickú analýzu**
- **stanovenia termickej analýzy**
- **pre prípravu jednotlivých formovacích zmesí**
- **výroby foriem s použitím navrhnutých zložiek v laboratórnych podmienkach**



Dostupná literatúra



ČASOPISY

Manufacturing technology
Slévarenství
Giesserei
Modern Casting
Foundry Trade Journal

KONFERENCIE

Technical Forum
Spolupráce
Slévarenské dny

DATABÁZY:

Web of science
Scopus

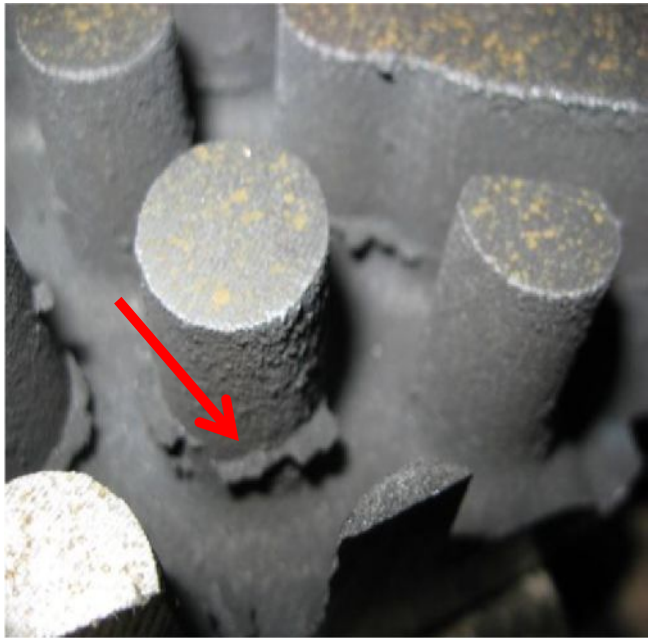
OSOBNOSTI ZLIEVARENSTVA

Jelínek, Elbel, Dobosz, Lochte

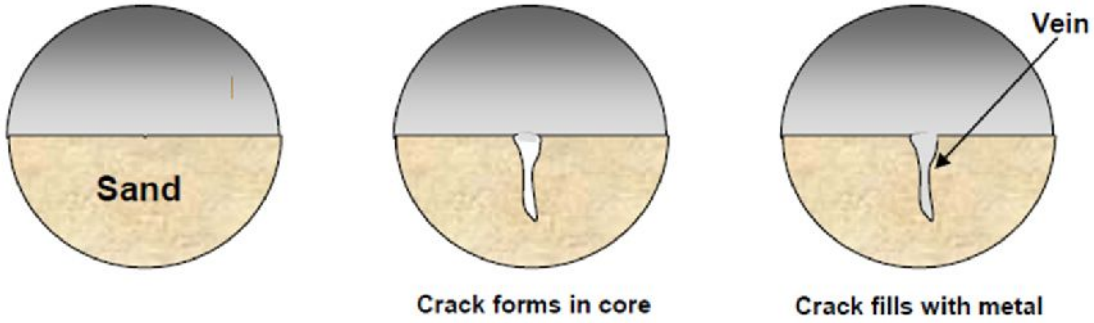
Výronky

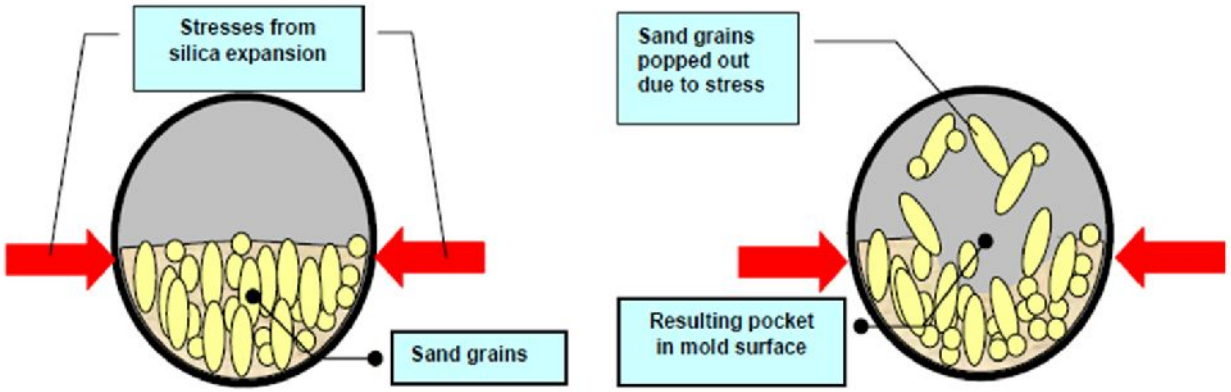
STN 421240:

- ***Charakterizované ako žilkovité alebo rebrovité sieťovie výrastkov na povrchu odliatkov***

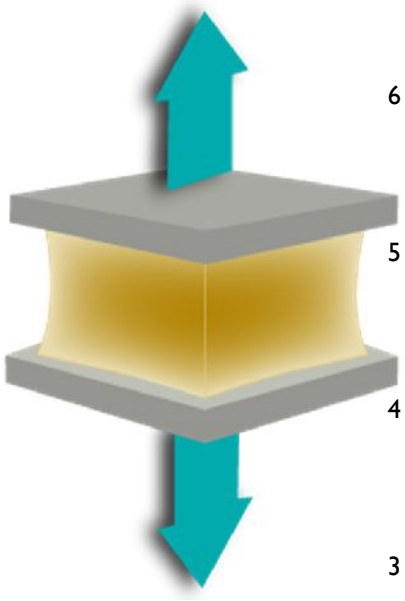


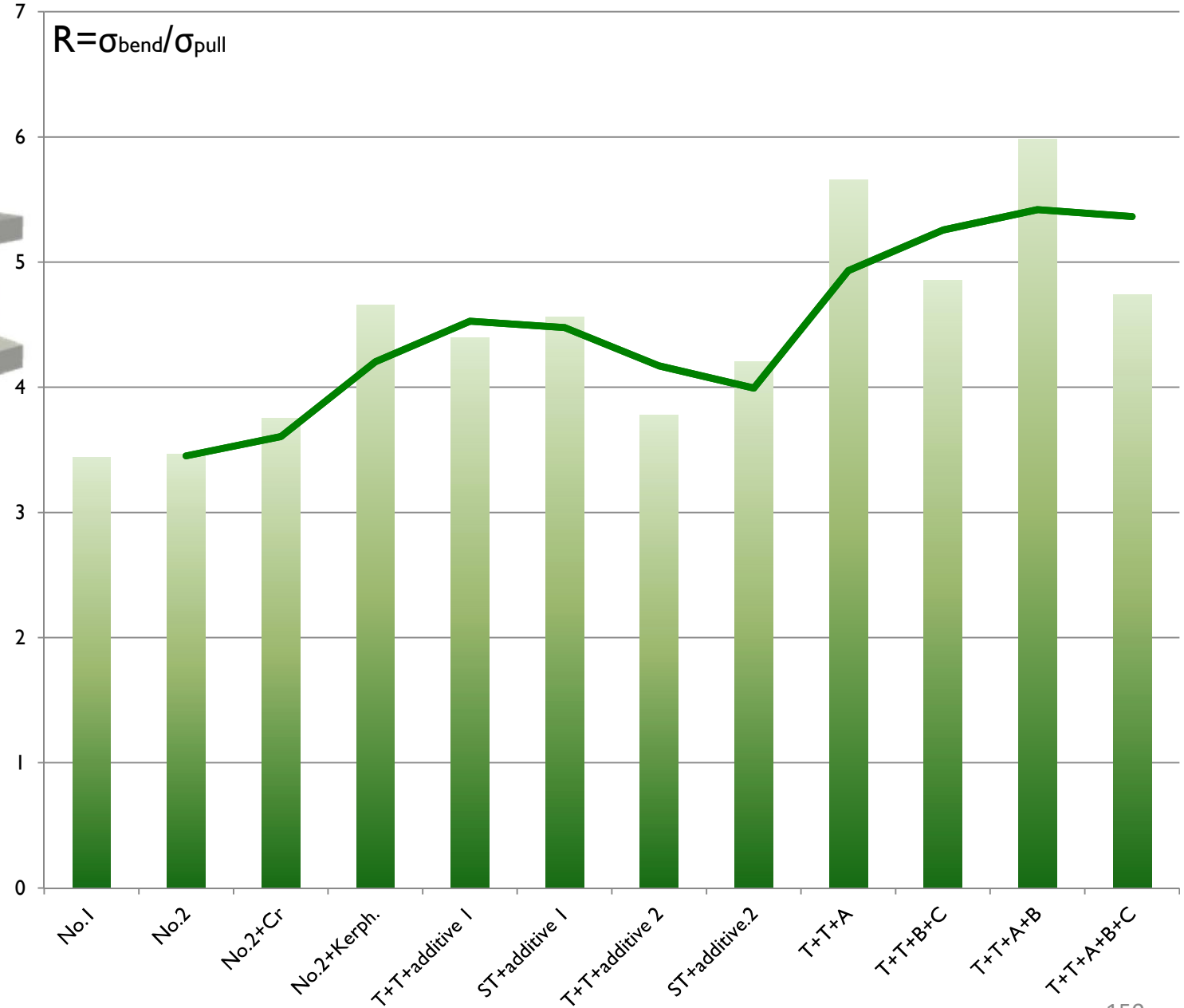
MECHANIZMUS VZNIKU VÝRONKOV





Možnosti eliminácie výronkov:




R=σbend/σpull
7
6
5
4
3
2
1
0
No.1
No.2
No.2+Cr
No.2+Kerph.
T+T+additive 1
ST+additive 1
T+T+additive 2
ST+additive.2
T+T+A
T+T+B+C
T+T+A+B
T+T+A+B+C

New additive: A: sekundárna surovina z priemyslu

B: nerozpustný polysacharid

C: oxidy železa

D: prírodné materiály

- **Dohoda so zlievarňou**
- **Dohoda so spoločnosťou, ktorá vyrába aditíva**
- **Vlastná výroba**
- **Patent**

OTÁZKY A NÁVRHY

- Presná doba pred odovzdaním dizertačnej práce
- Poriadok v maise????
- Odovzdanie dokumentov podľa novej akreditácie...????

Ďakujem za pozornosť

TECHNICAL UNIVERSITY OF KOŠICE
Faculty of Metallurgy
Institute of Metallurgy
Department of Metallurgy and Foundry

TECHNICKÁ UNIVERZITA v KOŠICIACH
HUTNÍCKA FAKULTA
ÚSTAV METALURGIE

Ing. Jozef Hudák

Štúdium vplyvu alternatívnych palív na kvalitu aglomerátu a technologické parametre aglomeračného procesu

Metalurgia Junior 2016

19. – 20.9. 2016, Herľany

Ústav: Ústav metalurgie

Oddelenie: Oddelenie hutníctva a zlievarenstva

Študijný odbor: 5.2.39. Hutníctvo

Študijný program: Hutníctvo

Školiteľ: prof. Ing. Mária Fröhlichová, CSc.

Začiatok štúdia: 01.09. 2013

Koniec štúdia: 31.08. 2017

ÚSTAV
METALURGIE

30.6.2015

Obhájená písomná časť dizertačnej práce

- ✓ Alternatívne spôsoby výroby surového železa
- ✓ Ekologické aspekty a spracovanie druhotných surovín v čiernej metalurgii
- ✓ Karbonizácia, hydrogenerácia a grafikácia palív
- ✓ Teoretické základy oceliarstva
- ✓ Teória výroby surového železa

ÚSTAV METALURGIE

2.2.2016

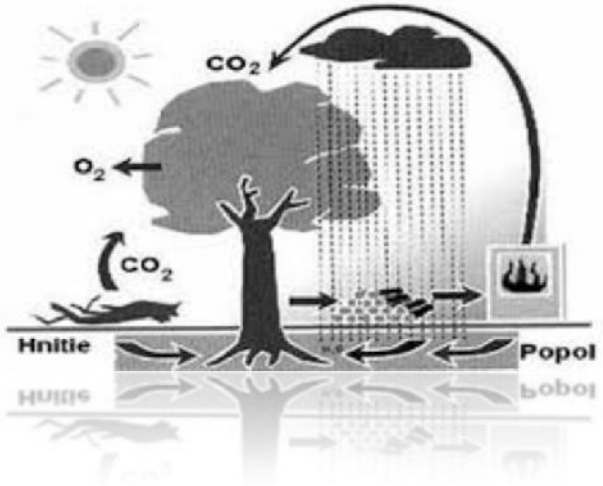
- ✓ *Skúška z AJ*

Aktivity:

- ✓ cvičenia z: Technológie I
- ✓ bakalársky projekt,
- ✓ člen Akademického senátu Hutníckej fakulty
- ✓ Erasmus - Politechnika Częstochowska
- ✓ Účasť na konferenciách
- ✓ spolupráca na projektoch VEGA No.1/0475/1 1/0847/16, APVV No. 1/0405/11

ÚSTAV METALURGIE

biomasa

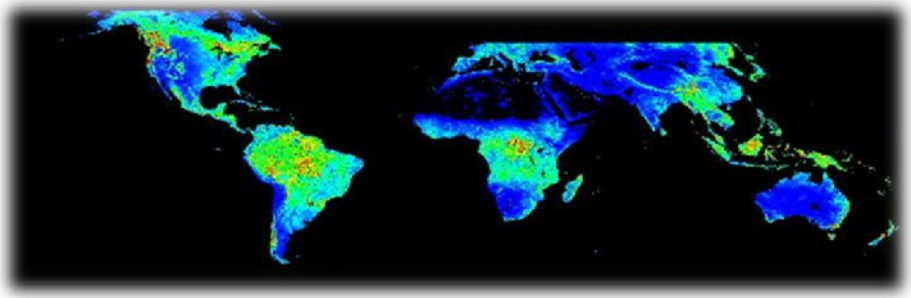


- Každý nefosílny organický zdroj, ktorý obsahuje viazanú chemickú energiu
- Obnoviteľný zdroj energie
  - $12\,H_2O + 6\,CO_2 \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2 + 6H_2O$

- Biomasa dostupná v regióne
- Drevná biomasa

- Výhody biomasy
- Nevýhody biomasy

Druh biomasy	Množstvo [t]	Energ. potenciál [PJ]
Poľnohospodárska biomasa na spaľovanie	2 031 000	28,6
Lesná dendromasa	2 432 000	26,8
Drevospracujúci priemysel	1 835 000	22,0
Biomasa na výrobu palív	200 000	7,0
Komunálny drevný odpad	300 000	3,6
Výlisky a výpalky pri výrobe biopalív	400 000	8,4
Exkrementy hospodárskych zvierat	13 700 000	10,0
Účelovo pestovaná biomasa na výrobu energie vrátane bielych plôch	4 050 000	40,6
Spolu	**24 948 000**	**147,0**



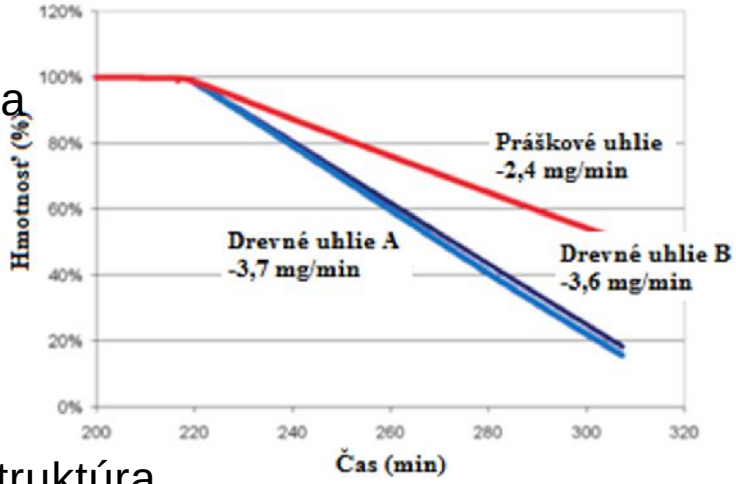
Porovnanie fosílnych a nefosílnych palív

Názov skúšky	Jednotka	Koks prach	Drevené uhlie	Borovicové piliny	Dubové piliny	orechové škrupiny
Analytická voda (W)	%	0,8	1,8	7,3	7,1	4,6
Popol v bezvodej vzorke (A)	%	14,5	2,3	0,9	1,5	0,7
Prchavé látky v horľavine (Vdaf)	%	3,5	6,4	85,2	83,4	81,3
Síra v bezvodej vzorke (Sd)	%	0,59	0,05	0,05	0,052	0,054
Vodík v horľavine (Hdaf)	%	0,79	1,39	6,22	5,96	5,96
Uhlík v horľavine (Cdaf)	%	96,9	94,4	49,5	50,6	50,8
Dusík v horľavine (Ndaf)	%	0,84	0,44	0,08	0,19	0,17
Spalné teplo v horľavine (Qsdaf)	MJ/kg	33,46	33,7	20,38	19,49	20,31
Výhrevnosť v pôvod. vzorke (Qir)	MJ/kg	28,16	32,05	17,39	16,56	16,9
Výhrevnosť v suchej vzorke (Qid)	MJ/kg	28,39	32,66	18,39	18	18,95
Fosfor v bezvodej vzorke (Pd)	%	0,044	0,031	0,01	0,01	0,01
Chlór v bezvodej vzorke (Cld)	%	0,03	0,001	0,01	0,001	0,01

Frakcia/[%]	Prachový koks	Drevené uhlie	Dubové piliny	Borovicové piliny
nad 2	41,20	28,63	6,70	3,43
1,6-2	14,17	7,23	3,65	0,99
1-1,6	11,27	7,04	4,58	2,50
1-0,5	11,48	10,48	13,70	26,34
0,5-0,315	4,29	5,70	19,92	30,24
pod 0,315	17,58	40,93	51,44	36,50
Spolu	100	100	100	100

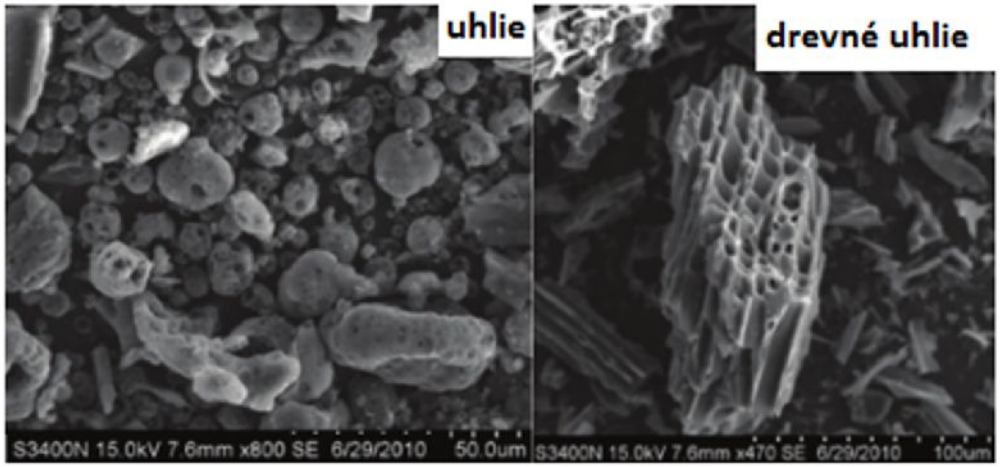
Porovnanie fosílnych a nefosílnych palív

- Rýchlosť spaľovania alternatívnych palív je vyššia ako rýchlosť spaľovania fosílneho paliva



Morfológia zŕn

- Fosílne palivo- porézne, kvázi-sférické ovplyvnené výrobou
- Alternatívne palivo- jasne viditeľná bunková štruktúra, nevzniká plastické pásmo- štruktúra je zachovaná



Špecifický povrch

- Fosílne palivo- 89 m^2/g
- Alternatívne palivo- 155 m^2/g

Možnosti náhrady fosílnych palív v aglomeračnom procese

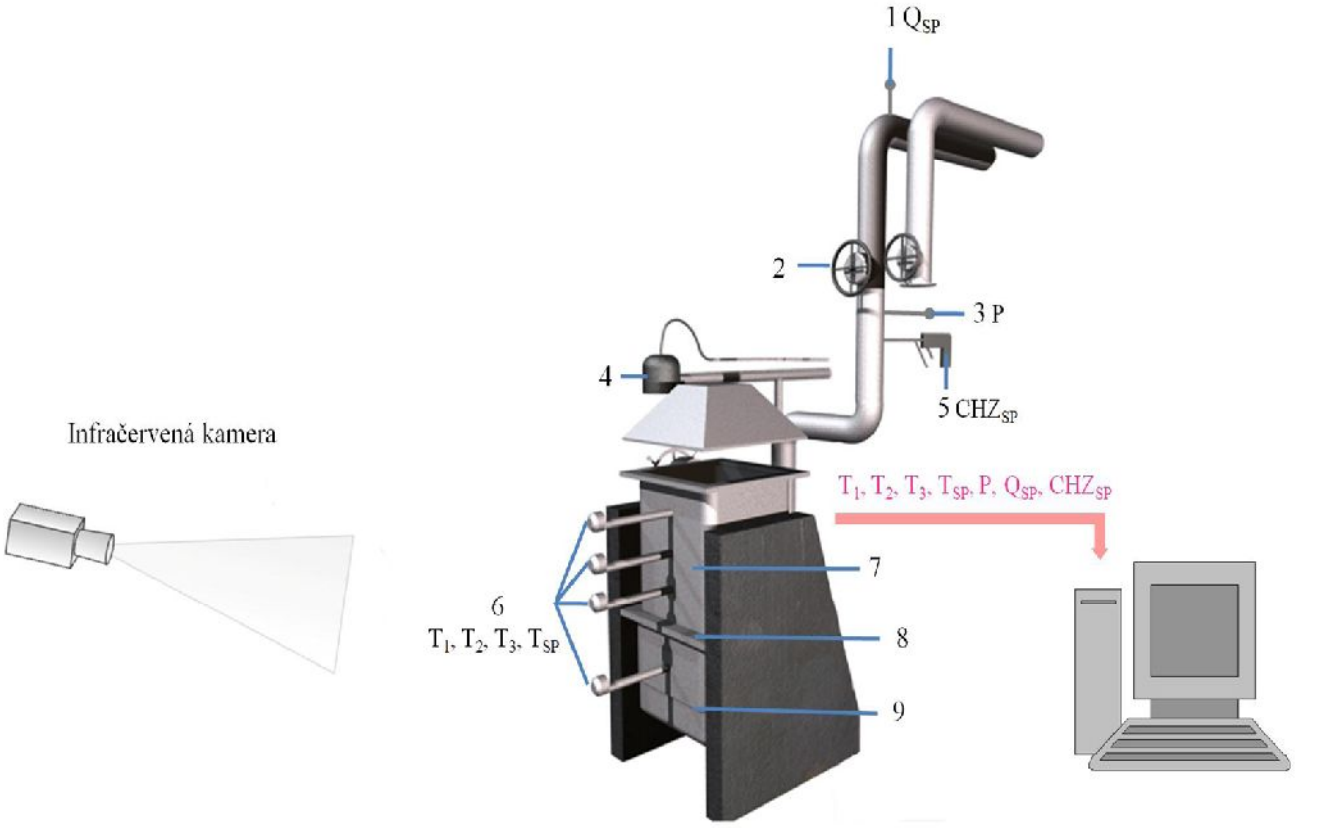
Náhrada:

- Surová biomasa- 5%
- Vysušená biomasa- 10-15%
- Termochemicky upravená biomasa- +20%

- Zohľadnenie regionálnej dostupnosti
- **Cieľ:** zachovanie kvality produktu pri súčasnom znížení fosílnych palív a emisií
- **Predpoklad:** nárast výskumných úloh a aplikácia v hutníckych podnikoch

	Analýza									
	Prch. (%)	Horľ.	Síra (%)	Popol (%)	Viaz.C (%)	Celk.C (%)	Vodík (%)	Dusík (%)	Vlhkosť (%)	Hustota (kg/m^3)	Výhr. (MJ/kg)
koksový prach		1.5	0.60	12.1	84.4	85.4	0.30	1.30	5.5	880.0	28.00
slnečnicové šupky		76.4	0.14	3.2	12.3	50.0	6.20	0.71	9.3	544.0	16.00
škrupiny lieskovcov		67.85	0.04	1.09	**20.0**	55.1	6.12	0.42	11.0	565.0	18.20
mandľové škrupiny		81.37	0.03	0.49	**8.8**	48.8	6.41	0.18	9.3	286.0	16.70
mandľové škrupiny drvené pod 2mm		81.37	0.03	0.49	**8.8**	48.8	6.41	0.18	9.3	590.0	16.70
repková slama		81.25	0.11	2.8	**6.0**				9.8	126.0	
repkové semená		83.16	0.60	4.5	**3.6**	54.1	8.58	4.14	8.1		17.37
lisované do brikiet											
bežné drevné uhlie		32.7	0.02	4.5	**58.2**	82.2	4.51	0.58	4.6	286.0	33.1

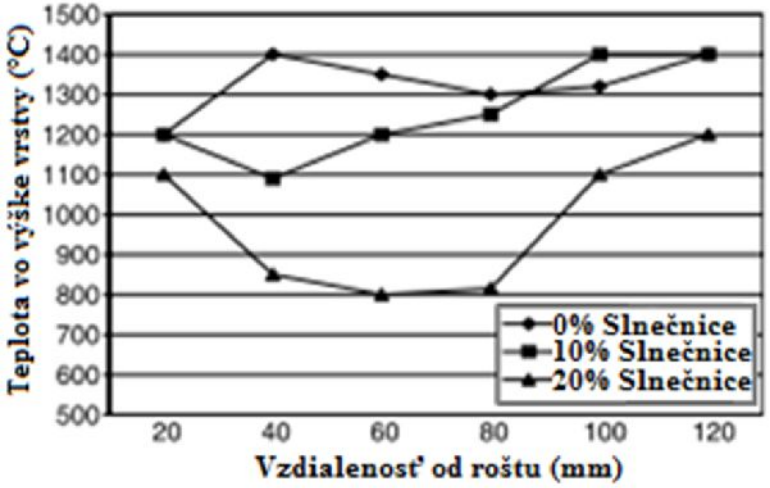
Laboratórna spekacia panvička



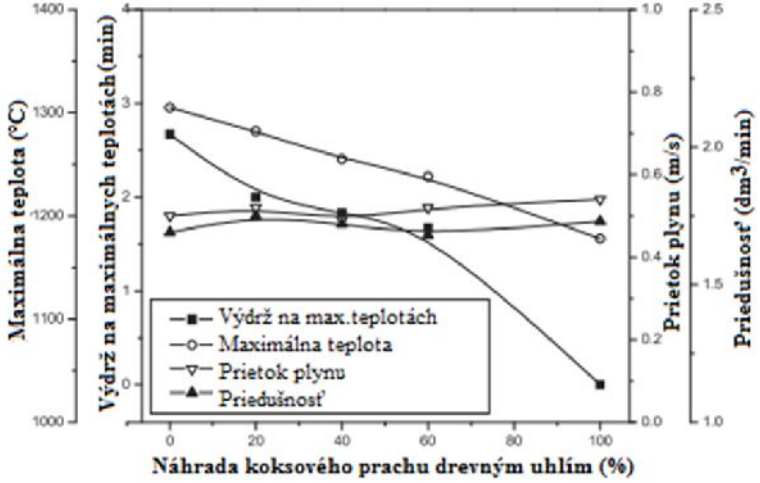
(1) snímač prietoku, (2) regulačný ventil,
(3) snímač podtlaku, (4) horák,
(5) analyzátor spalín, (6) termočlánky,
(7) teleso pánvičky, (8) rošt,

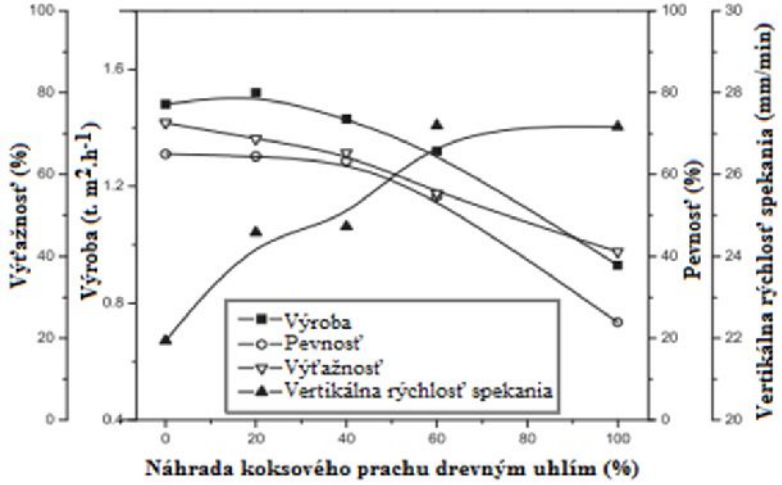
T_1, T_2, T_3 - teploty v spekanej vrstve,
T_{SP} - teplota spalín,
P - podtlak,
Q_{SP} - množstvo spalín.

Vplyv biomasy na teploty

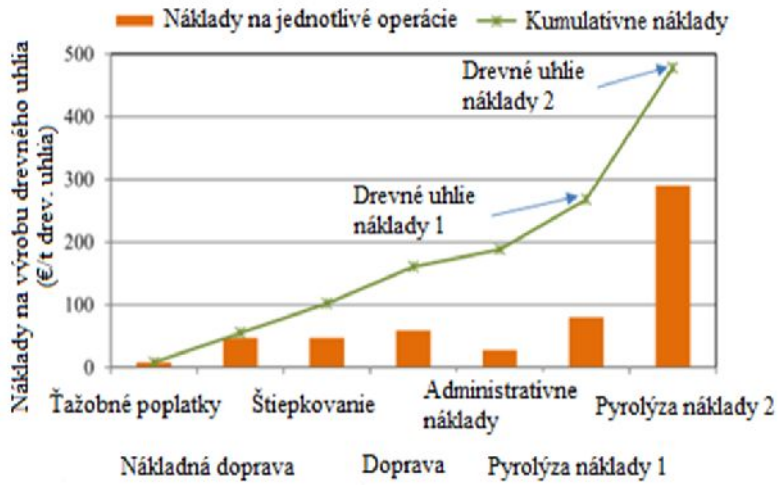


Vplyv biomasy na technologické parametre





Vplyv biomasy na kvalitu aglomerátu



Náklady na výrobu paliva

tézy

- **Cieľ č.1: Analýza a príprava palív**
- **Úlohy:**
- Úprava materiálov biomasy vhodnou metódou- granulovaním, kompaktovaním, prípadne rezaním Návrh optimálnej granulometrie alternatívnych palív, prípadne zmesi palív
- Návrh vhodnej zmesi palív mäkkých a tvrdých pilín, prípadne zmesi pilín a koksu
- Analýza teplotných profilov biomasy
- Štúdium fyzikálnych vlastností palív a zmesi palív (spalné teplo, výhrevnosť)
- Vplyv intenzifikačných opatrení na sledované parametre

tézy

- **Cieľ č.2: Implementácia navrhnutých opatrení**
- **Úlohy:**
- Aplikácia a realizácia navrhnutých riešení na modelovom zariadení
- Formovanie štruktúry a vlastnosti aglomeračnej taveniny
- Štúdium popola za účelom zistenia prechodu sledovaných prvkov a zlúčenín z fosílneho paliva a alternatívnych palív do aglomerátu a ich vplyv na kvalitatívne parametre
- Návrh na tvorbu software-u

- **Cieľ č.3: Ekonomika využitia alternatívnych palív**
- **Úloha:**
- Ekonomické zhodnotenie aplikácie biomasy, vyčíslenie nákladov

Publikačná činnosť

Počet záznamov: 12

AFC - Publikované príspevky na zahraničných vedeckých konferenciách (5)

Vplyv borovicových pilín na kvalitu aglomerátu / Jozef Hudák, Jaroslav Leško, Mária Butkovská - 2014. In: Iron and steelmaking : 24. international scinetific conference : conference proceedings : 22. 10.- 24.10. 2014, Horní Bečva, Beskydy, Česká republika. - Ostrava : VŠB-TU, 2014 P. 144-147. - ISBN 978-80-248-3627-0

Vplyv prídavku borovicových pilín pri výrobe železorudného aglomerátu na životné prostredie / Jaroslav Leško, Jozef Hudák, Mária Butkovská - 2014. In: Iron and steelmaking : 24. international scinetific conference : conference proceedings : 22. 10.- 24.10. 2014, Horní Bečva, Beskydy, Česká republika. - Ostrava : VŠB-TU, 2014 P. 148-151. - ISBN 978-80-248-3627-0

Štruktúra aglomerátu vyrobeného s použitím drevných pilín ako náhradného paliva / Mária Butkovská, Jozef Hudák, Jaroslav Leško - 2014. In: Iron and steelmaking : 24. international scinetific conference : conference proceedings : 22. 10.- 24.10. 2014, Horní Bečva, Beskydy, Česká republika. - Ostrava : VŠB-TU, 2014 P. 152-155. - ISBN 978-80-248-3627-0

Influence of pine and oak wood sawdust addition in the production of iron ore sinter on the environment / Jaroslav Leško ... [et al.] - 2015. In: SGEM 2015. - Sofia : STEF92 Technology Ltd., 2015 P. 629-636. - ISBN 978-619-7105-31-5

Quality and technological parameters of agglomerates with oak and pine sawdust as a replacement fuel / Jozef Hudák ... [et al.] - 2015. In: SGEM 2015. - Sofia : STEF92 Technology Ltd., 2015 P. 667-673. - ISBN 978-619-7105-31-5

Publikačná činnosť

AFD - Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách (3)

Effect of biomass as a replacement fuel on iron ore agglomerate quality / Jozef Hudák, Mária Butkovská, Jaroslav Leško - 2014. In: Acta Metallurgica Slovaca - Conference : Iron and Steelmaking : 23. international scientific conference : 16. - 18.10.2013, Vysoké Tatry, Štrbské Pleso. - Košice : TU, 2014 S. 47-55. - ISSN 1338-1660

Effect of biomass addition in the production of iron ore agglomerate on the environment / Jaroslav Leško, Mária Butkovská, Jozef Hudák - 2014. In: Acta Metallurgica Slovaca - Conference : 23. international scientific conference : Iron and Steelmaking : 16. - 18.10.2013, Vysoké Tatry, Štrbské pleso. - Košice : TU, 2014 Roč. 4 (2014), s. 66-73. - ISSN 1338-1660

Vplyv dubových pilín ako alternatívneho paliva na technologické parametre aglomeračného procesu / Jozef Hudák- 2014. In: Metalurgia Junior 2014 : zborník prednášok z konferencie : 21.-22. máj 2014, Košice. - Košice : TU, 2014 S. 81-84. - ISBN 978-80-553-1712-0

Publikačná činnosť

AGI – Správy o vyriešených vedeckovýskumých úlohách (1)

Study of physico-chemical properties of quartzites (Ovruč, Bukowa Góra, Krnča) and comparison of quartzites The third analysis stage No.: P-102-006215/ Jaroslav Legemza ... [et al.] - Košice : TU - 2016. - 35 s..
[LEGEMZA, Jaroslav - FINDORÁK, Róbert - FRÖHLICHOVÁ, Mária - SEMANOVÁ, Zuzana - HUDÁK, Jozef - LEŠKO, Jaroslav]

BDE – Odborné práce v zahraničných nekarentovaných časopisoch (3)

Application of oak sawdust in iron ore sinter / Jozef Hudák, Jaroslav Leško, Mária Butkovská - 2014. In: Hutnik: Wiadomości Hutnicze. Vol. 81, no. 11 (2014), p. 743-745. - ISSN 1230-3534
[HUDÁK, Jozef - LEŠKO, Jaroslav - BUTKOVSKÁ, Mária]

Quality parameters of agglomerate produced using biofuel as a substitute forcoke[!] breeze / Mária Butkovská, Jozef Hudák, Jaroslav Leško - 2014. In: Hutnik: Wiadomości Hutnicze. Vol. 81, no. 11 (2014), p. 737-739. - ISSN 1230-3534
[BUTKOVSKÁ, Mária - HUDÁK, Jozef - LEŠKO, Jaroslav]

Impact of oak sawdust addition in the iron ore sintering production on the environment / Jaroslav Leško, Jozef Hudák, Mária Butkovská - 2014. In: Hutnik : Wiadomości Hutnicze. Vol. 81, no. 11 (2014), p. 740-742. - ISSN 1230-3534
[LEŠKO, Jaroslav - HUDÁK, Jozef - BUTKOVSKÁ, Mária]

Alternatívne technológie výroby surového železa
- XXIV Konferencja Naukowo – Techniczna „Produkcja i Zarządzanie w Przemyśle”
:29. 6.- 1.7. 2016, Zakopane, Poľsko.

ADM - Vedecké práce v zahraničných časopisoch registrovaných v databázach Web of Science alebo SCOPUS (1)
"Impact of biofuel in agglomeration process on production of pollutants" - Jaroslav Leško, Jozef Hudák, Zuzana Semanová, In: Science of SINTERING – publikované v roku 2017

Uverejnené v najbližších mesiacoch: 2

Plnenie OŠp

Individuálny študijný plán doktorandského štúdia				Kredity	
Cudzí jazyk (anglický) – skúška / certifikát				20	
Študijná časť	**Voliteľné predmety:** (3-5 predmetov) za 1 predmet 20 kreditov			100	
	Písomná časť dizertačnej skúšky			30	
Vedecká časť				Kredity	Plnenie
		Článok v karentovanom časopise (v indexovanom v Current Contents)		50/1 článok	0
		Článok v časopise, indexovanom časopise (Web of Science, SCOPUS)		20	0
		Vedecký článok	v zahraničí, vo svetovom jazyku	15	45
			v domácom časopise	10	0
			v recenzovanom zborníku z medzinárodnej konferencie (aj v SR)	10	70
			v recenzovanom zborníku z domácej konferencie	8	8
		Citácie-ohlasy	v zahraničných publikáciách		1
			v domácich publikáciách		0
	Podanie dizertačnej práce a jej doporučenie k obhajobe			-	
	Seminár pred obhajobou na katedre			-	
	Vedecký project- Erasmus			20	
Suma kreditov za riadne skončenie III. stupňa vysokoškolského štúdia (minimálne 240 kreditov)				**293 kreditov**	

Záver:

- Množstvo nahradenej biomasy súvisí s druhom biomasy
- Nutná dôkladná analýza palív
- Úprava zaužívaných metodík
- Laboratórne, poloprevádzkové a prevádzkové využitie biomasy
- Ekologicko-ekonomické zhodnotenie použitia biomasy

ÚMET
ÚSTAV
METALURGIE

Použitá literatúra:

[1] M. Butkovská: Vhodnosť biomasy ako náhradného paliva v procese aglomerácie, In: Wybrane zagadnienia produkcji i zarządzania w przedsiębiorstwie 2012, Czestochowa, Wydawnictwo Wydziału Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanovej, No. 29, 2012, p. 27-36, (In Slovak)

[2] S.J. Thomas, E. Mcknight, J.Serrano, A. Mašlejová, R. Želinský, J. Tomáš, P. Vlašič: Laboratory Evaluation of Biomass Usage for Coke and Sinter Production, In.: Alternative fuels in iron - and steelmaking, 2011, Düsseldorf, Session 9

[3] T. F. McGovan, et al: Biomass and alternative fuels systems Engineering and Economy guide, first ed., Canada: AICHE WILEY, 2009, ISBN: 978-0-470-41028-8

[4] A. Mašlejová: Utilization of biomass in ironmaking, In: Metal 2013, 2013, Brno

[5] T. CH. Ooi, D. Thompson, D.R. Anderson, R. Fisher, T. Fray, M. Zandi: Combustion and Flame, Vol. 158, 2011, No. 5, p. 979 – 987, DOI: 10,1016/J.COMBUSTFLAME.2011.01.020

[6] Ch. P. Kubicek: Funghi and Lignocellulosic Biomass, first. Ed., WILEY-BLACKWELL, Weinheim, 2012, 304 s. ISBN 978-0-470-96009-7

[7] K. MURTINGER– J. BERANOVSKÝ: Energie z biomasy. Brno, 2006, s.94, ISBN 80-7366-071-7

[8] R. Findorák, M. Fröhlichová, J. Legemza: The effect of charcoal addition on iron-ore sintering performance,: SCIENCE AND TECHNOLOGIES IN GEOLOGY, EXPLORATION AND MINING Conference Proceedings volume II, Albena Co., Bulgaria 2013,"Andrey Lyapchev" Blvd., Vol. 2, 1797, p. 629-635, DOI:10.5593/sgem2013

[9] J. Jandačka, M. Malcho: Biomasa ako zdroj energie, first ed., GEORG, Žilina,2007. 78 s. ISBN 978–80–969161–4–6

[10] Š. Pepich: Stanovenie energetického potenciálu biomasy– časť poľnohospodárska biomasa. analýza makro a mikroekonomických efektov jej využívania na energetické účely, [15.10.2012], http://www.tsup.sk/files/zvs_3.pdf

[11] M. Zandi, M. Martinez-Pacheco, T. A.T. Fray: Minerals Engineering,Vol.23, 2010, No.14, p.1139-1145, DOI: 10.1016/j.mineng.2010.07.010

[12] T. CH. Ooi, D. Thompson, D.R. Anderson, R. Fisher, T. Fray, M. Zandi: Minerals Engineering, Vol. 21, 2008, No. 2, p. 167 – 177, DOI: 10.1016/j.mineng.2007.09.005

[13] M. Gan, X. Fan, X. Chen, Z. Ji, W. Lv, Y. Wang, Z. Yu, T. Jiang: ISIJ International, Vol. 52, 2012, No. 9, p. 1574 – 1578, DOI: 10.2355/isijinternational.52.1574

[14] ISO 4701:2008, Iron ores and direct reduced iron - Determination of size distribution by sieving

[15] ISO 14404-1:2013, Calculation method of carbon dioxide emission intensity from iron and steel production - Part 1: Steel plant with blast furnace

ÚSTAV METALURGIE

Poďakovanie

Autor ďakuje za podporu projektom VEGA No.1/0475/13 a No. 1/0847/16, APVV No. 1/0405/11.

ÚSTAV METALURGIE

TECHNICKÁ UNIVERZITA v KOŠICIACH
HUTNÍCKA FAKULTA
ÚSTAV METALURGIE

Ing. Jaroslav Leško

Štúdium možností zníženia energií a emisií v aglomeračnom procese použitím biomasy ako náhradného paliva

Metalurgia Junior 2016

19. – 20.9. 2016, Herľany

Ústav: Ústav metalurgie

Oddelenie: Oddelenie hutníctva a zlievarenstva

Študijný odbor: 5.2.39. Hutníctvo

Študijný program: Hutníctvo

Školiteľ: prof. Ing. Mária Fröhlichová, CSc.

Začiatok štúdia: 01.09. 2013

Koniec štúdia: 31.08. 2017

ÚMET
ÚSTAV
METALURGIE

30.6.2015

Obhájená písomná časť dizertačnej práce

- ✓ Alternatívne spôsoby výroby surového železa
- ✓ Ekologické aspekty a spracovanie druhotných surovín v čiernej metalurgii
- ✓ Karbonizácia, hydrogenerácia a grafikácia palív
- ✓ Teoretické základy oceliarstva
- ✓ Teória výroby surového železa

ÚSTAV METALURGIE

2.2.2016

- ✓ *Skúška z NJ*

Aktivity:

- ✓ cvičenia z: Technológie I
- ✓ bakalársky projekt,
- ✓ organizácia Family Safety Day
- ✓ Erasmus - Politechnika Częstochowska
- ✓ spolupráca na projektoch VEGA No.1/0475/13 a No. 1/0847/16, APVV No. 1/0405/11

ÚSTAV METALURGIE

Štúdium možností zníženia energií a emisií v aglomeračnom procese použitím biomasy ako náhradného paliva

Cieľ práce

UMET
ÚSTAV METALURGIE

Možnosti zníženia CO_2, CO, NO, NO_x emisií v aglomeračnom procese

ÚSTAV METALURGIE

obnoviteľný zdroj energie

samovoľne vzniká

možno ju pestovať pre jasný cieľ

využiteľná vo viacerých formách

cena

šetrnosť k životnému prostrediu

Pozitíva biomasy

ÚSTAV METALURGIE

Chemické zloženie koks – biomasa

- ⬇ obsah celkového i pevného C
- ⬆ obsah prchavej horľaviny
- ⬆ vlhkosť biomasy
- ⬇ obsah popola
- ⬇ obsah S
- ⬆ obsah CaO + MgO
- ⬇ obsah P
- ⬆ zásaditosť
- ⬆ obsah alkálií

UMET
ÚSTAV METALURGIE

→ výhrevnosť približne na polovičnej úrovni

↓ merná hmotnosť

↓ merná tepelná kapacita biomasy

↑ špecifický povrch

↑ pórovitosť biomasy

↑ reaktivita

Vlastnosti koks - biomasa

ÚMET
ÚSTAV METALURGIE

- Plyn v objeme **1500 - 2500 Nm^3/t** aglomerátu

- **Oxidy uhlíka** obsahujú hlavne produkty, ktoré sa tvoria pri pyrolýze a nedokonalom spaľovaní uhlíkatého paliva,
  - koncentrácie emisií **49 - 109 mg C/Nm^3 (limit 6000 - 8000 mg/Nm^3),** sú priamo závislé na vstupnej surovine

- **Oxidy síry -** koncentrácie emisií SO_2 dosahujú množstvá **400 až 1000 mg SO_2/Nm^3** resp. **800 - 2000 g SO_2/t** aglomerátu **(limit 400 - 1000 mg/Nm^3),**
  - množstvo emisií do značnej miery závisí od obsahu síry v kovonosnej, troskotvornej či palivovej zložke vsádzky

Emisie vznikajúce pri spaľovaní prachového koksu a biomasy v aglomeračnom procese

ÚSTAV METALURGIE

- **Oxidy dusíka -** dôsledok oxidácie dusíka obsiahnutého v uhlíkatom palive,

  - emisné faktory **200 - 310 mg NO_x/Nm^3** pri objeme plynu **2100 Nm^3/t**

  aglomerátu **(limit 400 - 1000 mg/Nm^3),**

  - tvorené sú buď spaľovaním organických nitrozlúčenín v aglomeračnej

  vsádzke (palivové NO_x)

  - pri reakcii zložiek rozkladu s molekulárnym dusíkom (N_2) v spaľovacom

  priestore (okamžité NO_x)

  - reakciou molekulárneho kyslíka (O_2) s molekulárnym dusíkom (N_2) v

  spaľovacom vzduchu (tepelné NO_x)

Emisie vznikajúce pri spaľovaní prachového koksu a biomasy v aglomeračnom procese

ÚSTAV METALURGIE

- **Perzistentné organické látky -** polychlórované bifenyly, dioxíny,

polycyklické aromatické uhľovodíky

- optimálnymi podmienkami pre vznik dioxínov je rozmedzie teplôt

250 - 500ºC - zóna sušenia a predohrevu

- benzo(a)pyrénový ekvivalent sa pri spekaní bez biopaliva pohyboval na

úrovni **0,72 mg/Nm^3**, pri 10 % náhrade slnečnicovými šupkami na úrovni

0,83 mg/Nm^3

- **Emisie tuhých častíc (TZL) z chladenia aglomerátu -** obsahuje všetky prvky aglomerátu,

- koncentrácie **40 - 450 g/t** aglomerátu, spravidla obsahujú len veľmi

nízke emisie chloridov, alkálií a organických mikropolutantov

Emisie vznikajúce pri spaľovaní prachového koksu a biomasy v aglomeračnom procese

ÚMET
ÚSTAV METALURGIE

- množstvo a chemické zloženie vznikajúcich spalín závisí od množstva a druhu použitého uhlíkatého paliva, množstva vzduchu presávaného cez spekanú vrstvu a od vlhkosti aglomeračnej vsádzky

- emisie oxidov uhlíka sa pri spekaní s náhradou biopalivom vyvíjajú o niečo v menšom množstve

- účinnosť spaľovania paliva $CO_2/(CO + CO_2)$ sa pohybuje na nižších úrovniach

- obsahy dusíka a síry obsiahnuté v biomase majú pri jej spaľovaní za následok vznik menšieho množstva emisií NOx a SOx

Poznatky o použití biomasy a jej vplyve na produkciu emisií v aglomeračnom procese

ÚMET
ÚSTAV METALURGIE

- množstvo vznikajúcich PCDD/F sa pohybuje na približne porovnateľnej úrovni

- vhodné pomery podľa niektorých štúdií náhradných palív biomasy ako drevné uhlie, suchá slama a lisované piliny sú 40 %, 20 %, 15 %

- tieto pomery môžu znížiť emisie:

  CO_x o 18,7 %, 7,20 a 5,40 %,

  SO_x o 38,20 %, 31,80 a 28,90 %

  NO_x o 26,80%, 18,30 a 15,50 %

Poznatky o použití biomasy a jej vplyve na produkciu emisií v aglomeračnom procese

ÚSTAV METALURGIE

- Cieľ:

Štúdium možností zníženia energií a emisií v aglomeračnom procese použitím
biomasy ako náhradného paliva

- Úlohy:

- realizácia a vyhodnocovanie spekaní s použitím biopalív na produkciu emisií

- analýza množstva a chmického zloženia spalín, meranie objemovej koncentrácie
PZL (CO, CO_2, O_2, NO_x,) v plyne

- meranie diferenčného tlaku pre určenie množstva presávaného vzduchu resp.
spalín spekanou vrstvou

- realizácia spekania s použitím rôznych biopalív, ich vzájomnou kombináciu v rôznych objemových pomeroch za účelom ich vplyvu na tvorbu emisií - drevné uhlie, drevné piliny, konope, orechové škrupiny

Tézy dizertačnej práce

ÚSTAV METALURGIE

- Úlohy:

-optimalizácia podtlaku presávaného vzduchu cez spekanú vrstvu - vplyv na množstvá TZL a plynných emisií CO_2 CO, NO_x SO_x, na celkový čas spekania, vertikálnu rýchlosť spekania a množstvo vznikajúcich emisií

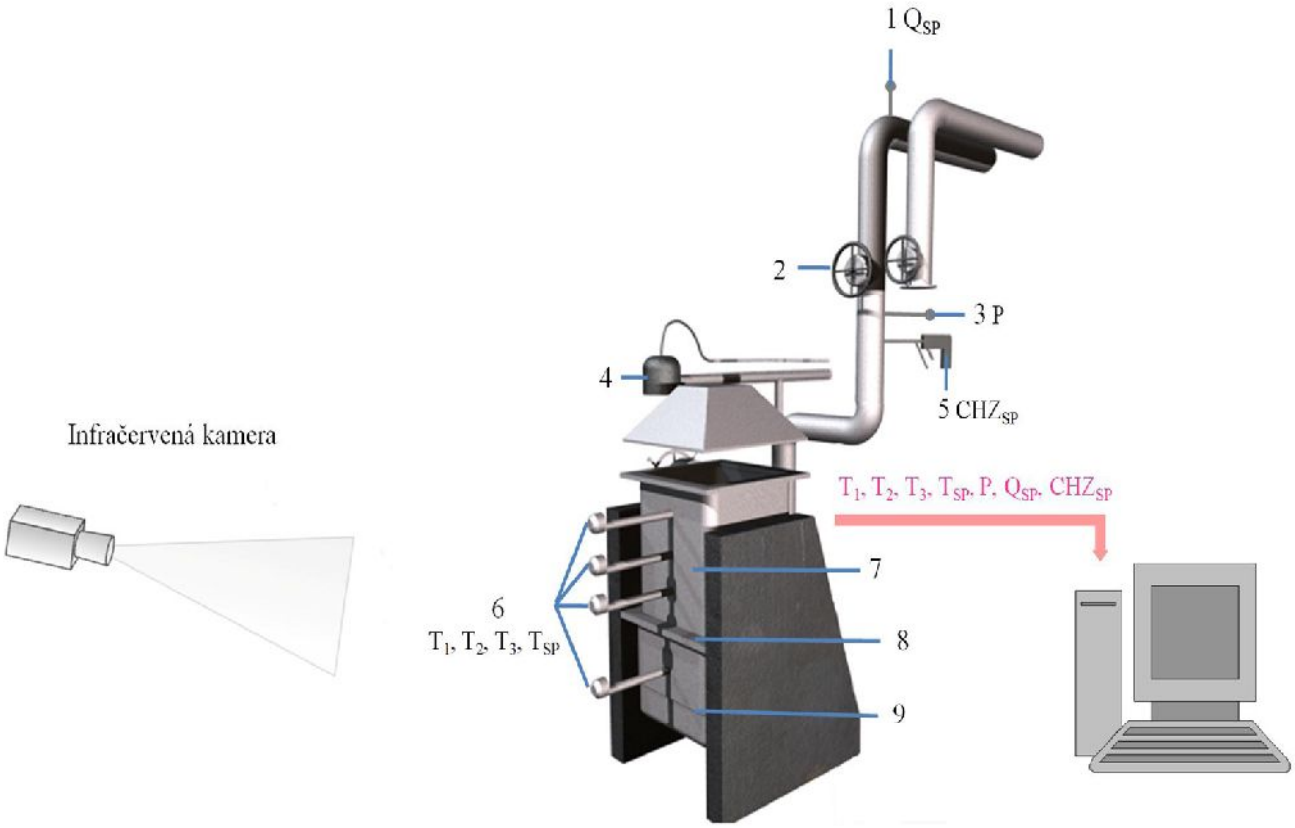
-analýza vplyvu rôznych fyzikálnych a chemických vlastností komponentov aglomeračnej vsádzky, ako je granulometria a chemické zloženie na množstvo a chemické zloženie vznikajúcich emisií

-analýza spekaní s vyššími náhradovými pomermi, kedy kvôli vyššej reaktivite a pórovitosti biomasy možno predpokladať zmenu celkového času spekania, vplyv na množsto vznikajúcich emisií a životné prostredie

Tézy dizertačnej práce

ÚSTAV METALURGIE

Laboratórna spekacia panvička



(1) snímač prietoku, (2) regulačný ventil,
(3) snímač podtlaku, (4) horák,
(5) analyzátor spalín, (6) termočlánky,
(7) teleso pánvičky, (8) rošt,

T_1, T_2, T_3 - teploty v spekanej vrstve,
T_{SP} - teplota spalín,
P - podtlak,
Q_{SP} - množstvo spalín,

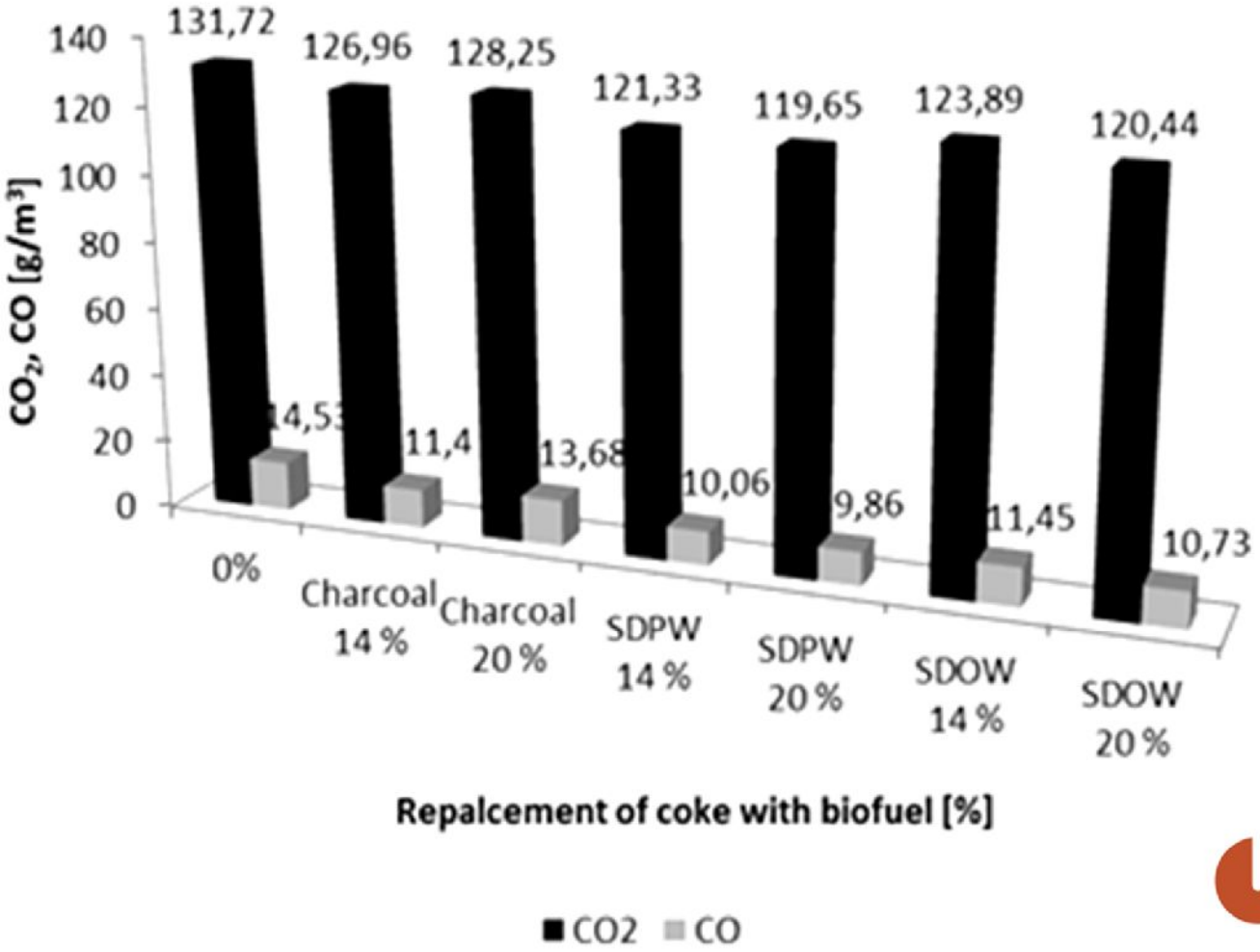
ÚSTAV METALURGIE

Analýza vsádzkových materiálov

Analysis/Heating value	Coke breeze	Charcoal	Pine sawdust (SDPW)	Oak sawdust (SDOW)
Analysis Moisture (W) [%]	0.80	1.80	4.50	7.10
Ash (A) [%]	14.50	2.30	0.90	1.50
Volatiles ($V^{d\%af}$) [%]	3.50	6.40	85.60	83.40
Sulphur (S^{d}) [%]	0.59	0.05	0.05	0.052
Hydrogen (H^{daf}) [%]	0.79	1.39	6.15	5.96
Carbon (C^{daf}) [%]	96.90	94.40	50.30	50.60
Nitrogen (N^{daf}) [%]	0.84	0.44	0.08	0.19
Gross calorific value (Q_s^{daf}) [MJ/kg]	33.46	33.70	21.02	19.49
Calorific Value in origin. Sample (Q_i^{r}) [MJ/kg]	28.16	32.05	15.94	16.56
Net calorific value (Q_i^{d}) [MJ/kg]	28.39	32.66	18.81	18.00
Phosphorus (P^{d}) [%]	0.044	0.031	0.001	0.001
Chlorine (Cl^{d}) [%]	0.03	0.001	0.001	0.001

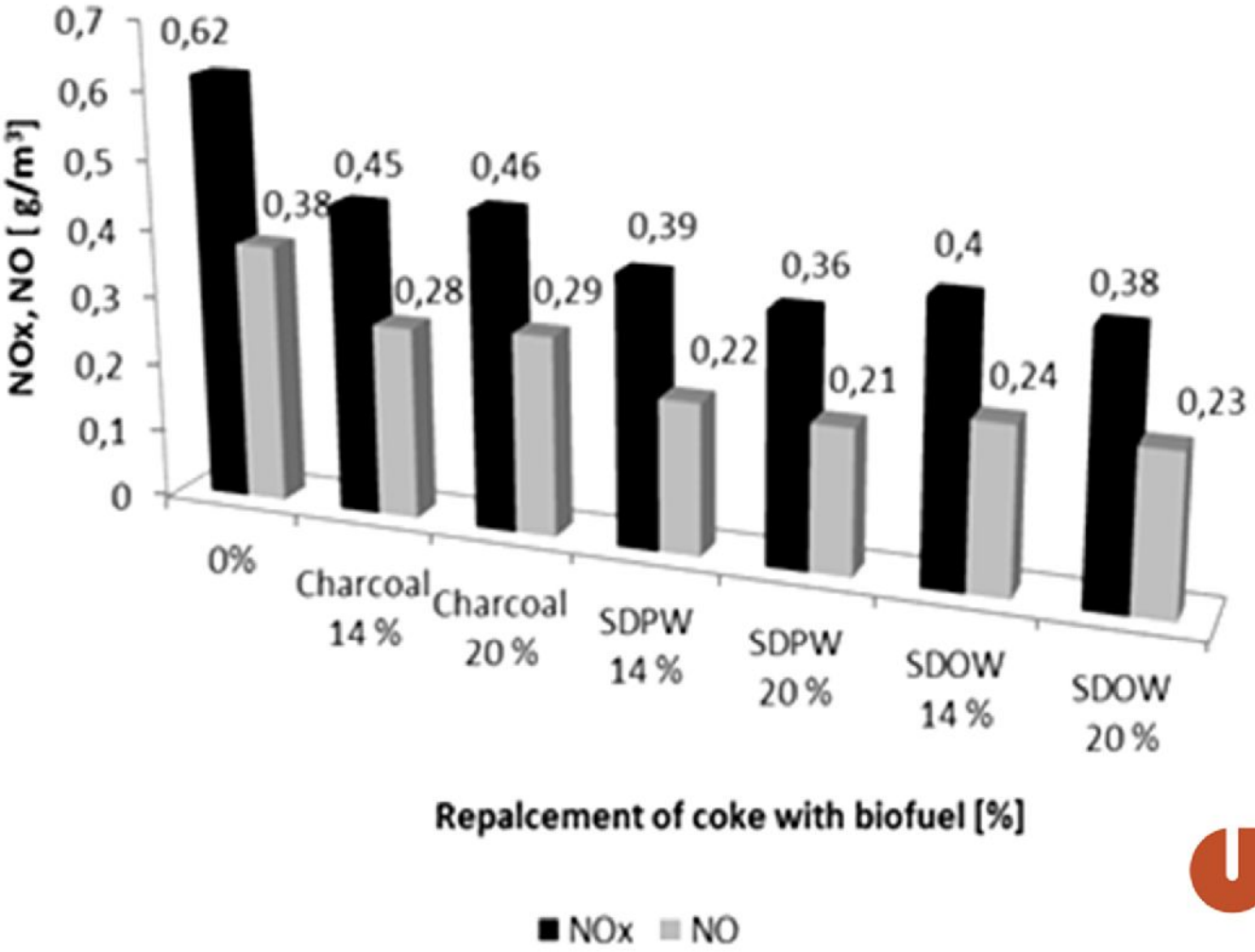
UMET
ÚSTAV METALURGIE

Priemerná koncentrácia CO_2, CO emisií



UMET
ÚSTAV METALURGIE

Priemerná koncentrácia NO_x, NO emisií



ÚSTAV METALURGIE

Teplota v spekanej vrstve

Bed temperature [°C]	Replacement of coke with biofuel						
	0%	Charcoal 14%	Charcoal 20%	SDPW 14%	SDPW 20%	SDOW 14%	SDOW 20%
T_1 (max.)	1152	1020	1056	1375	1075	882	937
T_2 (max.)	1375	1170	1177	753	570	761	1129
T_3 (max.)	1076	867	1239	893	718	919	706

ÚSTAV METALURGIE

Publikačná činnosť

Počet záznamov: 12

AFC - Publikované príspevky na zahraničných vedeckých konferenciách (5)

Vplyv borovicových pilín na kvalitu aglomerátu / Jozef Hudák, Jaroslav Leško, Mária Butkovská - 2014. In: Iron and steelmaking : 24. international scinetific conference : conference proceedings : 22. 10.- 24.10. 2014, Horní Bečva, Beskydy, Česká republika. - Ostrava : VŠB-TU, 2014 P. 144-147. - ISBN 978-80-248-3627-0

Vplyv prídavku borovicových pilín pri výrobe železorudného aglomerátu na životné prostredie / Jaroslav Leško, Jozef Hudák, Mária Butkovská - 2014. In: Iron and steelmaking : 24. international scinetific conference : conference proceedings : 22. 10.- 24.10. 2014, Horní Bečva, Beskydy, Česká republika. - Ostrava : VŠB-TU, 2014 P. 148-151. - ISBN 978-80-248-3627-0

Štruktúra aglomerátu vyrobeného s použitím drevných pilín ako náhradného paliva / Mária Butkovská, Jozef Hudák, Jaroslav Leško - 2014. In: Iron and steelmaking : 24. international scinetific conference : conference proceedings : 22. 10.- 24.10. 2014, Horní Bečva, Beskydy, Česká republika. - Ostrava : VŠB-TU, 2014 P. 152-155. - ISBN 978-80-248-3627-0

Influence of pine and oak wood sawdust addition in the production of iron ore sinter on the environment / Jaroslav Leško ... [et al.] - 2015. In: SGEM 2015. - Sofia : STEF92 Technology Ltd., 2015 P. 629-636. - ISBN 978-619-7105-31-5

Quality and technological parameters of agglomerates with oak and pine saw replacement fuel / Jozef Hudák ... [et al.] - 2015. In: SGEM 2015. - Sofia : STEF Technology Ltd., 2015 P. 667-673. - ISBN 978-619-7105-31-5

ÚSTAV METALURGIE

Publikačná činnosť

AFD - Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách (3)

Effect of biomass as a replacement fuel on iron ore agglomerate quality / Jozef Hudák, Mária Butkovská, Jaroslav Leško - 2014. In: Acta Metallurgica Slovaca - Conference : Iron and Steelmaking : 23. international scientific conference : 16. - 18.10.2013, Vysoké Tatry, Štrbské Pleso. - Košice : TU, 2014 S. 47-55. - ISSN 1338-1660

Effect of biomass addition in the production of iron ore agglomerate on the environment / Jaroslav Leško, Mária Butkovská, Jozef Hudák - 2014. In: Acta Metallurgica Slovaca - Conference : 23. international scientific conference : Iron and Steelmaking : 16. - 18.10.2013, Vysoké Tatry, Štrbské pleso. - Košice : TU, 2014 Roč. 4 (2014), s. 66-73. - ISSN 1338-1660

Vplyv dubových pilín ako alternatívneho paliva na technologické parametre aglomeračného procesu / Jozef Hudák- 2014. In: Metalurgia Junior 2014 : zborník prednášok z konferencie : 21.-22. máj 2014, Košice. - Košice : TU, 2014 S. 81-84. - ISBN 978-80-553-1712-0

ÚSTAV METALURGIE

Publikačná činnosť

AGI – Správy o vyriešených vedeckovýskumých úlohách (1)

Study of physico-chemical properties of quartzites (Ovruč, Bukowa Góra, Krnča) and comparison of quartzites The third analysis stage No.: P-102-006215/ Jaroslav Legemza ... [et al.] - Košice : TU - 2016. - 35 s..
[LEGEMZA, Jaroslav - FINDORÁK, Róbert - FRÖHLICHOVÁ, Mária - SEMANOVÁ, Zuzana - HUDÁK, Jozef - LEŠKO, Jaroslav]

BDE – Odborné práce v zahraničných nekarentovaných časopisoch (3)

Application of oak sawdust in iron ore sinter / Jozef Hudák, Jaroslav Leško, Mária Butkovská - 2014. In: Hutnik: Wiadomości Hutnicze. Vol. 81, no. 11 (2014), p. 743-745. - ISSN 1230-3534
[HUDÁK, Jozef - LEŠKO, Jaroslav - BUTKOVSKÁ, Mária]

Quality parameters of agglomerate produced using biofuel as a substitute forcoke[!] breeze / Mária Butkovská, Jozef Hudák, Jaroslav Leško - 2014. In: Hutnik: Wiadomości Hutnicze. Vol. 81, no. 11 (2014), p. 737-739. - ISSN 1230-3534
[BUTKOVSKÁ, Mária - HUDÁK, Jozef - LEŠKO, Jaroslav]

Impact of oak sawdust addition in the iron ore sintering production on the environment / Jaroslav Leško, Jozef Hudák, Mária Butkovská - 2014. In: Hutnik : Wiadomości Hutnicze. Vol. 81, no. 11 (2014), p. 740-742. - ISSN 1230-3534
[LEŠKO, Jaroslav - HUDÁK, Jozef - BUTKOVSKÁ, Mária]

Alternatívne technológie výroby surového železa
- XXIV Konferencja Naukowo – Techniczna „Produkcja i Zarządzanie w Przemyśle”
:29. 6.- 1.7. 2016, Zakopane, Poľsko.

ADM - Vedecké práce v zahraničných časopisoch registrovaných v databázach Web of Science alebo SCOPUS (1)
"Impact of biofuel in agglomeration process on production of pollutants" - Jaroslav Leško, Jozef Hudák, Zuzana Semanová, In: Science of SINTERING – publikované v roku 2017

Uverejnené v najbližších mesiacoch: 2

ÚSTAV METALURGIE

Plnenie OŠP

Individuálny študijný plán doktorandského štúdia				Kredity	
Cudzí jazyk (anglický) – skúška / certifikát				20	
Študijná časť	**Voliteľné predmety:** (3-5 predmetov) za 1 predmet 20 kreditov			100	
	Písomná časť dizertačnej skúšky			30	
Vedecká časť				Kredity	Plnenie
		Článok v karentovanom časopise (v indexovanom v Current Contents)		50/1 článok	0
		Článok v časopise, indexovanom časopise (Web of Science, SCOPUS)		20	0
		Vedecký článok	v zahraničí, vo svetovom jazyku	15	45
			v domácom časopise	10	0
			v recenzovanom zborníku z medzinárodnej konferencie (aj v SR)	10	70
			v recenzovanom zborníku z domácej konferencie	8	8
		Citácie-ohlasy	v zahraničných publikáciách		1
			v domácich publikáciách		0
	Podanie dizertačnej práce a jej doporučenie k obhajobe			-	
	Seminár pred obhajobou na katedre			-	
	Vedecký project- Erasmus			20	
Suma kreditov za riadne skončenie III. stupňa vysokoškolského štúdia (minimálne 240 kreditov)				**293 kreditov**	

UMET
ÚSTAV METALURGIE

Záver:

- ✓ Množstvo a chemické zloženie spalín je výraznou mierou ovplyvňované množstvom a druhom použitého uhlikatého paliva
- ✓ Horenie paliva je ovplyvňované množstvom vzduchu presávaného cez spekanú vrstvu a vlhkosťou aglovsádzky

UMET
ÚSTAV
METALURGIE

Použitá literatúra:

[1] OOI, T. C. et al.: The effect of charcoal combustion on iron-ore sintering performance and emission of persistent organic pollutans. In: Combustion and Flame. roč. 158, 2011, s. 979 – 987.

[2] Rudsped: Produkty. [online]. [cit. 2012-26-12]. Dostupné na internete:<http:// http://www.rudsped.pl/p,s,produkty.html>.

[3] ZANDI, M. – MARTINEZ-PACHECO, M. – FRAY, T. A. T.: Biomass for iron ore sintering. In: Minerals Engineering. roč. 23, 2010, s. 1139 – 1145.

[4] OOI, T. C. et al.: The study of sunflower seed husks as a fuel in the iron ore sintering process. In: Minerals Engineering. roč. 21, 2008, s. 167 – 177.

[5] GAN, M. et al.: Reduction of Pollutant Emission in Iron Ore Sintering Process by Applying Biomass Fuels. In: ISIJ International. roč. 52, 2012, č.9, s. 1574 – 1578.

[6] GUPTA, R. C.: Woodchar as a sustainable reductant for ironmaking in the 21st century. In: Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. roč. 24, 2003, č. 3 – 4, s. 203 – 231.

[7] BAIN, R.: An Introduction to Biomass Thermochemical Conversion. DOE/NASLUGC Biomass and Solar Energy Workshops, , Golden, Colorado, USA, August 3-4 2004.

[8] LOVEL, R. – VINING, K. – DELL'AMICO, M.: Iron ore sintering with charcoal. In: Mineral Processing and Extractive Metallurgy. roč. 116, 2007, č. 2, s. 85 – 92.

[9] LOVEL, R. – VINING, K. – DELL'AMICO, M.: The Influence of Fuel Reactivity on Iron Ore Sintering. In: ISIJ International. roč. 49, 2009, č. 2, s. 195 – 202.

[10] Adler Slovensko s.r.o.: Povrchová úprava dreva. [online]. [cit. 2012-29-12]. Dostupné na internete:<http://www2.adler.sk/zona-architektov.php>.

[11] ARROMDEE, P. – KUPRIANOV, V. I.: A comparative study on combustion of sunflower shells in bubbling and swirling fluidized-bed combustors with a cone-shaped bed. In: Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. roč. 62, 2012, s. 26 – 38.

[12] BIAGINI, E. – CIONI, M. – TOGNOTTI, L.: Development and characterization of a lab-scale entrained flow reactor for testing biomass fuels. In: Fuel. roč. 84, 2005, č. 12 – 13, s. 1524 – 1534.

[13] DOULATI ARDEJANI, F. et al.: Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: Effect of pH, initial concentration and shell type. In: Journal of Hazardous Materials. roč. 15, 2008, č. 2 – 3, s. 730 – 737.

[14] FAN, X. et al.: Strengthening refractory iron ore sintering with biomass fuel. In: 3rd International Symposium on High Temperature Metallurgical Processing, Hoboken: TMS, 2012. s. 357 – 364. ISBN 978-1-11829-141-2.

ÚSTAV METALURGIE

Poďakovanie

Autor ďakuje za podporu projektom VEGA No.1/0475/13 a No. 1/0847/16, APVV No. 1/0405/11.

ÚSTAV METALURGIE

TECHNICKÁ UNIVERZITA v KOŠICIACH
HUTNÍCKA FAKULTA
ÚSTAV METALURGIE

Ing. Roland Mežibrický

Štúdium vplyvu biopaliva na formovanie štruktúry aglomerátu

Metalurgia Junior 2016
19. – 20.9. 2016, Herľany

Ústav: Ústav metalurgie

Oddelenie: Oddelenie hutníctva a zlievarenstva

Študijný odbor: Hutníctvo

Študijný program: Hutníctvo

Školiteľ: prof. Ing. Mária Fröhlichová, CSc.

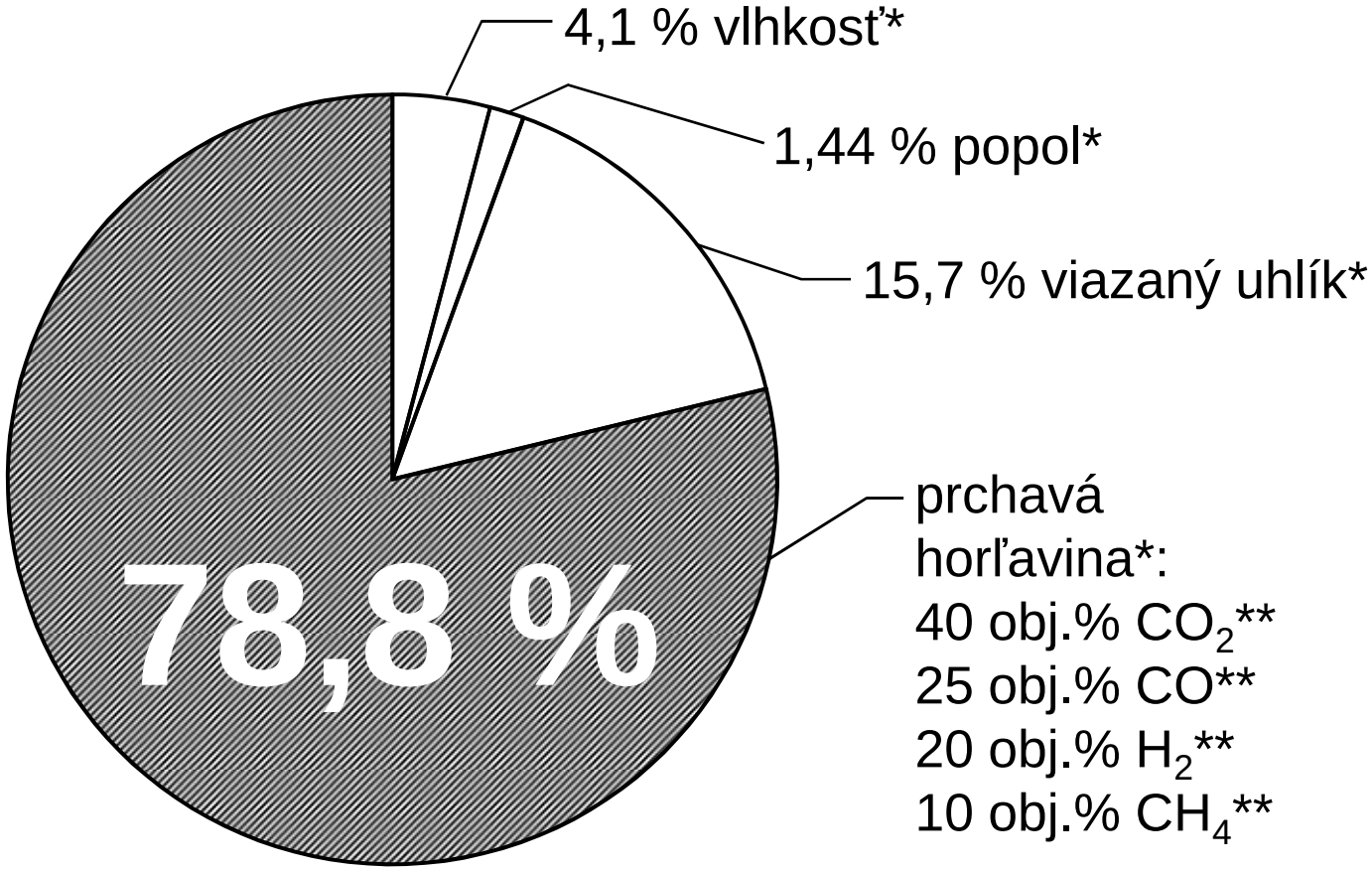
Charakteristika:

železorudný aglomerát – súbor mikroskopicky rozlíšiteľných samostatných minerálov

rôzny podiel a usporiadanie fázových zložiek determinuje vlastnosti spečenca, množstvo uvoľneného chemického tepla a prchavých látok z biopaliva počas horenia je odlišné ako z koksu čo priamo mení podmienky počas spekania

zmenené podmienky sa podpisujú na vývoji sekundárnych minerálnych fáz, preto je cieľom čo najviac sa priblížiť spaľovaniu charakteristickému pre koksový prach

Zloženie požitého biopaliva – dubových pilín:



*údaje v pôvodnom stave vzorky [hmot. %]

** Griessacher et al., *Biomass Bioenergy* 39 (2012) 139 – 146

Spekanie s biopalivom:

nižšia výhrevnosť biopaliva je kompenzovaná jeho zvýšeným prídavkom, ktorý pri experimentoch rešpektuje podiel viazaného uhlíka v palivách

rozdiel medzi palivovou hmotou v aglozmesi iba s koksom a s koksom spolu s biopalivom je výrazne väčšie množstvo prchavej horľaviny

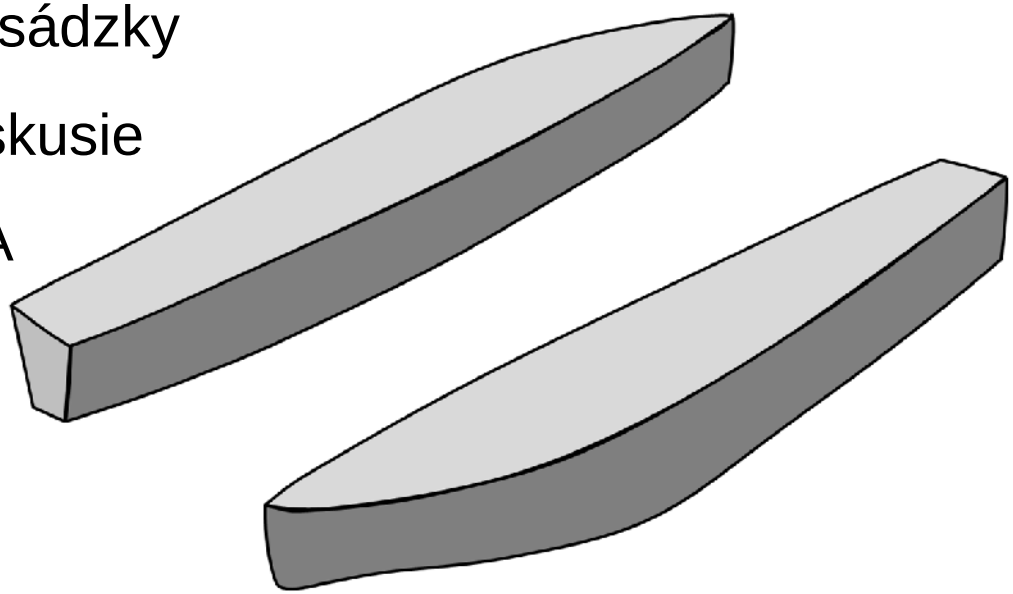
úloha a správanie sa prchavej horľaviny v spekanej zmesi nie je známa, jej pôsobenie počas spekania účasť na redoxncých reakciách je potrebné overiť

Ciele práce:

vytvoriť vhodnú metodiku pre štúdium vplyvu biopaliva na mikroštruktúru aglomerátu

diskutovať o funkcii a význame feritických väzbových fáz v železonosných aglomerátoch, priniesť informácie o variabilnosti ich chemického zloženia s prihliadnutím na zloženie vsádzky

prispieť do medzinárodnej diskusie o charakteristike feritov SFCA a SFCA-I v aglomerátoch



Použitá literatúra:

[1] FICK, G. et al.: Waste Biomass Walor. roč. 5, 2014, s. 43 – 55.

[2] LU, L. et al.: ISIJ International. roč. 53, 2013, č.9, s. 1607 – 1616.

[3] Mežibrický, R. et al.:Archives of Metallurgy and Materials. roč. 60, 2015, č.4, s. 2955 – 2963.

[4] WEBSTER, N. A. S. et al.: ISIJ International. roč. 53, 2013, č. 5, s. 774 – 781.

[5] WEBSTER, N. A. S. et al.: Metallurgical and materials transactions B. roč. 43, 2012, s. 1344 – 1356.

[6] CLOUT, J. M. F. – MANUEL, J. R.: Powder Technology. roč. 130, 2003, s. 393 – 399.

[7] DE MAGALHÃES, M. S. – BRANDÃO, P. R. G.: Minerals Engineering. roč. 16, 2003, s. 1251 – 1256.

[8] TONŽETIĆ, I. – DIPPENAAR, A.: Minerals Engineering. roč. 24, 2011, s. 1258 – 1263.

[9] GRIESSACHER, T. et al:. Biomass and bioenergy. roč 39, 2012, s. 139-146.

[10] LOO, C. E. – LEUNG, W.: ISIJ International. roč. 43, 2003, č. 9, s. 1393 – 1402.

[11] YIN, J. et al.: ISIJ International. roč. 53, 2013, č. 9, s. 1571 – 1579.

[12] KALENGA, M. K. – GARBERS-CRAIG, A. M.: The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. roč. 110, 2010, s. 447 – 456.

[13] ABREU, G. C. et al.: Journal of Cleaner Production. roč. 101, 2015, s. 387 – 394.

[14] KAWAGUCHI, T. – HARA, M.: ISIJ International. roč. 53, 2013, č. 9, s. 1599 – 1606.

[15] Mežibrický, R. - Fröhlichová, M.: ISIJ International . roč. 56, 2016, č. 6, s. 1110 – 1112.

TECHNICKÁ UNIVERZITA v KOŠICIACH
HUTNÍCKA FAKULTA
ÚSTAV METALURGIE

Zuzana Semanová

Štúdium fyzikálno-chemických vlastností podsitných podielov Mn rúd a ich optimalizácia pre výrobu mangánových ferozliatin

Metallurgia Junior 2016
19. – 20.9. 2016, Herľany

Ústav: Ústav metalurgie

Oddelenie: Oddelenie hutníctva a zlievarenstva

Študijný odbor: 5.2.39 Hutníctvo

Študijný program: Hutníctvo

Školiteľ: doc. Ing. Jaroslav Legemza, PhD.

Začiatok štúdia: 01.09. 2014

Koniec štúdia: 31.08. 2018

23.6.2016

Obhájená písomná časť dizertačnej práce

- ✓ Mimopecné spracovanie železa a ocele a odlievanie ocele
- ✓ Moderné procesy výroby ocele
- ✓ Teória ferozliatin
- ✓ Teória výroby surového železa

4.2.2016

- ✓ *Skúška z NJ*

Aktivity:

- ✓ spolupráca na projekte Materiálový výskum antracitov,
- ✓ spolupráca na projekte Study of physico - chemical properties of quartzes and quartzites,
- ✓ spolupráca na projekte Štúdium fyzikálno – chemických a metalurgických vlastností mangánových rúd,
- ✓ spolupráca na projekte VEGA No.1/0847/16
- ✓ aktívna účasť DOD TUKE, DOD HF, Family Safety day 2015, 2016.

UMET
ÚSTAV
METALURGIE

Mangánová ruda vo forme ferozliatin je dôležitým materiálom pri výrobe ocele – FeMn, FeSiMn

Zásoby kvalitných rúd klesajú (50 % Mn_{celk}) používanie :

- ✓ menej kvalitných rúd – 25 – 35 % Mn_{celk}
- ✓ uhličitanových a hydrátových rúd, rúd s vyšším obsahom SiO_2
- ✓ **podsitných podielov Mn rúd**

ÚSTAV METALURGIE

Podsitné podiely Mn rúd
Sú produkované v procese ťažby, manipulácie a spracovania.

Veľkosť častíc < 10 mm

Nevhodná pre výrobu Mn ferozliatin

✓ Zhoršenie predušnosti vsádzky

✓ **Zvýšená spotreba koksu**
✓ **Zvýšená spotreba el. energie**
✓ **Nepriaznivý vplyv na ŽP**

Pred samotným spracovaním rúd je potrebné sa zaoberať ich vlastnosťami

Najdôležitejšie vlastnosti:

✓ Chemické a mineralogické zloženie

✓ Kusovosť

✓ Teplota tavenia

✓ Redukovateľnosť

Len s kvalitným vstupom je možné vyrobiť kvalitný výstup s dobrými technologicko-ekonomickými ukazovateľmi !

ÚSTAV METALURGIE

Možnosti spracovania podsitných Mn rúd

Pyrometalurgické metódy :

✓ Peletizácia

✓ **Aglomerácia - najpoužívanejšia**

ÚMET
ÚSTAV METALURGIE

Doterajšie výsledky

Materiálový výskum Mn rudy Bosna a Hercegovina

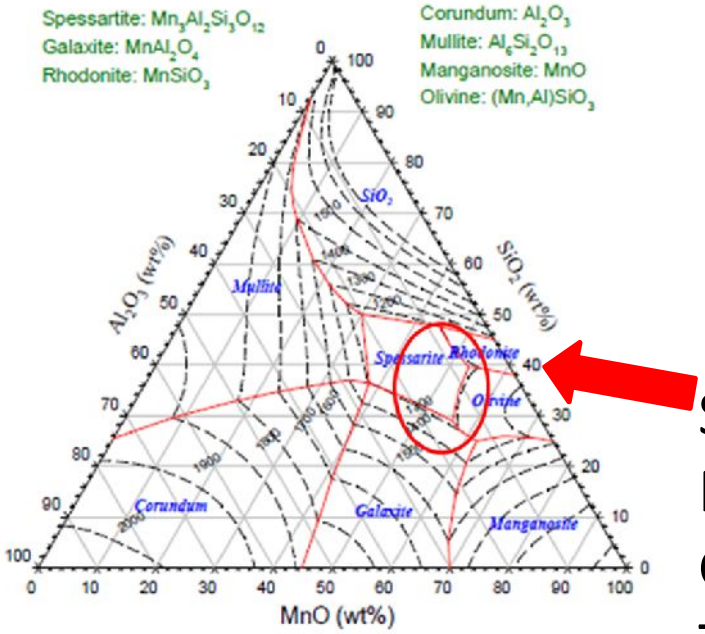
- ✓ Chudobná ruda s vysokým obsahom SiO_2
- ✓ Analyzované 2 vzorky rozdielnych granulometrických tried
- ✓ Granulometria : Mn1A 0 - 5 mm
  Mn1B 1 – 8 mm

Označenie	Mn_{celk}	Fe_{celk}	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	P	K_2O	S
Mn1A	26.33	6.13	30.72	1.01	1.63	6.69	0.097	1.62	0.006
Mn1B	32.04	4.98	23.96	0.99	1.4	5.97	0.084	1.53	<0.005

ÚSTAV METALURGIE

Fázové zloženie

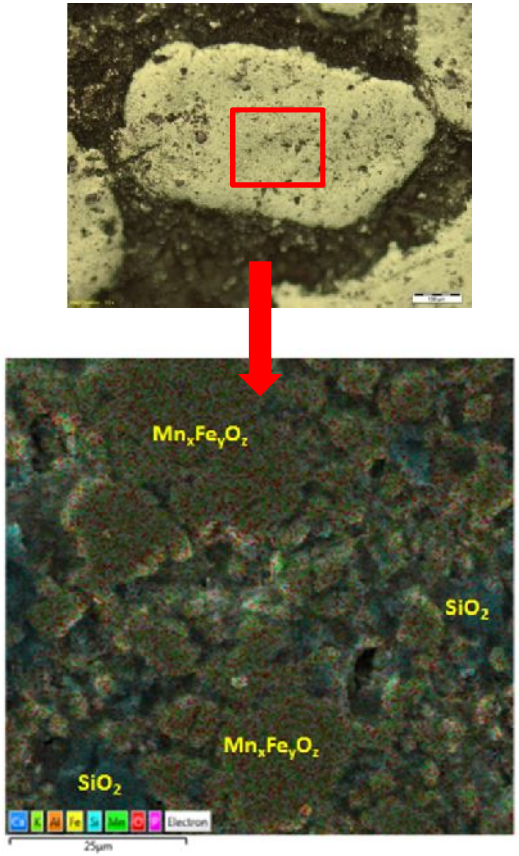
Mn1A		Mn1B	
Chemický vzorec	Mineralogický názov	Chemický vzorec	Mineralogický názov
SiO_2	Kremeň	SiO_2	Kremeň
$Mn(OH)_2$	Pyrochroit	$Mn(OH)_2$	Pyrochroit
$(Mn,Ca)Mn_3O_{11}.4H_2O$	Todorkit	$Mn_7O_8(SiO_4)$	Braunit
Fe_2O_3	Hematit	$Fe_3Mn_3O_8$	-



Spessartine($Mn_3Al_2(SiO_4)_3$),
Rhodonite ($MnSiO_3$),
Galaxite ($MnAl_2O_4$),
Tephroit (Mn_2SiO_4)

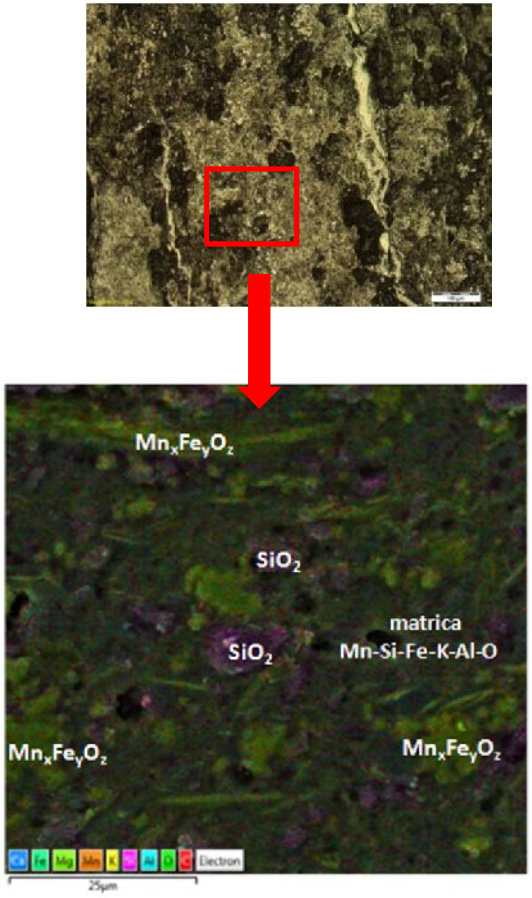
ÚSTAV METALURGIE

Mikroskopické pozorovanie vzorky Mn1A



✓ Oddelené zrná $Mn_xFe_yO_z$ a SiO_2

Mikroskopické pozorovanie vzorky Mn1B

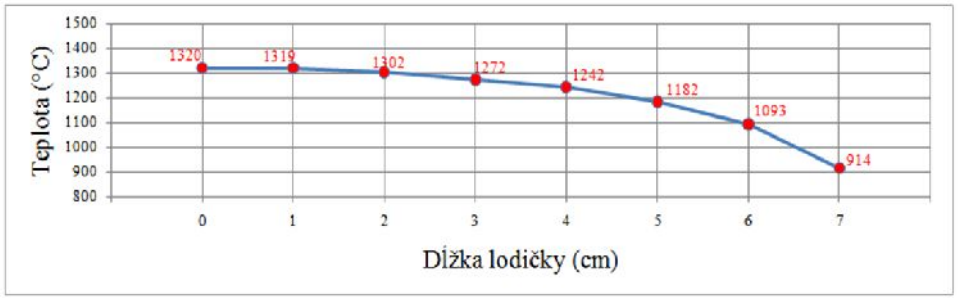


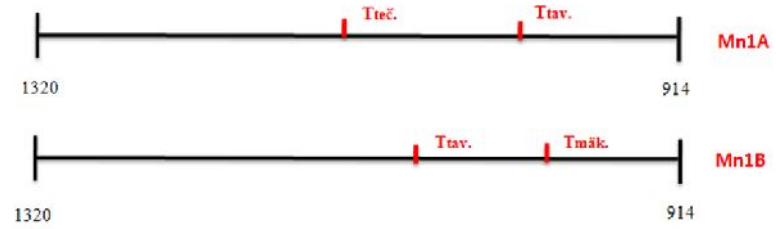
UMET
ÚSTAV METALURGIE

✓ Oddelené zrná $Mn_xFe_yO_z$ a SiO_2

✓Prítomnosť kremičitanov a komplexov

Teplota tavenia





ÚSTAV METALURGIE

Záver

✓ Prítomnosť **izolovaných kremenných zŕn** – možnosť obohatenia rudy

✓ Vzorka Mn1B – **prítomnosť komplexov a kremičitanov** – nepriaznivé pre jej ďalšie spracovanie (objemové zmeny počas ohrevu)

✓ Vzorka Mn1A – nízky obsah Mn (**zaoberať sa obohatením rudy**)

ÚMET
ÚSTAV METALURGIE

Použitá literatúra:

MEHILDO, D.: Characterization And Beneficiation Of Iranian Low-Grade Manganese Ore. In: Physicochemical Problems of Mineral Processing. Roč. 49, č. 2 (2013), s. 725. ISSN 1643-1049.

TANGSTAD, M.: Chapter 7- Manganese Ferroalloys Technology. In: Handbook of Ferroalloys, edited by Michael Gasik, Elsiever Ltd., United Kingdom, 2013. s. 221-266. ISBN - ISBN : 9780080977539.

LEGEMZA, J. et al.: Optimalizácia druhov mangánových rúd pre výrobu mangánových ferozliatin v OFZ, a. s., bez použitia aglomerátu, záverečná správa výskumnej úlohy, TU v Košiciach, jún 2012

Použitá literatúra:

GUPTA, D. N. – Khandelwal, G. P.: Utilisation of ore fines by agglomeration with special reference to sintering of manganese ore fines, [online]. [cit. 2015-12-01]. Dostupné na internete: <http://eprints.nmlindia.org/6011/1/110-115.PDF>.

MISHRA, P. et al.: Influence of Microstructure on Beneficiation of Low-Grade Siliceous Manganese Ore from Orissa, India. In: Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. č. 1 (2013), s. 80-84. [online]. [cit. 2016-03-23]. Dostupné na internete: <http://www.scirp.org/journal/jmmce>.

TURKOVA, K. et al.: CO Reactivity and Porosity of Manganese Materials. In: ISIJ International. Roč. 54, č. 6 (2014). s. 1204-1208. ISSN 1347-5460.

Použitá literatúra:

SORENSEN, B. et al.: Phase compositions of manganese ores and their change in the process of calcination In: International Journal of Mineral Processing. č. 94 (2010). s. 101-110. ISSN 0301-7516.

RINGDALEN, S. et al.: Melting behavior of Mn sources effect on furnace performance: The Fourteenth International Ferroalloys Congress: Energy efficiency and environmental friendliness are the future of the global Ferroalloy industry. May 31-June 4, 2015. Kiev, Ukraine. s. 436-445. ISBN 978-617-696-339-4.

ERIC, R. H.: Production of Ferroalloys, CHAPTER 1.10: Treatise on Process Metallurgy, Volume 3: Industrial Processes, 2014 Elsevier Ltd , ISBN-978008096989.

Použitá literatúra:

KIVIEN, V. et al.: UPGRADING OF Mn / Fe RATIO OF LOW-GRADE MANGANESE ORE FOR FERROMANGANESE PRODUCTION In: The Twelfth International Ferroalloys Congress Sustainable Future. Helsinki, Finland. 2010. s. 467 ISBN - 9965-729-35-2.

BIZHANOV, A.M. et al.: Metallurgist, Roč. 57, č. 1–2, May, 2013 (Russian Original) s. 105.

SEMANOVÁ, Z. : Analýza a využitie podsitných podielov Mn rúd na výrobu mangánových ferozliatin v OFZ Istebné, a.s., Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Diplomová práca, 2014.

Autor ďakuje za podporu projektu VEGA
No.1/0847/16

Technická univerzita v Košiciach
Hutnícka fakulta

Ústav metalurgie

Mária Švandová

Prírodné materiály pre remediáciu kyslých podzemných vôd technológiou PRB

Metalurgia Junior 2016
19. – 20.9. 2016, Herľany

Ústav: Ústav metalurgie

Oddelenie: Oddelenie nekovových materiálov

Študijný odbor: 4.3.2. Environmentálne inžinierstvo

Študijný program: Spracovanie a recyklácia odpadov

Školiteľ: prof. Ing. Pavel Raschman, CSc.

Začiatok štúdia: 01.09. 2013

Koniec štúdia: 31.08. 2017

Publikačná činnosť

- **ADF - Vedecké práce v domácich nekarentovaných časopisoch(1)**

Remediácia kontaminovaných vôd technológiou priepustných reaktívnych bariér / Agnesa Doráková, Mária Švandová - 2016.In: Odpady. Roč. 16, č. 6 (2016), s. 1-5. - ISSN 1335-7808 [DORÁKOVÁ, Agnesa - ŠVANDOVÁ, Mária]

- **ADN - Vedecké práce v domácich časopisoch registrovaných v databázach Web of Science alebo SCOPUS(2)**

Removal of heavy metals from wastewater using caustic calcined magnesia / Mária Švandová ... [et al.] - 2015.In: Acta Metallurgica Slovaca. Roč. 21, č. 3 (2015), s. 247-252. - ISSN 1335-1532 [ŠVANDOVÁ, Mária - RASCHMAN, Pavel - SUČIK, Gabriel - DORÁKOVÁ, Agnesa - FEDOROČKOVÁ, Alena]

Publikačná činnosť

Testing of potential reactive materials for removal of heavy metals from contaminated water / Mária Švandová et al. - 2016.In: Acta Montanistica Slovaca. Roč. 21, č. 2(2016), s. 120-128. - ISSN ISSN 1335-1788 [ŠVANDOVÁ, Mária - RASCHMAN, Pavel - DORÁKOVÁ, Agnesa - FEDOROČKOVÁ, Alena - SUČIK, Gabriel]

- **AFD - Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách(1)**

Prírodné materiály pre remediáciu kyslých podzemných vôd technológiou priepustných reaktívnych bariér / Mária Švandová, Pavel Raschman - 2014.In: Metalurgia Junior 2014 : Zborník prednášok z konferencie : 21.-22. máj 2014, Košice. - Košice : TU, 2014 S. 62-66. - ISBN 978-80-553-1707-6 [ŠVANDOVÁ, Mária - RASCHMAN, Pavel]

Publikačná činnosť

- **BEE - Odborné práce v zahraničných nerecenzovaných zborníkoch (konferenčných aj nekonferenčných)(2)**

Natural and waste materials as potential reactive materials for permeable reactive barriers / Agnesa Doráková ... [et al.] - 2014.In: Waste Recycling 18 : proceedings of the 18th International Conference : 9-10 October 2014, Miskolc, Hungary. - Miskolc : University of Miskolc, 2014 P. 1-11. - ISBN 978-615-5216-61-9

[DORÁKOVÁ, Agnesa - FEDOROČKOVÁ, Alena - RASCHMAN, Pavel - SUČIK, Gabriel - ŠVANDOVÁ, Mária]

Natural Magnesite as a Potential Reactive Material for Heavy Metals Removal from Acid Mine Drainage in Slovakia / Mária Švandová ... [et al.] - 2014.In: Waste Recycling 18 : proceedings of the 18th International Conference : 9-10 October 2014, Miskolc, Hungary. - Miskolc : University of Miskolc, 2014 P. 1-8. - ISBN 978-615-5216-61-9 [ŠVANDOVÁ, Mária - RASCHMAN, Pavel - FEDOROČKOVÁ, Alena - SUČIK, Gabriel - DORÁKOVÁ, Agnesa]

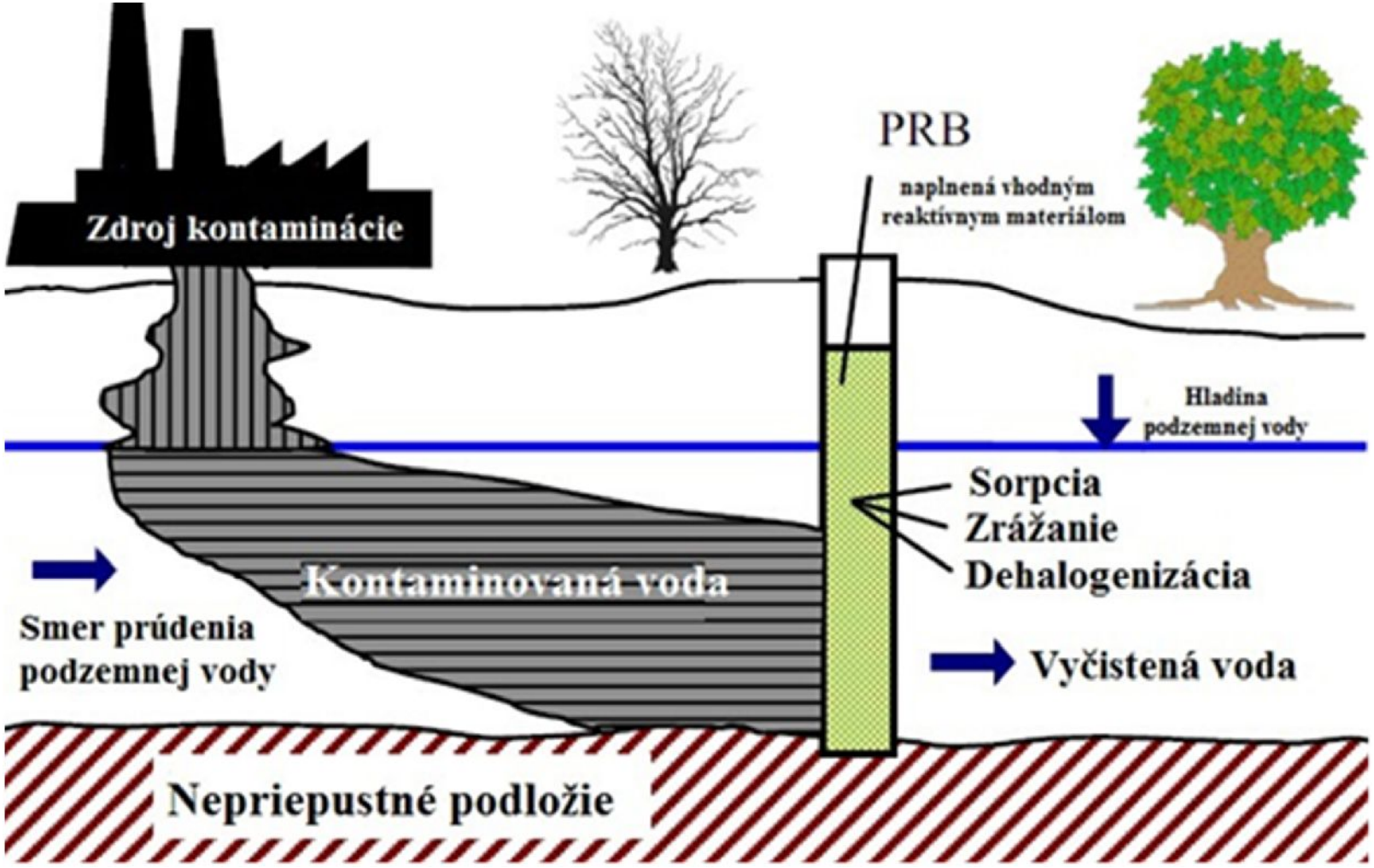
INDIVIDUÁLNY ŠTUDIJNÝ PLÁN DOKTORANDSKÉHO ŠTÚDIA

			Kredity	Plnenie
študijná časť	cudzí jazyk – skúška / certifikát (anglický, nemecký, francúzsky)		podľa OŠP	20
	voliteľné predmety (3 až 5 predmetov, 20 kreditov za predmet)		60 - 100	100
	písomná časť dizertačnej skúšky		30	30
			Kredity	**Plnenie**
vedecká časť **)	vedecký článok	v časopise indexovanom v Current Contents	50	
		v časopise indexovanom vo Web of Science, alebo SCOPUS	20	40
		v zahraničnom časopise, vo svetovom jazyku	15	
		v domácom časopise	10	10
		v recenzovanom zborníku z medzinárodnej konferencie (konanej aj v SR)	10	
		v recenzovanom zborníku z domácej konferencie	8	8
	Podanie dizertačnej práce a jej odporučenie k obhajobe		30	
	Seminár pred obhajobou na pracovisku		10	
Celkový počet kreditov za riadne skončenie III. stupňa vysokoškolského štúdia (minimálne 180 kreditov)			**Získané kredity**	208

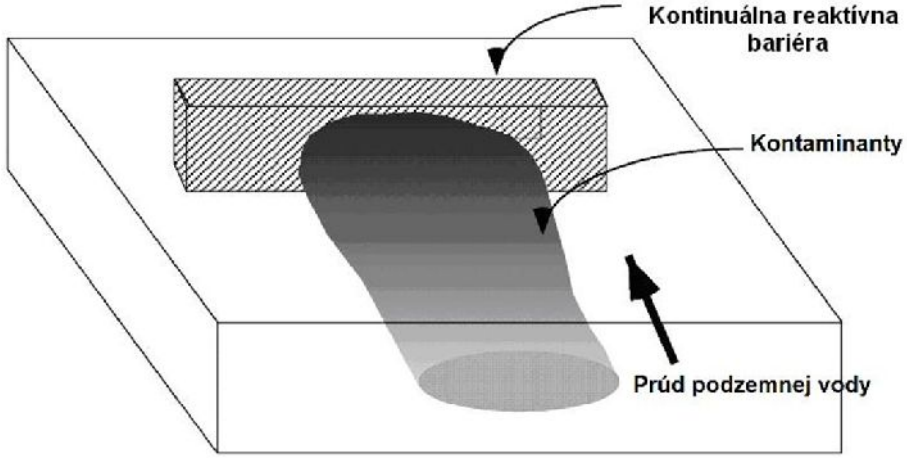
Úvod do problematiky

- rozvojom priemyslu a poľnohospodárstva dochádza k rozsiahlemu znečisťovaniu vodných zdrojov
- jedným z najväčších problémov súčasného sveta je kontaminácia vody
- predstavuje ekologické riziko pre životné prostredie a ľudské zdravie
- jednou z perspektívnych možností remediácie kontaminovaných vôd je technológia PRB
- úspešná pri odstraňovaní rôznych kontaminantov vrátane ťažkých kovov, organických látok a rádionuklidov

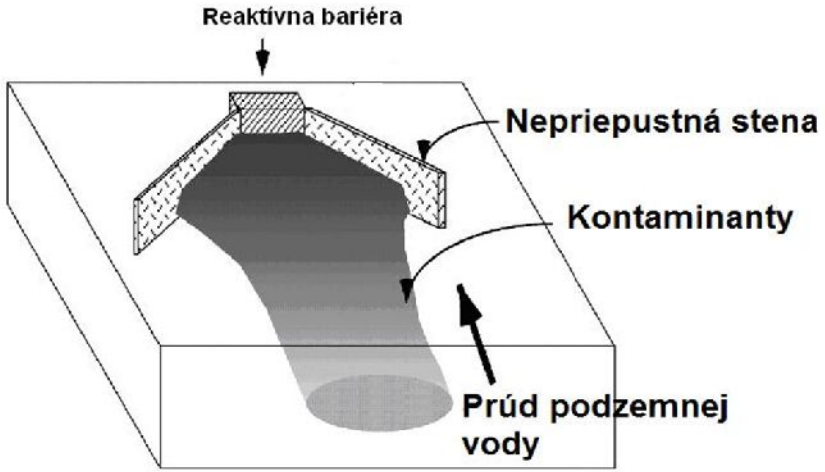
Priepustné reaktívne bariéry



Základné typy bariér



Kontinuálna reaktívna bariéra



Systém „funnel-and-gate“

dôležité ukazovatele PRB

- účinnosť
- efektívnosť - nízke náklady
- životnosť bariéry ovplyvňujú:

1) rozpúšťanie reaktívneho materiálu
2) zníženie priepustnosti v dôsledku upchania bariéry zrazeninou
3) pasivácia reaktívneho materiálu

výhody technológie PRB:

- efektívna a účinná metóda – bez energetických nárokov
- odstránenie rozličných typov kontaminantov vhodným reaktívnym materiálom
- dostupnosť a cena
- vhodné na dlhodobé čistenie – celkový čas čistenia aj účinnosť závisí od optimálnych podmienok lokality, od charakteru kontaminantov, fungovania reaktívnej bariéry

Reaktívne materiály a procesy čistenia

- najpoužívanejší reaktívny materiál je kovové železo
- odstránenie organických aj anorganických kontaminantov
- prchavé organické chlórované látky, ropné látky, ťažké kovy (Cr, As, Se, Mo, Zn, Cd, Pb, Hg, Ni, Cu)
- základné procesy čistenia: chemická dehalogenizácia, zrážanie, úprava pH, oxidácia-redukcia a sorpcia

ďalšie reaktívne materiály

- **vápenec**
- **dolomit**
- **odpady z výroby železa a ocele – troska**
- serpentinit
- zeolity
- organický materiál (aktívne uhlie)
- fosfátové minerály – apatit
- **kalcinovaná kaustická magnézia**

Ciele dizertačnej práce:

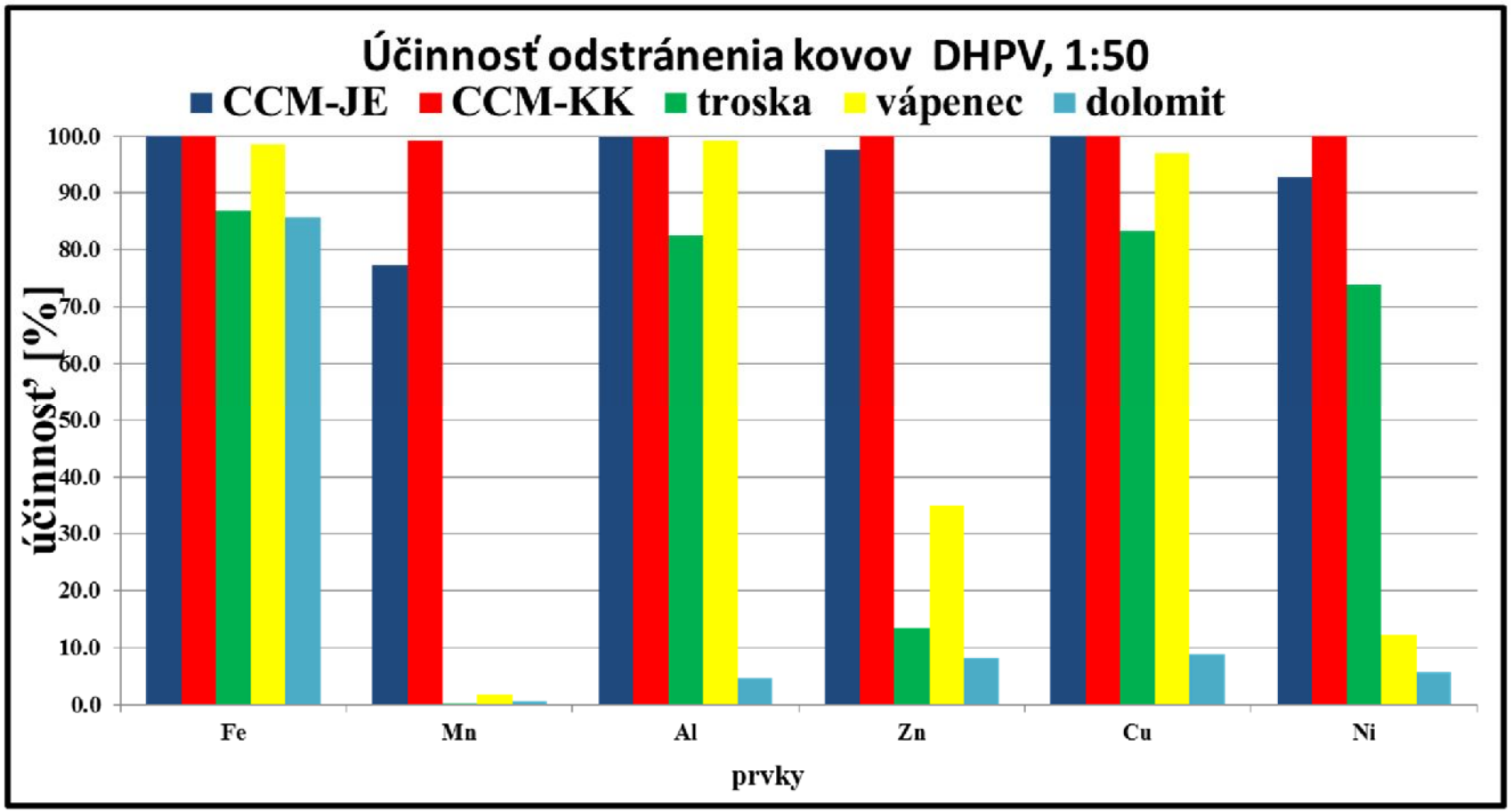
- experimentálne študovať vplyv reakčných podmienok (zloženie vody, K:P) na priebeh odstraňovania ťažkých kovov pomocou vybraných reaktívnych materiálov
- porovnať efektívnosť použitia bázických reaktívnych materiálov (magnezitu, vápenca, dolomitu a trosky)
- vybrať jeden najúčinnejší reaktívny materiál (RM)
- experimentálne študovať priebeh odstraňovania ťažkých kovov z kyslých vôd pomocou vybraného RM s cieľom určiť vplyv procesných parametrov (zloženie vody, zrnitosť RM, K:P, doba reakcie)
- študovať mechanizmus interakcií medzi vybraným RM a sledovanými prvkami počas ich odstraňovania

Experimentálna časť

- Testovanie rôznych RM: vplyv reakčných podmienok (koncentrácie ťažkých kovov, pomer K:P, doba reakcie) na účinnosť odstraňovania ŤK

Počet testovaných RM	5	CCM-JE, CCM-KK, vápenec, dolomit, troska
Testované vody	2 modelové vody	pripravené podľa priemyselnej vody
	4 reálne vody	Pech, Smolník - kyslé banské vody, 2 priemyselné podzemné vody
Počet sledovaných prvkov	6	Fe, Al, Cu, Zn, Ni, Mn
Pomer K:P	3	200:1, 100:1, 50:1

Porovnanie účinnosti testovaných RM

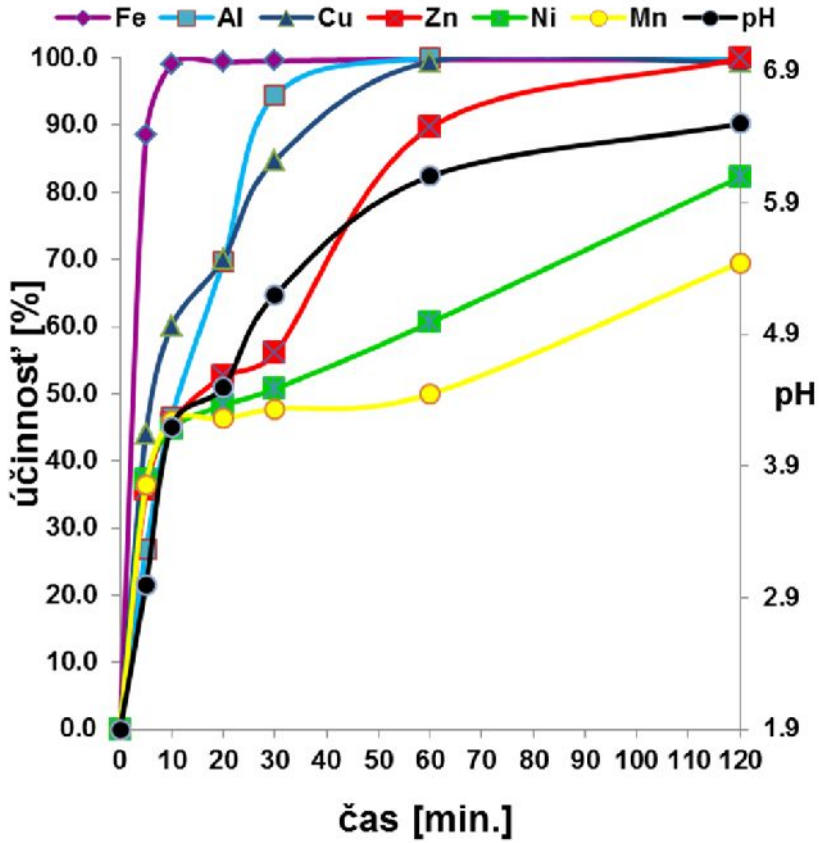


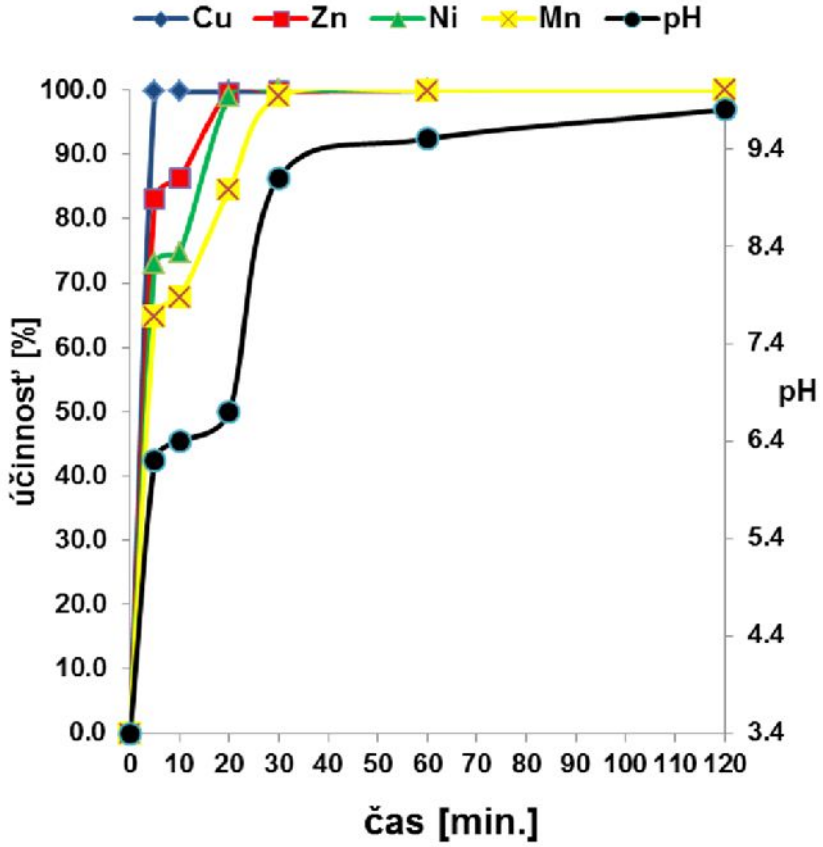
Časové závislosti

Testovanie CCM-KK: vplyv reakčných podmienok (koncentrácie ťažkých kovov, pomer K:P, doba reakcie) na priebeh zrážania

Testované vody	2 modelové vody	Cu, Zn, Ni, Mn
		Fe, Al, Cu, Zn, Ni, Mn
	reálna voda	Fe, Al, Cu, Zn, Ni, Mn
Testovaný reaktívny materiál	1	CCM-KK
Reakčné podmienky	3	K:P, koncentrácia kovov, doba reakcie

Porovnanie účinnosti odstránenia ťažkých kovov z reálnej a modelovej vody pri K:P=100:1

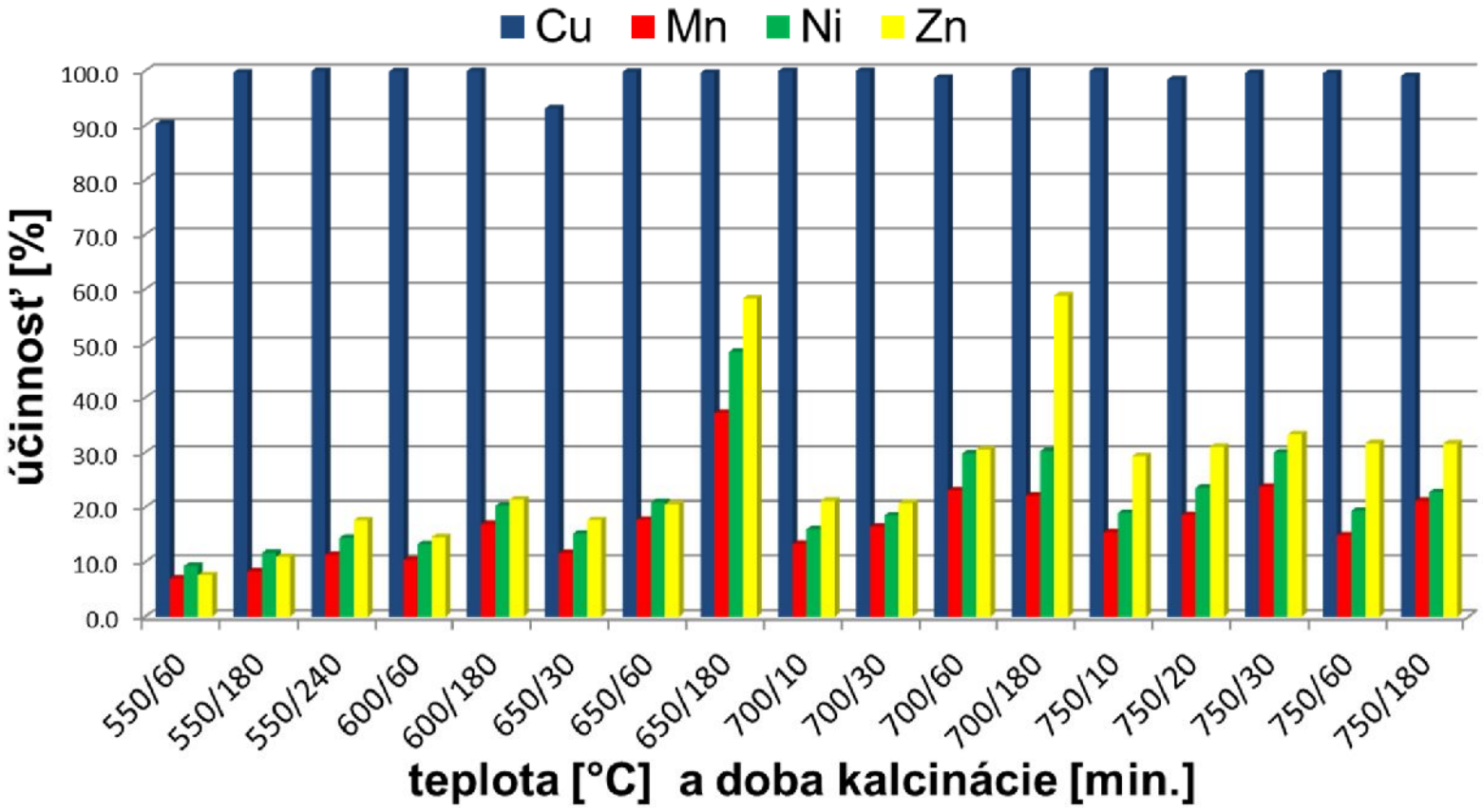




Vplyv podmienok kalcinácie magnezitu na jeho reaktivitu

Testované vody	2 modelové vody	Cu, Zn, Ni, Mn
		Fe, Al, Cu, Zn, Ni, Mn
	reálna voda	Fe, Al, Cu, Zn, Ni, Mn
Testovaný reaktívny materiál	1	CCM-KK pri rôznych teplotách kalcinácie
Reakčné podmienky	3	K:P, koncentrácia kovov, doba reakcie

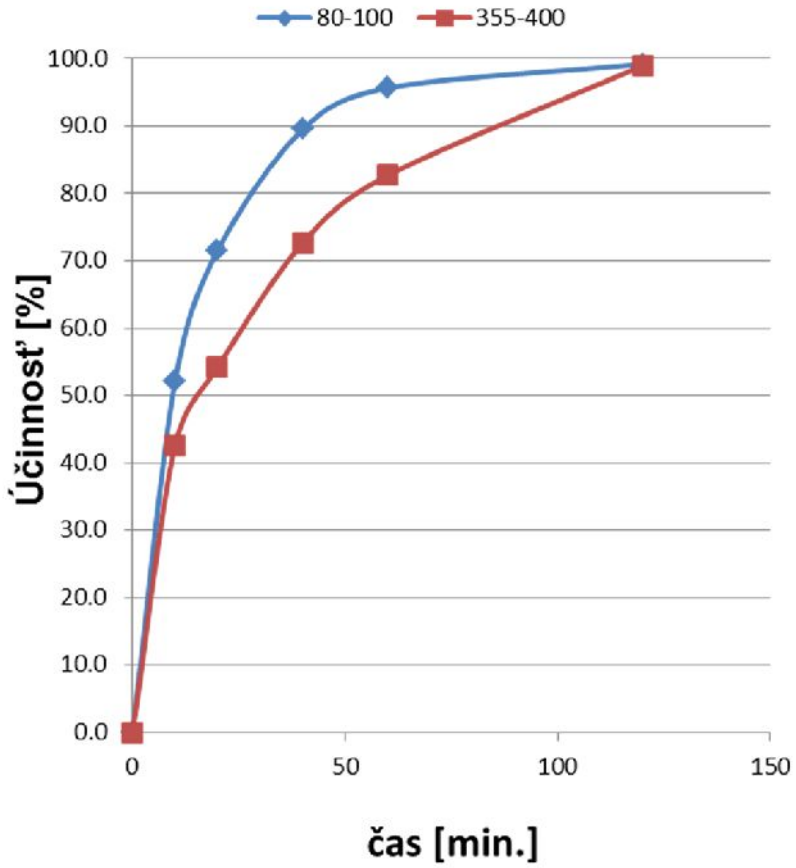
Vplyv podmienok kalcinácie magnezitu na jeho reaktivitu

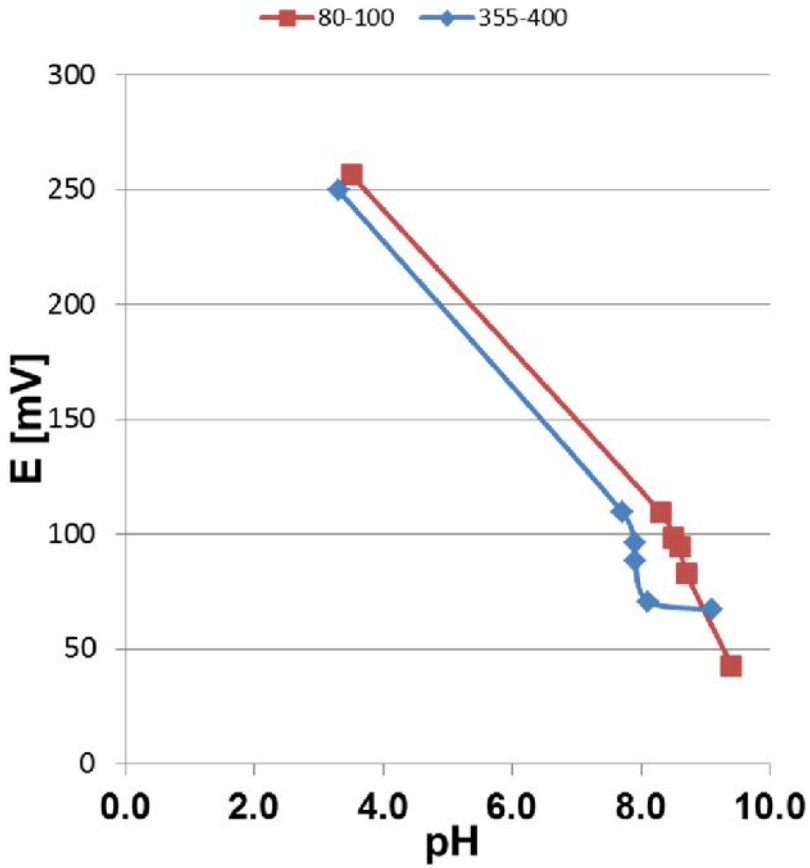


Časové závislosti

Testovanie CCM-KK : vplyv reakčných podmienok (prvok, koncentrácia katiónov ťažkého kovu, pomer K:P, zrnitosť CCM-KK)

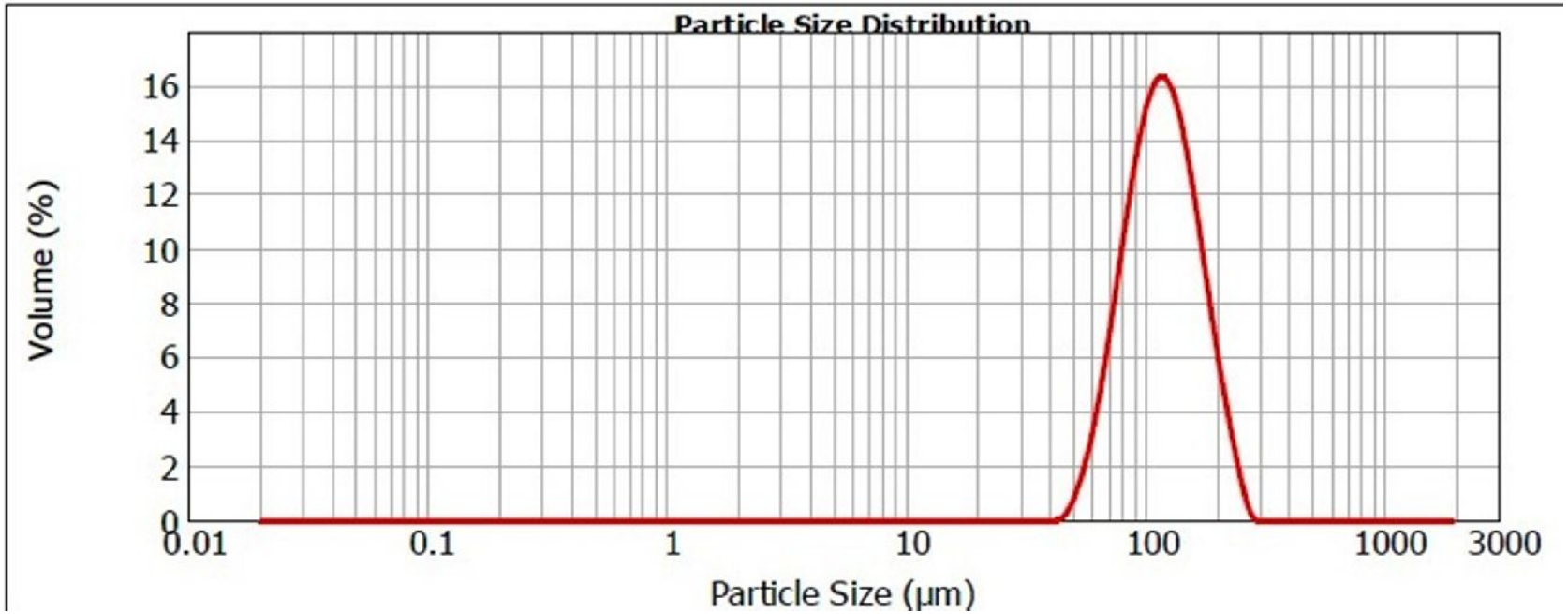
Testovaná voda	5	modelové, jednoprvkové vody (Fe, Cu, Zn, Ni, Mn)
Testovaný reaktívny materiál	1	CCM-KK
Veľkosť častíc (zrnitosť)	2	80- 100 µm, 355-400 µm
Sledované faktory		koncentrácia kovov vo vode, čas reakcie, K:P, pH, potenciál

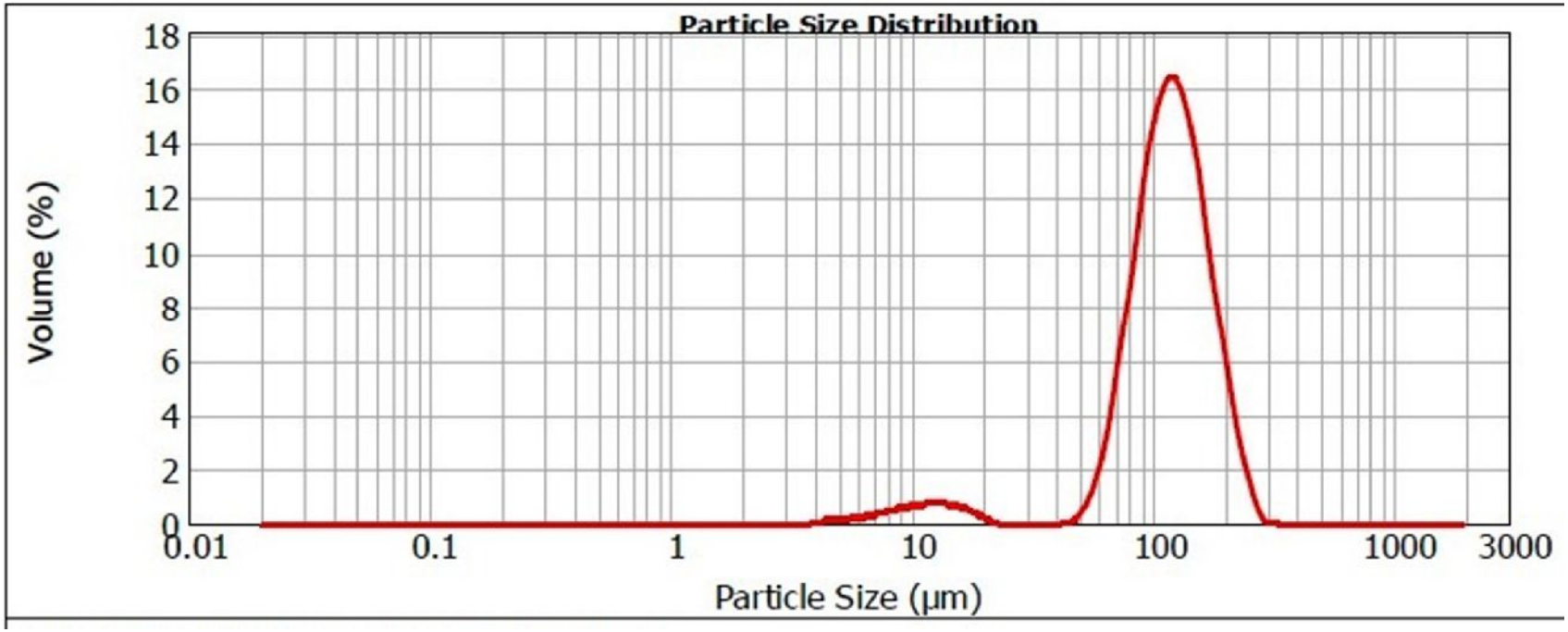

80-100
355-400
100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
Účinnosť [%]
0
50
100
150
čas [min.]

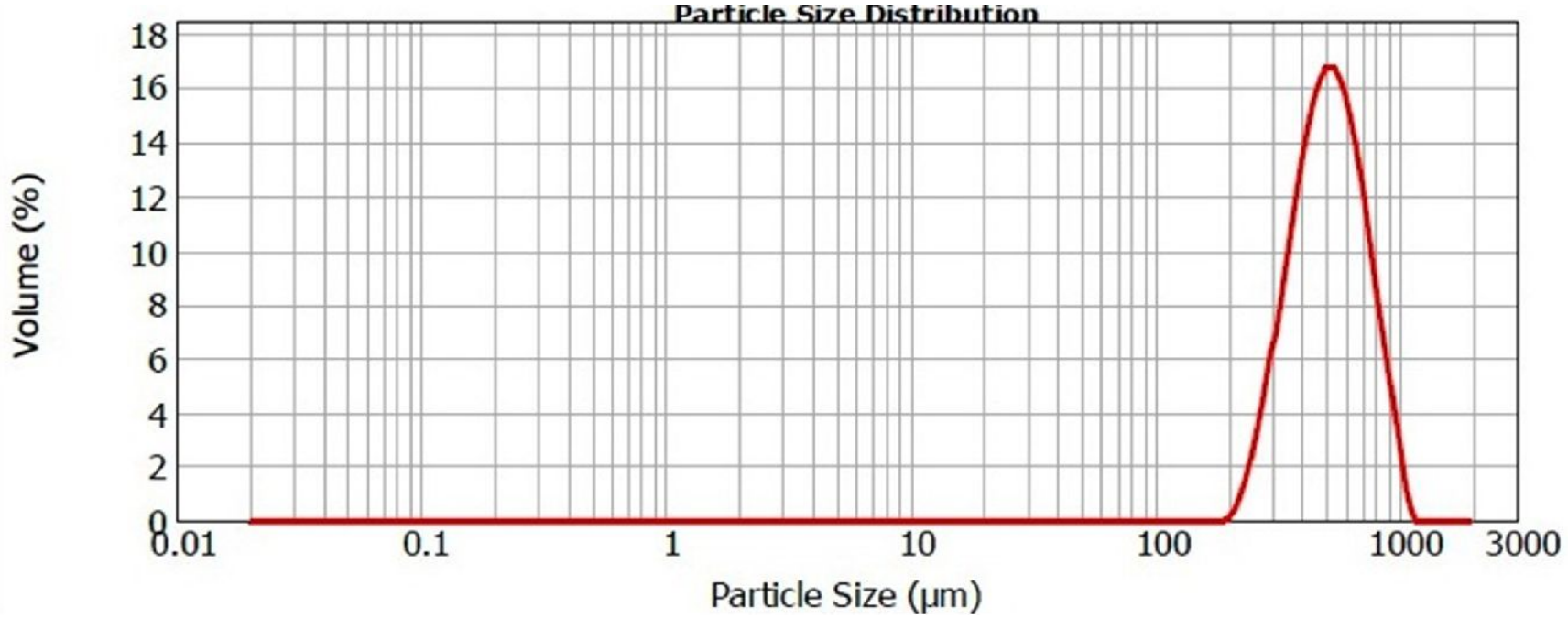

80-100
355-400
300
250
200
150
100
50
0
E [mV]
0.0
2.0
4.0
6.0
8.0
10.0
pH

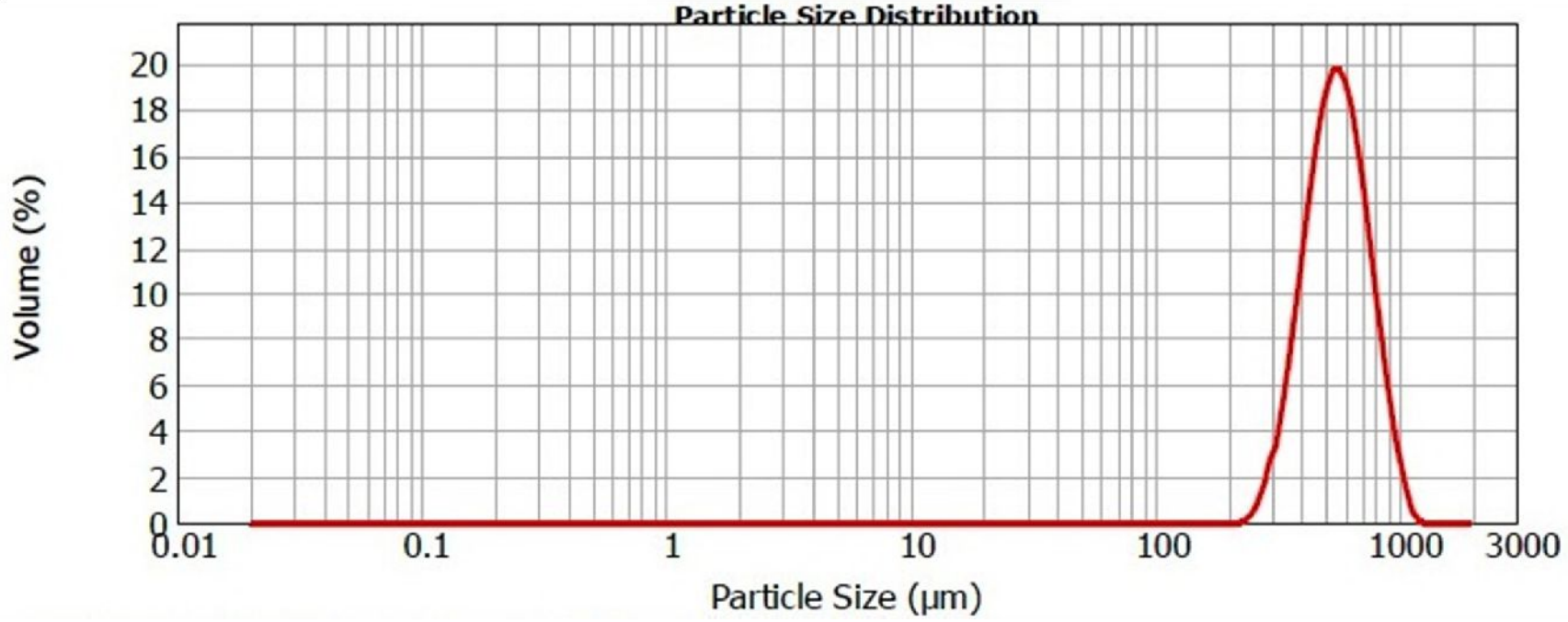
Študovanie mechanizmu interakcií medzi CCM-KK a sledovanými prvkami

Testovaná voda	5	modelové, jednoprvkové vody (Fe, Cu, Zn, Ni, Mn)
Testovaný reaktívny materiál	1	CCM-KK
Veľkosť častíc (zrnitosť)	2	80- 100 µm, 355-400 µm
Sledované faktory		koncentrácia kovov vo vode, čas reakcie, K:P


Particle Size Distribution
Volume (%)
16
14
12
10
8
6
4
2
0
0.01
0.1
1
10
100
1000
3000
Particle Size (µm)


Particle Size Distribution
Volume (%)
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
0.01
0.1
1
10
100
1000
3000
Particle Size (µm)


Particle Size Distribution
Volume (%)
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
0.01
0.1
1
10
100
1000
3000
Particle Size (µm)


Particle Size Distribution
Volume (%)
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
0.01
0.1
1
10
100
1000
3000
Particle Size (µm)

Záver

- technológia priepustných reaktívnych bariér je vhodnou pre čistenie kontaminovaných vôd
- použitím vhodného reaktívneho materiálu môžeme dosiahnuť vysokú účinnosť odstránenia ŤK
- na odstraňovanie ŤK sa najčastejšie používa zrážanie, pridaním vhodného zrážacieho činidla
- kalcinovaná kaustická magnézia sa ukázala ako vhodný reaktívny materiál pre odstraňovanie ŤK

Použitá literatúra:

- Akcil, A., Koldas, S.: Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment, and case studies. Journal of Cleaner Production. 2006, 14, p. 1139 - 1145
- Ayora, C., Caraballo, M.A., Macías, F., Rötting, T.S., Carrera, J., Nieto, J.M.: Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 2. Lessons learned from recent passive remediation experiences. Environmental Science and Pollution. 2013, 20, 7837-7853
- Barakat, M.A.: New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. Arabian Journal of Chemistry. 2011, 4, p. 361-377
- Blais, J.F., Djedidi, Z., Cheikh, R.B., Tyagi, R.D., Mercier, G.: Metals precipitations from effluents: Review. Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management. 2008, 12, p.135-149
- Blowes, D. W., Ptacek, C. J., Benner, S. G., McRae, Ch. W. T, Bennet, T. A., Puls, R. W.: Treatment of inorganic contaminants using permeable reactive barriers. Journal of Contaminant Hydrology. 2000, 45, p. 123-137
- Caraballo, M.A., Rötting, T.S., Macías, F., Nieto, J.M., Ayora. C.: Field multi-step limestone and Mgo passive system to treat acid mine drainage with high metal concentrations. Applied Geochemistry. 2009, 24, p. 2301-2311

Použitá literatúra:

- Hashim, M. A., Mukhopadhyay, S., Narayan Sahu, J., Sengupta, B.: Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. Journal of Environmental Management. 2011, 92, p. 2355-2388
- Lin, X., Burns, R.C., Lawrance, G.A.: Heavy metals in wastewater: The effect of electrolyte composition on the precipitation of cadmium (II) using lime and magnesia. Water, Air, and Soil Pollution. 2005, 165, p. 131-152
- Navarro, A., Chimenos, J.M., Muntaner, D., Fernandéz, A.I.: Permeable reactive barriers for the removal of heavy metals: Lab-scale experiments with low-grade magnesium oxide. Ground Water Monitoring&Remediation. 2006, 26, 142 – 152.
- Obiri-Nyarko, F., Grajales-Mesa, J. S., Malina, G.: An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation. Chemosphere. 2014. 111, p. 243 – 259
- Rötting, T.S., Ayora, C., Carrera, J.: Improved passive treatment of high Zn and Mn concentrations using caustic magnesia (MgO): Particle size effects. Environmental Science&Technology. 2008, 42, p.9370-9377
- Thiruvenkatachari, R., Vigneswaran, R., Naidu, R.: Permeable reactive barrier for groundwater remediation. Journal of Industrial and Engineering. 2008, 14, p. 145 – 156

Poďakovanie

- Táto práca vznikla s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja v rámci projektu APVV-0351-12 a *v rámci podpory projektu VEGA č. 1/0378/14.*

Technická univerzita v Košiciach
Hutnícka fakulta
Ústav recyklačných technológií

Metalurgia Junior 2016

19. – 20. 09. 2016

Technická univerzita v Košiciach
Hutnícka fakulta
Ústav recyklačných technológií

Ing. Blašková Katarína
Komplexné spracovanie zinkových sterov

Metalurgia Junior 2016
19. – 20. 09. 2016

Ústav: Ústav recyklačných technológií

Oddelenie: Oddelenie spracovania odpadov

Študijný odbor: 4.3.2. Environmentálne inžinierstvo

Študijný program: Spracovanie a recyklácia odpadov

Školiteľ: doc. Ing. Jarmila Trpčevská, CSc.

Začiatok štúdia: 01.09.2015

Koniec štúdia: 30.06.2019

Plnenie IŠP

Predmet	Dátum	Plnenie
Príprava a rafinácia kovov z odpadov	Z/2015	✓
Anglický jazyk	Z/2015	✓
Progresívne metódy v pyrometalurgii NK	L/2016	✓
Seminár	L/2016	✓
Publikačná činnosť	2015/2016	✓
Analytická chémia	Z/2016	
Seminár	L/2017	
Písomná časť DS	L/2017	

Dizertačná práca

Komplexné spracovanie zinkových sterov

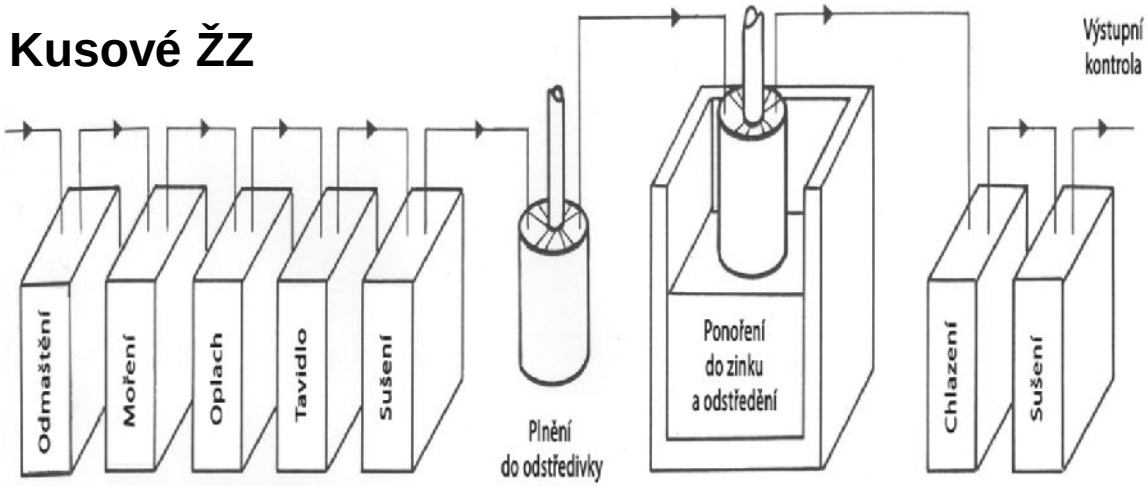
Spracovávaný materiál: Spodný ster z kusového zinkovania
Vrchný ster z kontinuálneho zinkovania

Spôsob spracovania: Pyrometalurgický

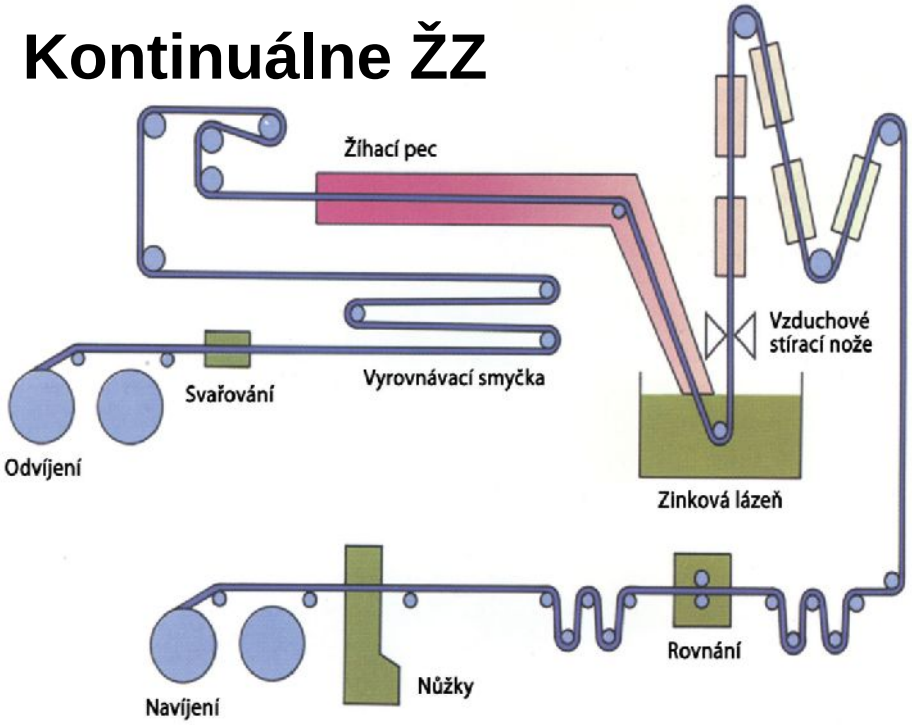
Cieľ:

- Rafinácia sterov od Fe_xZn_y intermetalických častíc
- tvorba $ZnAl_{20}$ superplastickej zliatiny

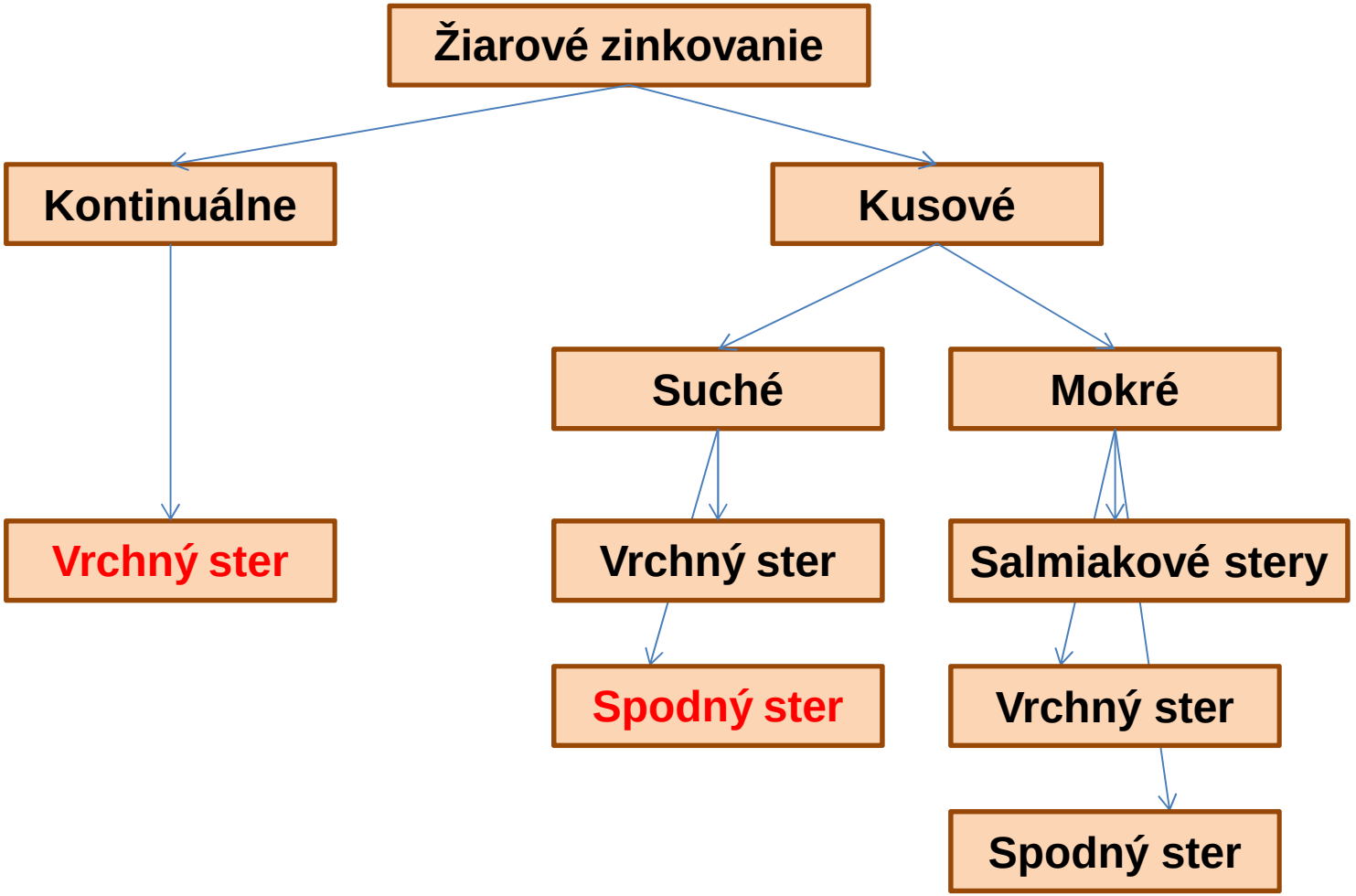
Kusové ŽZ



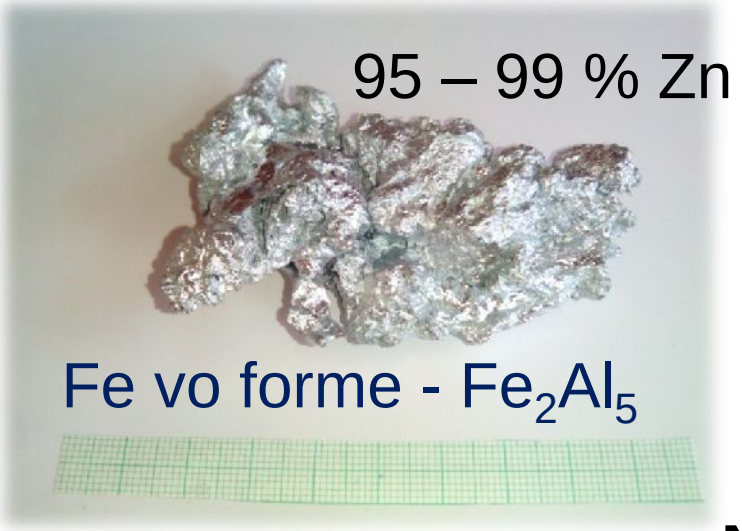
Kontinuálne ŽZ



Predmet záujmu



Kontinuálne zinkovanie
Vrchný ster :



Kusové zinkovanie
Spodný ster :

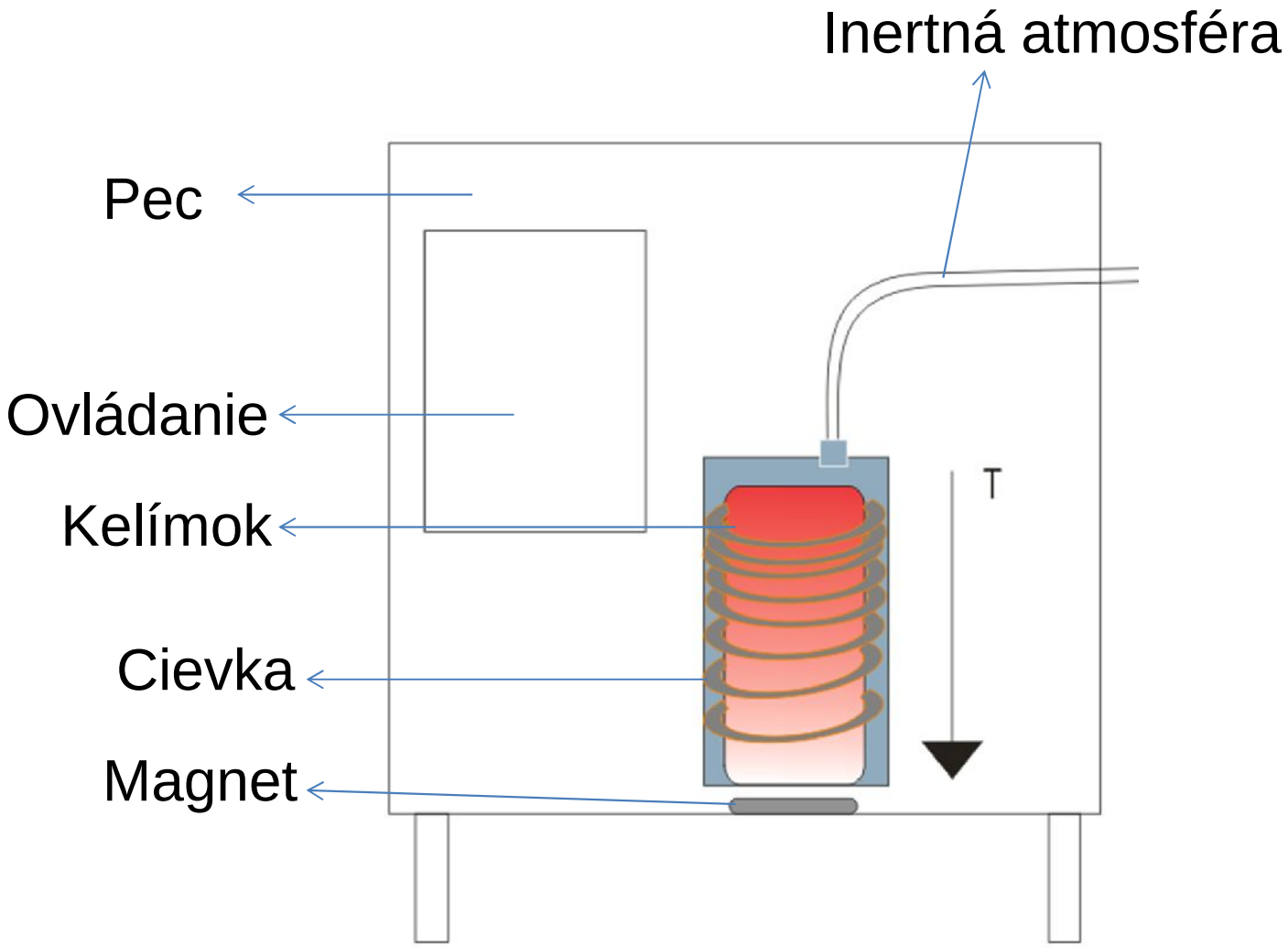
Návrh riešenia

\+ Al

Tvorba $ZnAl_{20-22}$

Vycedzovanie →

Vycedzovanie



Záver:

✓ Vrchný ster zo ŽZ bude podrobený experimentu za účelom vzniku superplastickej zlúčeniny

✓ Spodný ster bude pyrometalurgicky spracovaný za účelom rafinácie od intermetalickej zlúčeniny

✓ Experimenty budú vykonané s obmenou viacerých faktorov za účelom získania kvalitných výstupov

Použitá literatúra:

1. Příručka žárového zinkování, AČSZ- Asociace českých a slovenských zinkoven, Ostrava 2011.
2. MARDER, A.R.: The metalurgy of zinc-coated steel, Progress in Materials Science 45 (2000) 191-271.
3. LUO, Q., and al.: The mechanism of dross formation during hot-dip Al-Zn alloy coating process, Journal Manufacturing Science Production, 2013, 13 (1-2), 85-89.
4. VOURLIAS, G., and al.: A negative effect of the insoluble particles of dross on the quality of the galvanized coatings, Solid State Sciences 7 (2005) 465-474.
5. UESUGI, T., and al.: Significance of si impurities on exceptional room – temperature superplasticity in a high-purity Zn – 22%Al Alloy, Materials Science and Engineering A 645 (2015) 47-56.
6. KAFKA, R.., STAŠ, M.: Dejiny hutníctva na Slovensku, Zväz hutníctva, ťažobného priemyslu a geológie Slovenskej Republiky, 2006, ISBN 80 – 968621 – 7 – 0.
7. KAWASAKI, M., LANGDON, T.G.: Developing superplasticity and a deformation mechanism map for the Zn-Al eutectoid alloy processed by high-pressure torsion, Materials Science and Engineering A 528 (2011) 6140-6145.
8. TRPČEVSKÁ, J., and al.: Flux skimming processing and production of zinc oxide, Proceedings 21st Hot Dip Galvanizing Conference, Czech and Slovak Galvanizers Association.
9. Barakat, M. A., “Recovery of zinc from zinc ash and flue dust by pyrometallurgical processing”, *Recycling of Metals and Engineered Materials*, 2000, TMS, pp. 211 – 223.
10. VINDT, T., a kol.: Analýza a spracovanie spodného steru vznikajúceho pri žiarovom zinkovaní, Acta Facultatis Ecologiae, 23: 37-42, Zvolen, 2010.

Autor ďakuje za podporu projektu VEGA 1/0425/14.

TECHNICKÁ UNIVERZITA V KOŠICIACH
HUTNÍCKA FAKULTA
ÚSTAV RECYKLAČNÝCH TECHNOLÓGIÍ

Marianna Dorková

Moderné spektrálne metódy pri identifikácií prvkov vo vzorkách životného prostredia

Metalurgia Junior 2016
19. – 20.9. 2016, Herľany

Ústav: Ústav recyklačných technológií

Oddelenie: Oddelenie environmentálnej analýzy

Študijný odbor: 4.3.2. Environmentálne inžinierstvo

Študijný program: Spracovanie a recyklácia odpadov

Školiteľ: doc. RNDr. Silvia Ružičková, PhD.

Konzultant: doc. Ing. Dagmar Remeteiová, PhD.

Začiatok štúdia: 01.09. 2013

Koniec štúdia: 31.08. 2017

2.9.2015

Obhájená písomná časť dizertačnej práce

- ✓ Teoretické základy analytickej chémie
- ✓ Atómová spektrometria
- ✓ Molekulová spektrometria
- ✓ Chemometria
- ✓ Analytické elektroseparačné metódy

30.6.2016

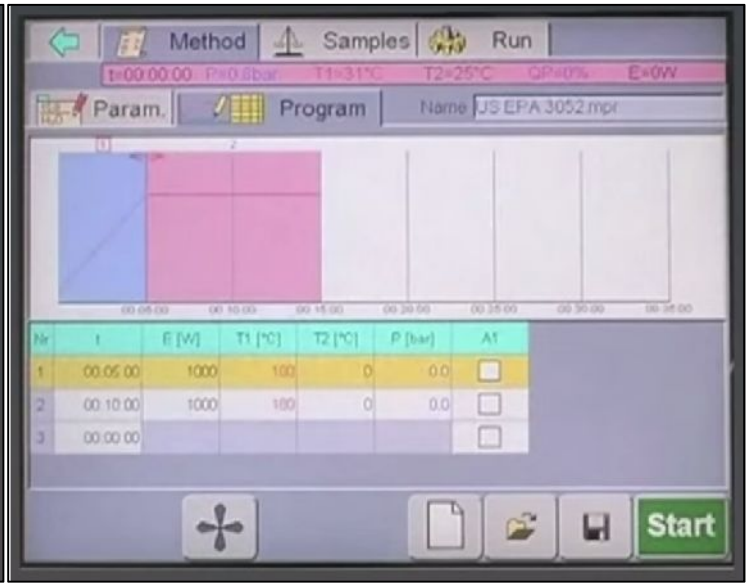
- ✓ *Skúška z AJ*

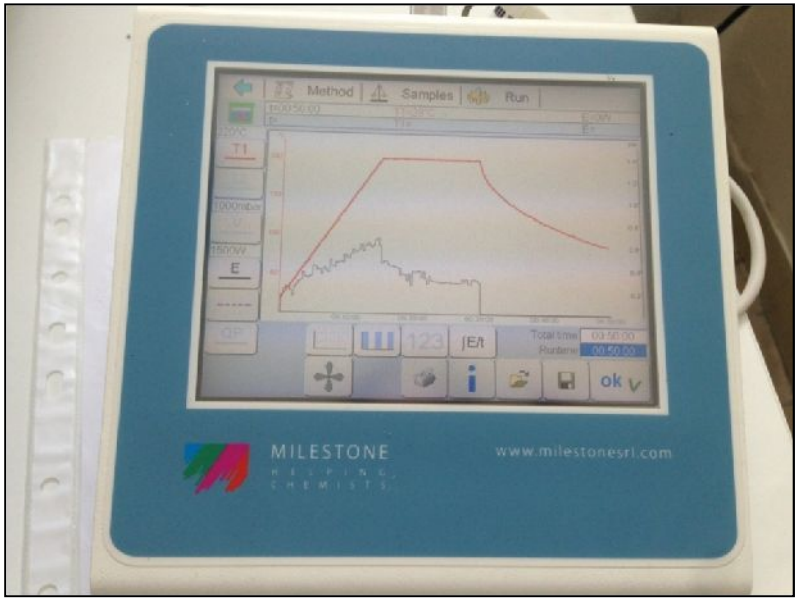
Aktivity:

- ✓ cvičenia z Analytickej chémie,
- ✓ Bakalársky projekt,
- ✓ kurz Vysokoškolskej pedagogiky,
- ✓ člen pracovnej skupiny pre propagáciu štúdia na HF,
- ✓ organizácia DOD TUKE, DOD HF, Metalurgia, Metalurgia Junior,
- ✓ spolupráca na projektoch VEGA č.1/0126/14 a 1/0130/14.

Ethos One
(Milestone, Taliansko)

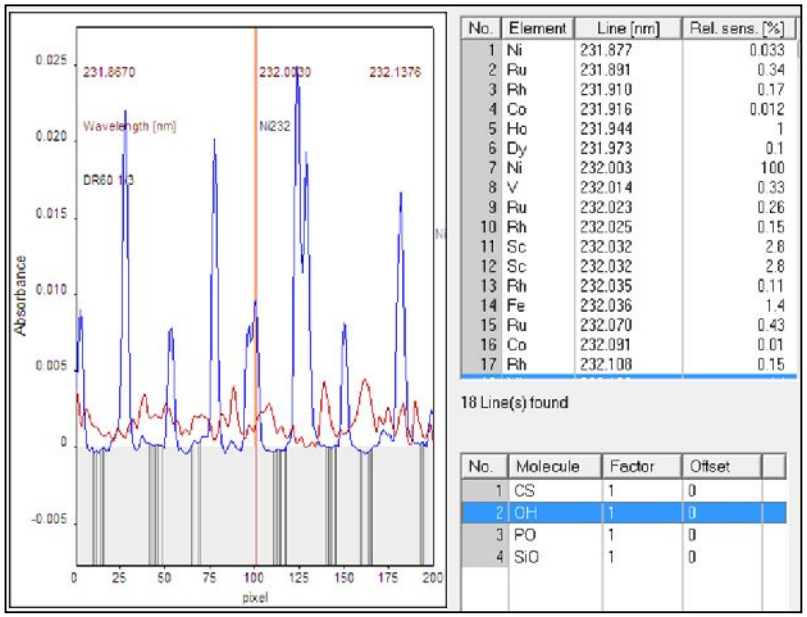
Method
Samples
Run
T1
T2
10.0bar
P
1500W
E
QP
∫E/t


Method
Samples
Run
Param.
Program
Name US EPA 3052.mpr
Start


MILESTONE
www.milestonesrl.com

contrAA 700
(Analytikjena, Germany)

ÚSTAV RECYKLAČNÝCH TECHNOLÓGIÍ
Hutnícka fakulta TUKE

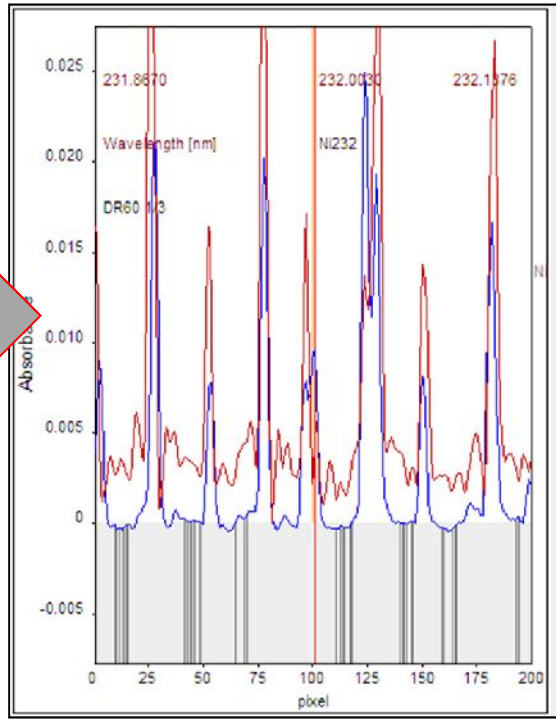


No.	Element	Line [nm]	Rel. sens. [%]
1	Ni	231.877	0.033
2	Ru	231.891	0.34
3	Rh	231.910	0.17
4	Co	231.916	0.012
5	Ho	231.944	1
6	Dy	231.973	0.1
7	Ni	232.003	100
8	V	232.014	0.33
9	Ru	232.023	0.26
10	Rh	232.025	0.15
11	Sc	232.032	2.8
12	Sc	232.032	2.8
13	Rh	232.035	0.11
14	Fe	232.036	1.4
15	Ru	232.070	0.43
16	Co	232.091	0.01
17	Rh	232.108	0.15

18 Line(s) found

No.	Molecule	Factor	Offset
1	CS	1	0
2	OH	1	0
3	PO	1	0
4	SiO	1	0

Molekulové interferencie



No.	Element	Line [nm]	Rel. sens. [%]
1	Ni	231.877	0.033
2	Ru	231.891	0.34
3	Rh	231.910	0.17
4	Co	231.916	0.012
5	Ho	231.944	1
6	Dy	231.973	0.1
7	Ni	232.003	100
8	V	232.014	0.33
9	Ru	232.023	0.26
10	Rh	232.025	0.15
11	Sc	232.032	2.8
12	Sc	232.032	2.8
13	Rh	232.035	0.11
14	Fe	232.036	1.4
15	Ru	232.070	0.43
16	Co	232.091	0.01
17	Rh	232.108	0.15

18 Line(s) found

No.	Molecule	Factor	Offset
1	CS	1	0
2	OH	1	0
3	PO	1	0
4	SiO	1	0

ÚSTAV RECYKLAČNÝCH TECHNOLÓGIÍ
Hutnícka fakulta TUKE

Záver:

- ✓ slepými pokusmi eliminujeme interferencie z prostredia, nie zo vzorky,
- ✓ nad 210 °C pri MW rozklade klesá účinnosť rozkladu,
- ✓ stanovenie Pb a Ni metódou HR-CS AAS je orientačné ,
- ✓ kremeň je najvýznamnejší interferent.

Použitá literatúra:

1. KRAKOVSKÁ, E. – KUSS, H. M.: Rozklady v analytickej chémii, Košice, 2001.
2. NÓBREGA, J. A. et al.: Microwave-assisted digestion of organic samples: How simple can it become? In: Talanta 98, 2012, s. 272-276.
3. BIZZI, C. A. et al.: Understanding the process of microwave-assisted digestion combining diluted nitric acid and oxygen as auxiliary reagent. In: Microchemical Journal 99, 2011, s. 193-196.
4. BARCLAY, D.: Microwave digestion. Move into the 21st century. In: Today's chemist at work, 2004, s.28-32.
5. TSOGAS, G. Z. – GIOKAS, D. L. – VLESSIDIS, A. G. – EVMIRIDIS, N. P.: On the re-assessment of the optimum conditions for the determination of platinum, palladium and rhodium in environmental samples by electrothermal atomic absorption spectrometry and microwave digestion. In: Talanta 76, 2008, s. 635-641.
6. NIEMELA, M. - PERAMAKI, P. – PIISPANEN, J. – POIKOLAINEN, J.: Determination of platinum and rhodium in dust and okant samples using microwave-assisted sample digestion and ICP-MS. In: Analytica Chimica Acta 521, 2004, s. 137-142.
7. SASTRE, J. – SAHUQUILLO, A. – VIDAL, M. – RAUTER, G.: Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. In: Analytica Chimica Acta 462, 2002, s. 59-72.
8. OKORIE, A. – ENTWISTLE, J. – DEAN, J. R.: The optimization for microwave digestion procedures and application to an evaluation of potentially toxic element contamination on a former industrial site. In: Talanta 82, 2010, s. 1421-1425.

9. RESANO, M. – GARCÍA-RUIZ, E.: High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry: Is it as good as it sounds? A critical review. In: Analytical and Bioanalytical Chemistry 399, 2011, s. 323-330.
10. WELZ, B.: High-resolution continuum source AAS: The better way to do atomic-absorption spectrometry. In: Analytical and Bioanalytical Chemistry 381, 2005, s. 69-71.
11. KARABEGOV, M. A.: Physiochemical measurements. New developments in atomic absorption spectrometry. In: Measurement Techniques 53, 2011, s. 1174-1181.

Autor ďakuje za podporu projektom VEGA 1/0126/14, 1/0130/14 a Slovenskej spektroskopickej spoločnosti, členovi Zväzu slovenských vedecko-technických spoločností.

TECHNICKÁ UNIVERZITA v KOŠICIACH
HUTNÍCKA FAKULTA
ÚSTAV RECYKLAČNÝCH TECHNOLÓGIÍ

Ing. Ján Jaščišák

Recyklácia odpadov s obsahom kritických kovov

Metalurgia Junior 2016

19. – 20.9. 2016, Herľany

Ústav: Ústav recyklačných technológií

Oddelenie: Oddelenie spracovania odpadov

Študijný odbor: 4.3.2. Environmentálne inžinierstvo

Študijný program: Spracovanie a recyklácia odpadov

Školiteľ: prof. Ing. Tomáš Havlík, DrSc.

Začiatok štúdia: 01.09. 2014

Koniec štúdia: 31.08. 2018

Predmet	Dátum splnenia
Anglický jazyk - skúška	2016
Hutnícka a environmentálna analytika	2016
Progresívne metódy v pyrometalurgii neželezných kovov	2016
Progresívne metódy v hydrometalurgii neželezných kovov	2016
Progresívne metódy spracovania odpadov	2016
Štatistické spracovanie dát v environmentálnom inžinierstve	2016
Obhajoba písomnej časti k DS	2016
Ústavný seminár ÚRT	2014/2015/2016
Účasť na medzinárodnej konferencii	2015
Písomná časť DP	

Aktivity

- Cvičenia z Informatiky, asistencia na predmetoch: Základy úpravníctva, metodológia vzorkovania
- Vedenie predmetu bakalársky projekt,
- Tvorba a správa webovských stránok ÚRT, CENSO, LSPO
- Pedagogický dozor na exkurziách
- Spolupráca na projektoch
  - VEGA č.1/0293/14,
  - P-102-0034/15,
  - APVV-14-0591;2015 – 2019
  - ReCoMet

Dizertačná práca

Názov: Recyklácia odpadov s obsahom kritických kovov

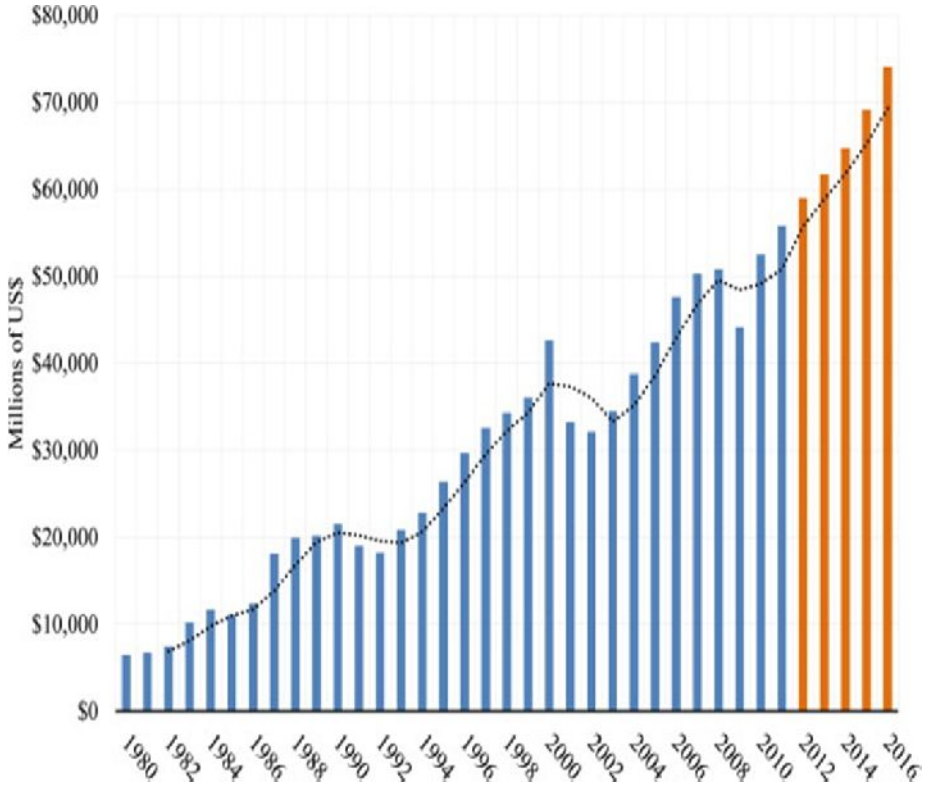
Spracovávaný materiál: Dosky plošných spojov z vyradených osobných počítačov

Spôsob spracovania: Hydrometalurgický

Cieľ: Štúdium možností spracovania vyradených dosiek plošných spojov za účelom získavania vybraných kritických kovov

Vyradené dosky plošných spojov

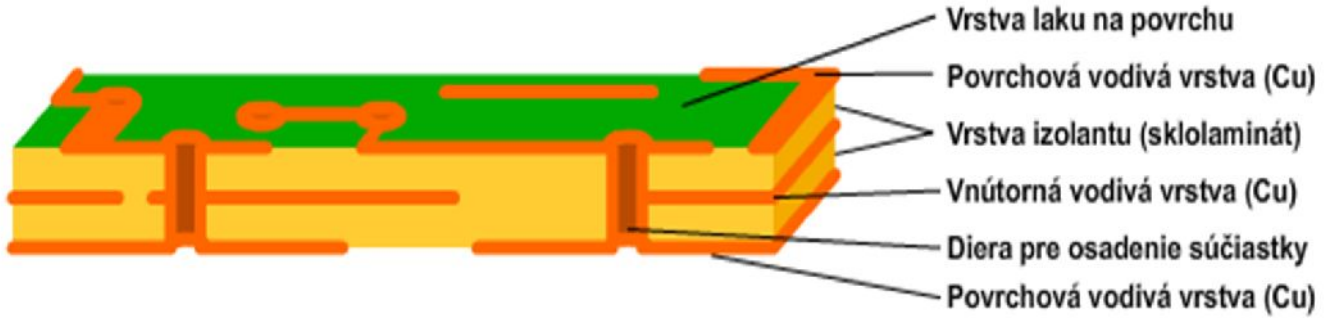
- Musia sa podľa zákona odstraňovať z OEEZ a spracovávať samostatne
- Neustále rastúci druh odpadu
- Zaujímavé obsahy kovov
- Problematické spracovanie



Globálna produkcia DPS na trhu

Problematické spracovanie

- Problémy spojené s analýzou
- Vysoký obsah organických zložiek
- Nebezpečné látky
- Kompozitná povaha
- Heterogénne zloženie



Prierez 3 - vrstvovou DPS

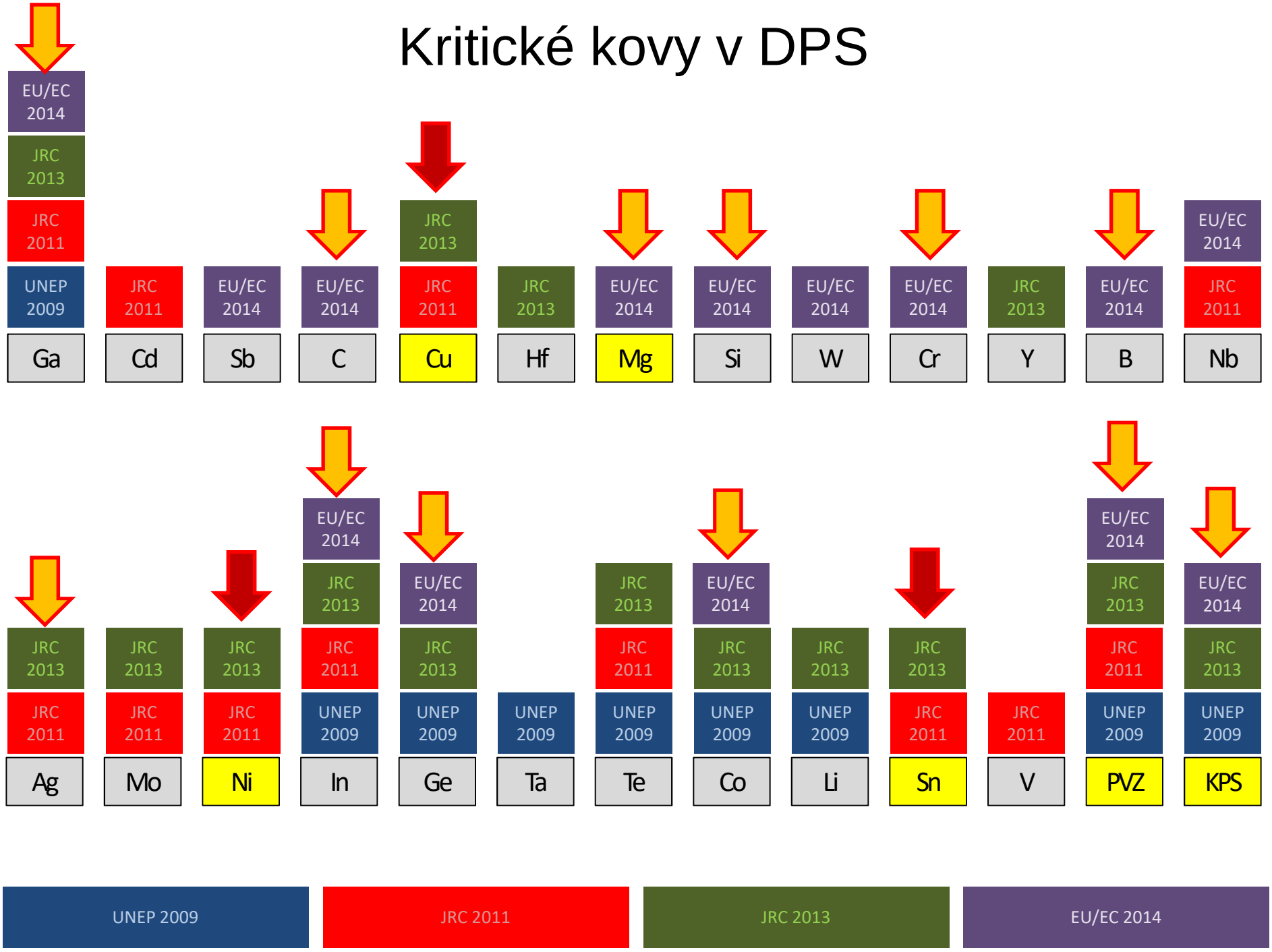
Kovový potenciál DPS

Kov	Petraníková a kol. 2008	Bari a kol. 2009	Havlík a kol. 2010	Yamane a kol. 2011	Oguchi a kol. 2012	Oráč a kol. 2013
	hm %					
Cu	7	27,74	21,3	34	20	14,3
Fe	6	1,12	2,24	10,57	1,3	4,5
Pb	-	0,18	3,2	1,87	2,3	2,2
Ni	3	0,41	-	2,6	-	1,1
Zn	2	2,03	-	5,92	0,27	-
Sn	1	<0,01	5,94	3,39	1,8	-
Ag	0,02	<0,01	-	0,21	0,057	0,06
Au	0,04	-	-	0	0,024	0,06
Pd	0,04	-	-	-	0,015	0,01

Kritické kovy

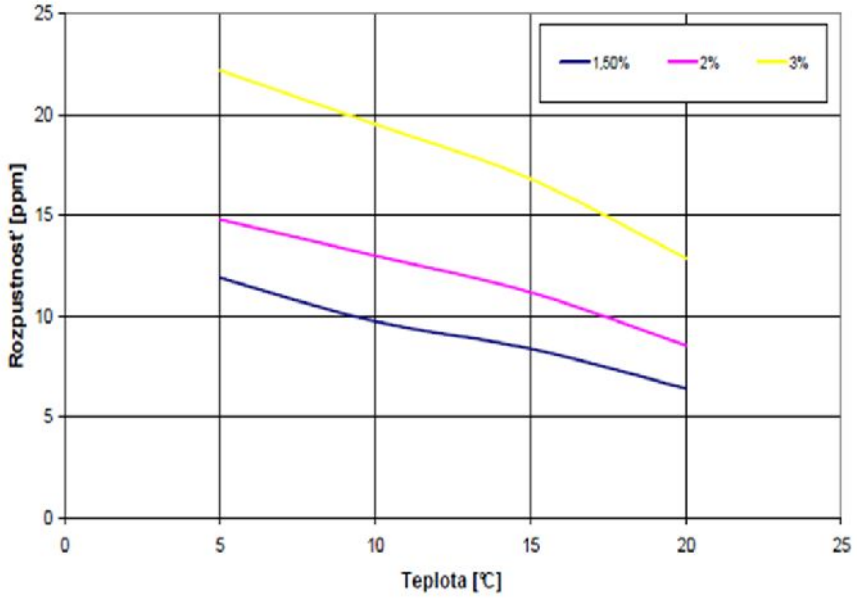
1. Environmentálny program Spojených Národov a Univerzita Spojených Národov – Kritické kovy pre budúce udržateľné technológie a ich recyklačný potenciál (2009)
2. Inštitút energie a dopravy Európskeho spoločného centra výskumu – Kritické kovy v strategických energetických technológiách (2011)
3. JRC - Kritické kovy na ceste k dekarbonizácii energetického sektoru EU (2013)
4. Európska komisia – správa o kritických surovinách pre EU (2014)

Kritické kovy v DPS

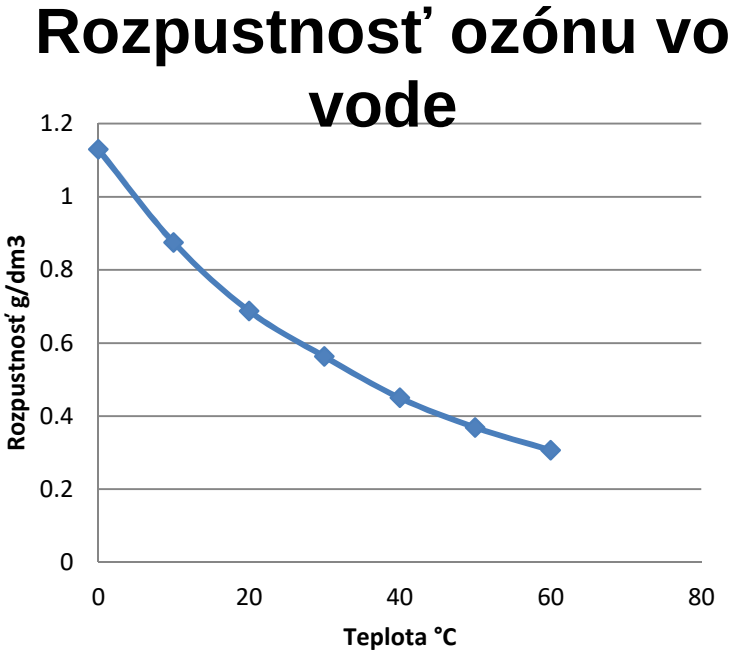


Využitie O_3 pri lúhovaní DPS

- $O_3 + H^+ / O_2 + H_2O$ +2,07V
- Nehrozí znečistenie roztoku cudzími látkami
- Dokonale deštruovateľný

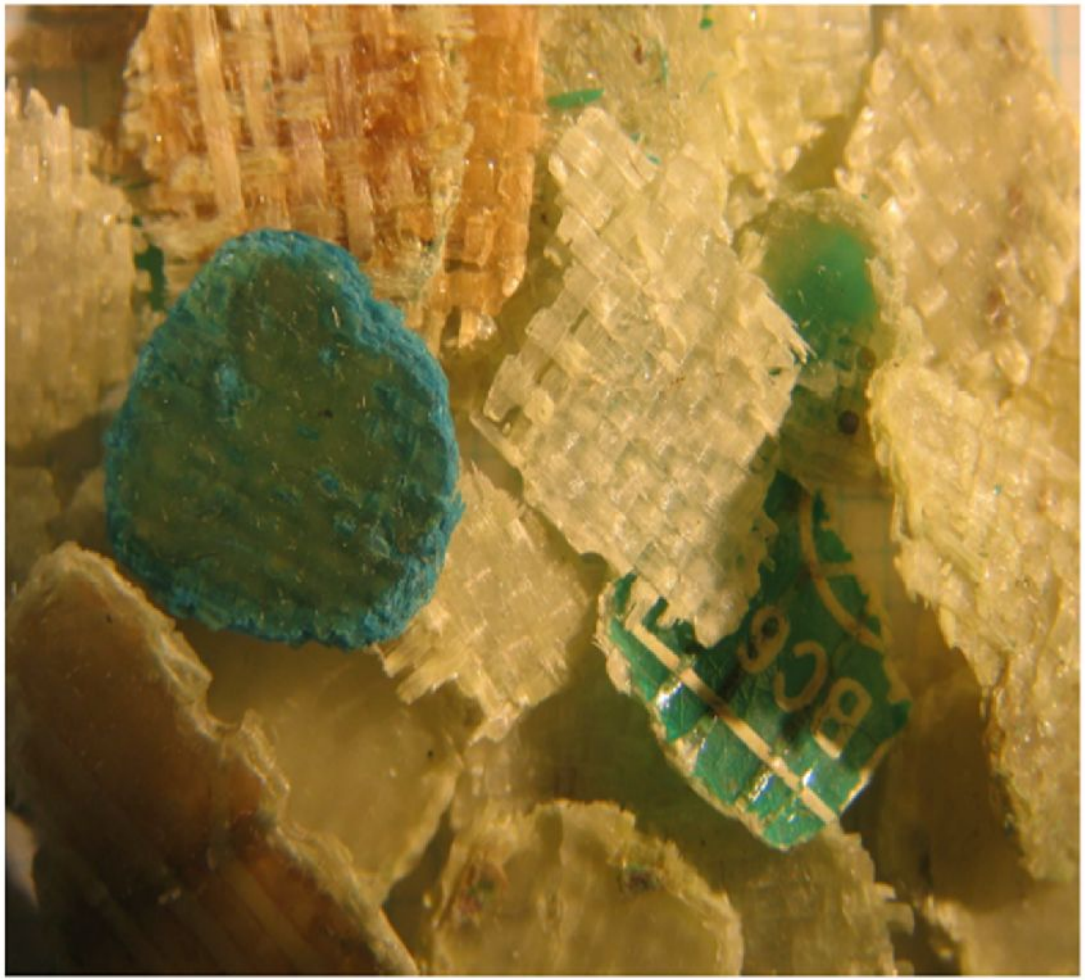


Rozpustnosť ozónu vo vode v závislosti od teploty a koncentrácie



Výhody použitia ozónu na DPS

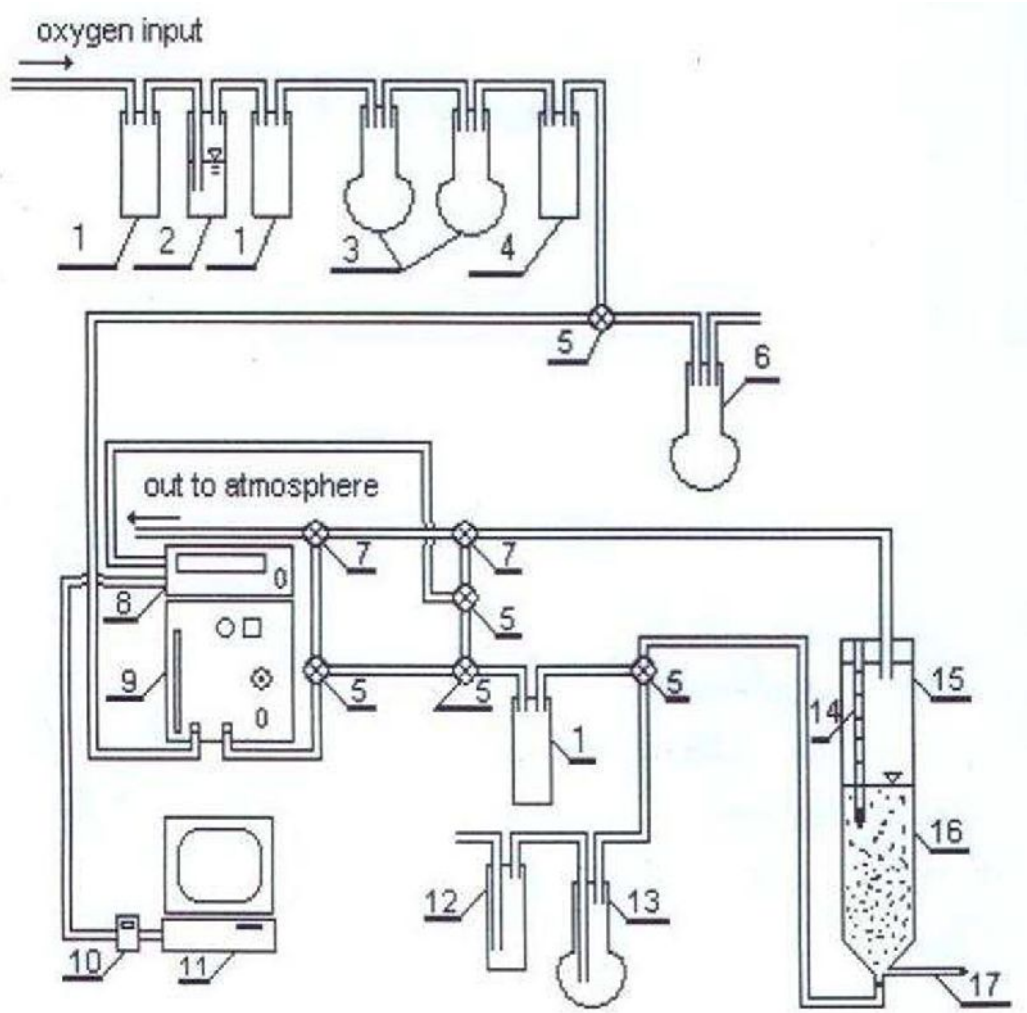
Porušenie a odstránenie plastových vrstiev – lepší prístup lúhovacieho média



Obr. 41 Dosky plošných spojov po 3h lúhovania s využitím ozónu, 2M HCl, 25°C, K:P= 8.

Aparatúra

1. Poistná banka
2. Kyslina sírová
3. Čistiaca banka
4. Silikagél
5. Ventil
6. Záchytná banka
7. Ventil
8. Analyzátor ozónu
9. Generátor ozónu
10. Prevodník (A/D)
11. PC systém
12. Záchytná banka
13. Roztok KI
14. Teplomer
15. Reaktor
16. Lúhovacie médium
17. Odber vzorky



Záver

- DPS – široké spektrum kovov
- Kompozitná, heterogénna a anizotropná povaha
- Hydrometalurgické spracovanie – schodná cesta v kombinácii s mechanickou predúpravou
- Lúhovanie s ozónom poskytuje výhodu nielen v oxidácii kovov ale aj v degradácii organickej vrstvy
- Ďalší krok: zostrojenie aparatúry

Použitá literatúra

1. Collection of WEEE, by country and EEE-Category, [online], [cit. 2016-06-15]. Dostupné na internete: http://ec.europa.eu/eurostat.
2. Yan Lu, Zhenming Xu, Precious metals recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspective, Resources, Conservation and Recycling, Vol. 113, 2016, Pages 28-39, ISSN 0921-3449, doi:10.1016/j.resconrec.2016.05.007
3. Matthias Buchert, Doris Schüler, Daniel Bleher, Critical metals for future sustainable technologies and their recycling potential, Sustainable Innovation and Technology Transfer Industrial Sector Studies, Öko-Institut e.V, 2009
4. R. L. Moss, E. Tzimas, H. Kara, P. Willis and J. Kooroshy, Critical Metals in Strategic Energy Technologies: Assessing Rare Metals as Supply-Chain Bottlenecks in Low-Carbon Energy Technologies, Joint Research Centre – Institute for Energy and Transport, Luxembourg: Publications Office of the European Union 2011 – 162 pp. Scientific and Technical Research series – EUR 24884 EN – ISSN 1018-5593; ISBN 978-92-79-20698-6; doi: 10.2790/35600
5. R. L. Moss, E. Tzimas, P. Willis, J. Arendorf, L. Tercero Espinoza, et al., Critical Metals in the Path towards the Decarbonisation of the EU Energy Sector: Assessing Rare metals as Supply-Chain Bottlenecks in Low-Carbon Energy Technologies, Report EUR 25994 EN 2013
6. Report on critical raw materials for the EU, Report of the Ad hoc Working group on defining critical raw materials, May 2014
7. M. Petraníková, Spracovanie vyradených osobných počítačov; diplomová práca, Technická univerzita v Košiciach, Košice 2008
8. L. H. Yamane, V. T De Moraes, D. C. R Espinosa, J. A. S. Tenorio, Recycling of WEEE: Characterisation of spent printed circuit boards from mobile phones and computers; Waste Management 31 (2011) 2553-2558, doi: 10.1016/j.wasman.2011.07.006
9. Yan Lu, Zhenming Xu, Precious metals recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspective, Resources, Conservation and Recycling, Volume 113, October 2016, Pages 28-39, ISSN 0921-3449, doi:10.1016/j.resconrec.2016.05.007
10. S. A. Shuey, P. A. Taylor, Review of Pyrometallurgical Treatment of Electronic Scrap. In Proceedings of the SME Annual Meeting, Denver, CO, USA, 23–25 February 2004.

Autor ďakuje za podporu projektom VEGA 1/0293/14, APVV – 14-0591;2015-2019

Technická univerzita v Košiciach
Hutnícka fakulta
Ústav recyklačných technológií

Ing. Jakub Klimko
Získavanie zlata z použitých počítačových procesorov

Metalurgia Junior 2016
19. – 20. 09. 2016

Ústav: Ústav recyklačných technológií

Oddelenie: Oddelenie spracovania odpadov

Študijný odbor: 4.3.2. Environmentálne inžinierstvo

Študijný program: Spracovanie a recyklácia odpadov

Školiteľ: doc. Ing. Dušan Oráč, PhD.

Začiatok štúdia: 01.09.2016

Koniec štúdia: 30.06.2020

Dizertačná práca

Recyklácia vybraných neželezných kovov z triedených zložiek komunálneho odpadu

Spracovávaný materiál: Odpad elektrických a elektronických zariadení (OEEZ)

Spôsob spracovania: Pyrometalurgický / hydrometalurgický

Cieľ: Návrh metódy pre získavanie jednotlivých zložiek (OEEZ)

Diplomová práca

Získavanie zlata z použitých počítačových procesorov

Spracovávaný materiál: Procesory zo stolových počítačov

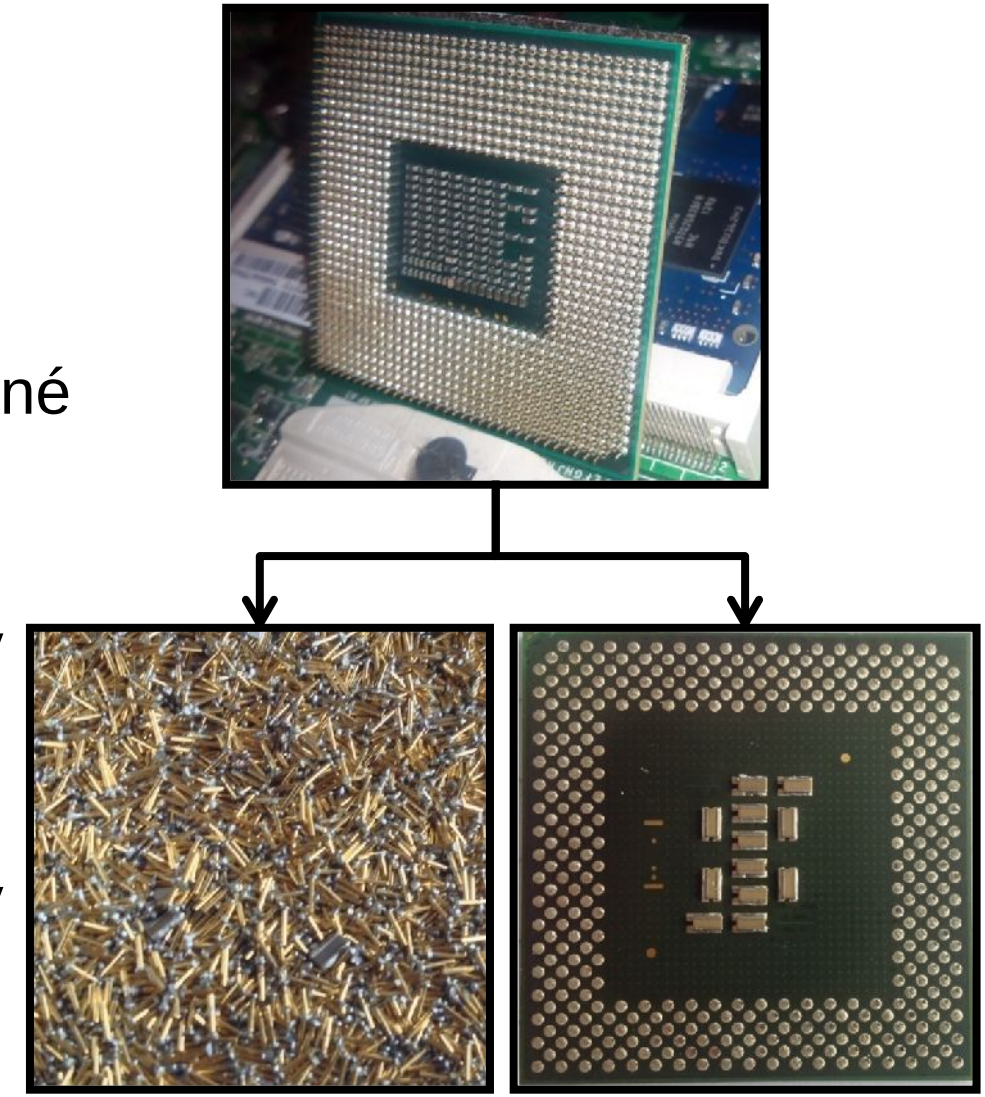
Spôsob spracovania: Hydrometalurgický

Cieľ: Overiť možnosti oddelenia zlata z procesorov vylúhovaním ostatných kovov prítomných v jadrách pinov

Predúprava

Oddelenie pinov od matrice tromi rôznymi spôsobmi:

- Drvenie/mletie:
  - Rýchle
  - Získane piny deformované
- Mechanické oddeľovanie:
  - Pomalé
  - Nepoškodený tvar pinov
- Natavenie spájky:
  - Rýchle
  - Nepoškodený tvar pinov



Lúhovanie pinov v HNO_3

Hľadanie optimálnych podmienok lúhovania jadier odseparovaných pinov

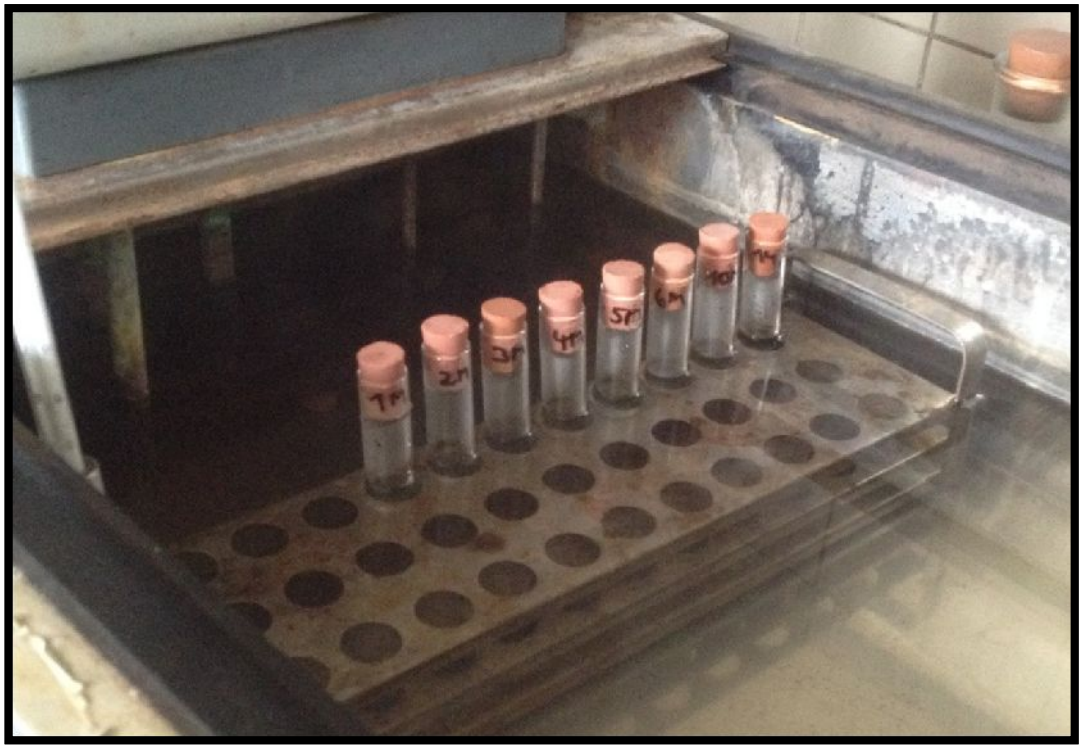
- Sledované parametre:
  - Vplyv molarity
  - Rýchlosť vylúhovania jadier pinov
  - Pomer K:P

Podmienky lúhovania

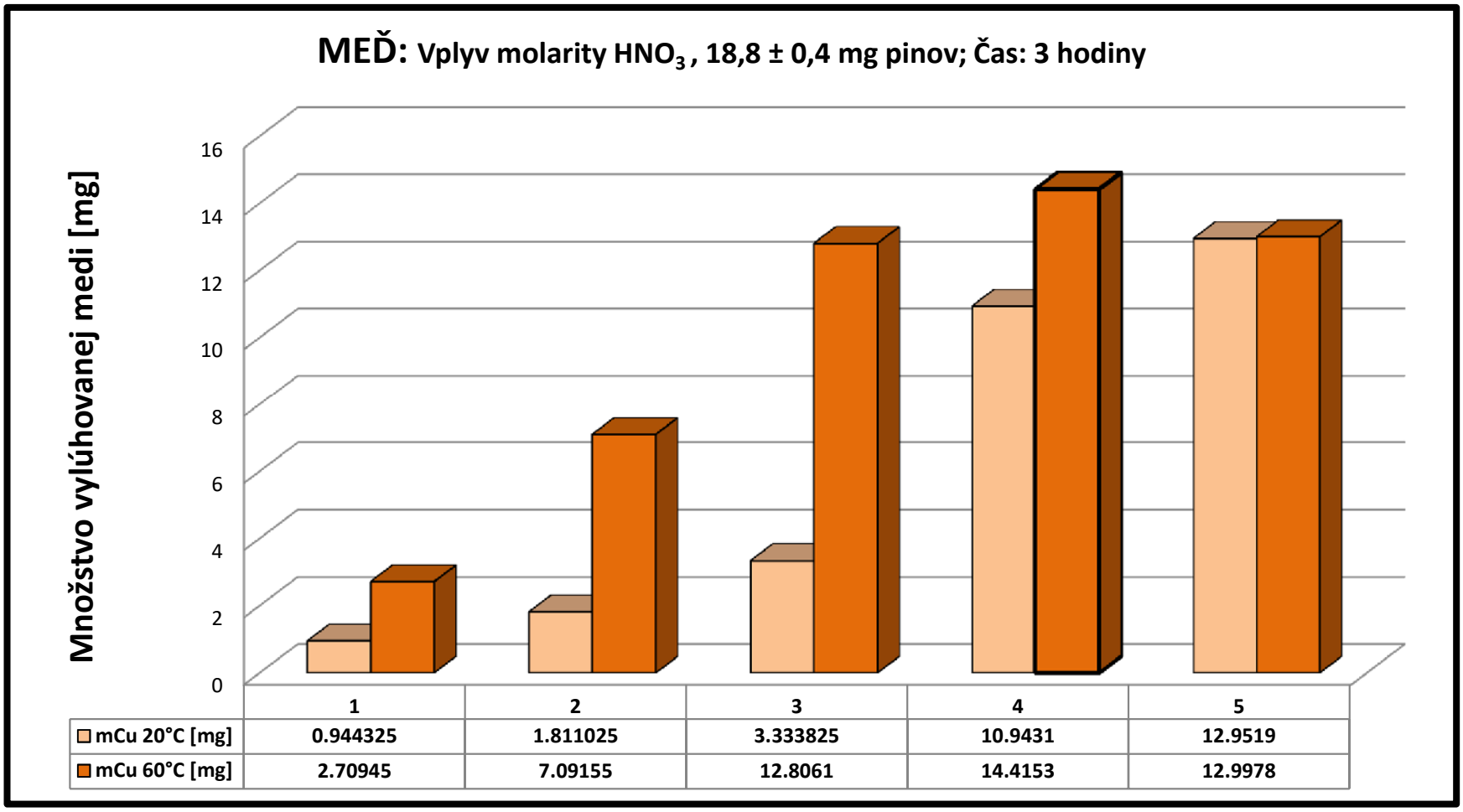
- Vstupná surovina:
  - 10 pinov
  - Hmotnosť 18,8 ± 0,4 mg
- Objem lúhovacieho činidla:
  - 7,5 ml

Vplyv molarity HNO_3

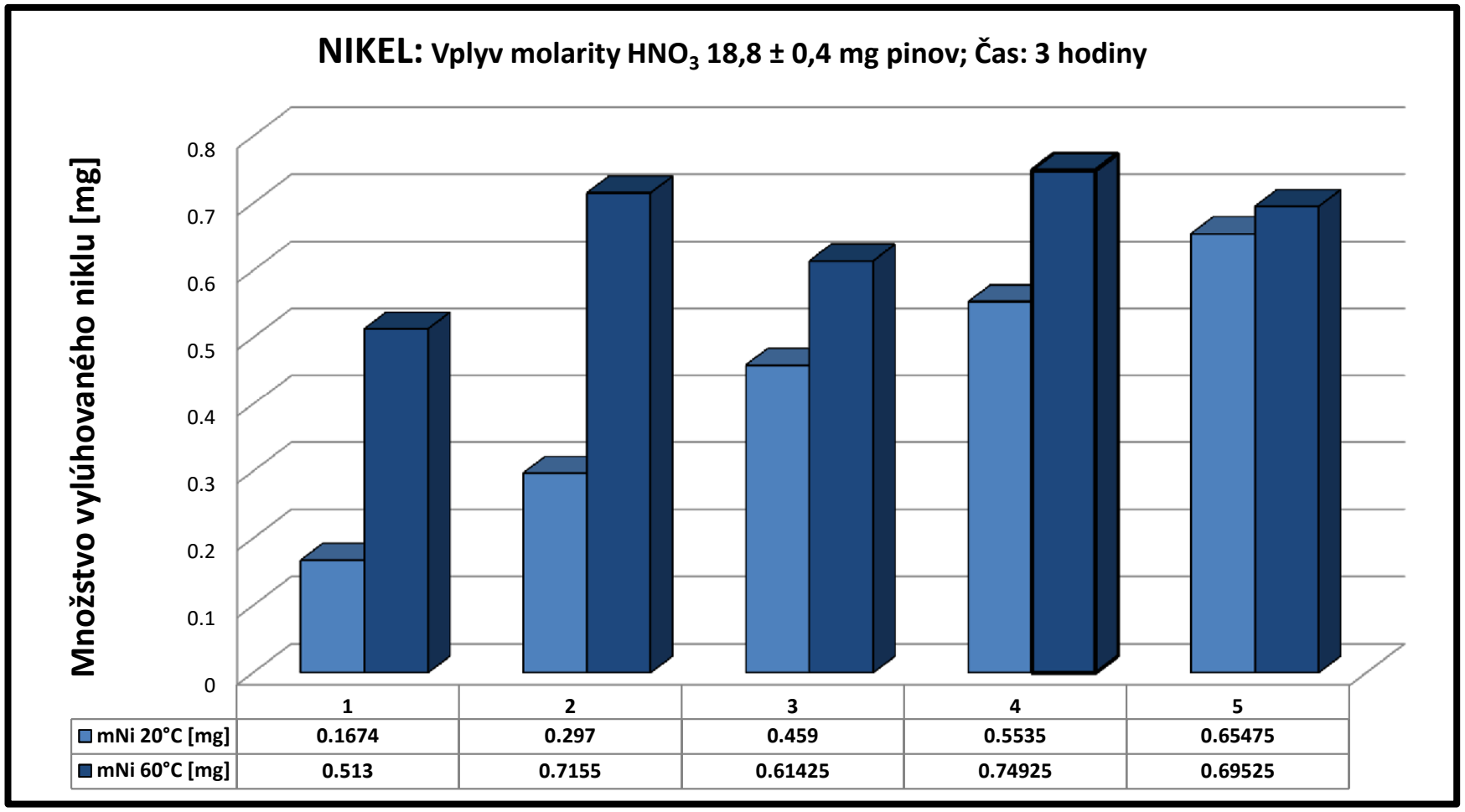
- Mení sa: MOLARITA
- Čas:
  - 3 hod
- Navážka:
  - 10 pinov
  - 18,8 ± 0,4 mg
- Objem HNO3:
  - 7,5 ml
- Teplota:
  - 20°C, 60°C



Vplyv molarity HNO_3

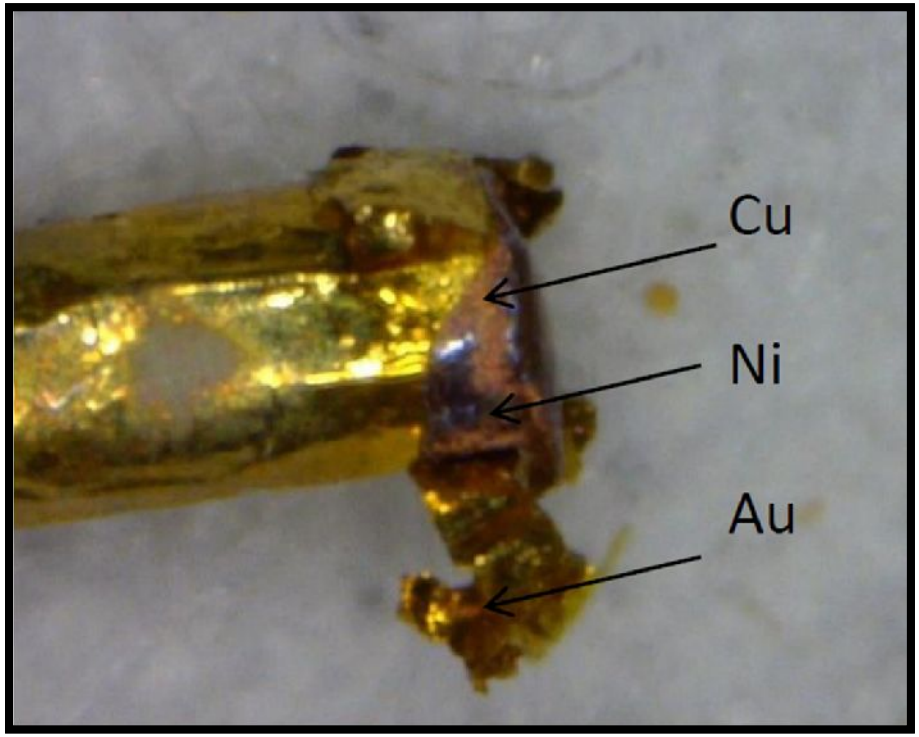


Vplyv molarity HNO_3

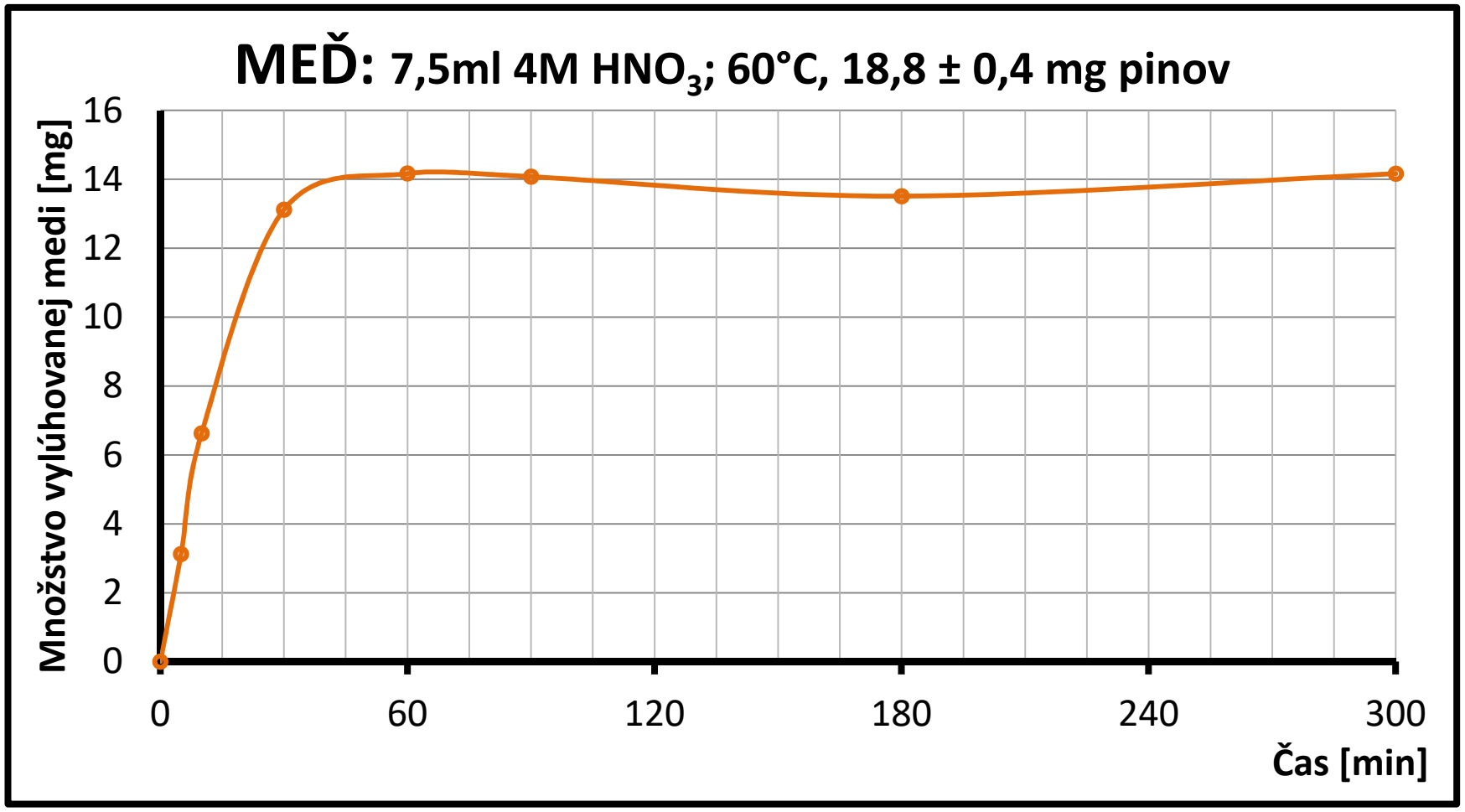


Rýchlosť vylúhovania jadier pinov

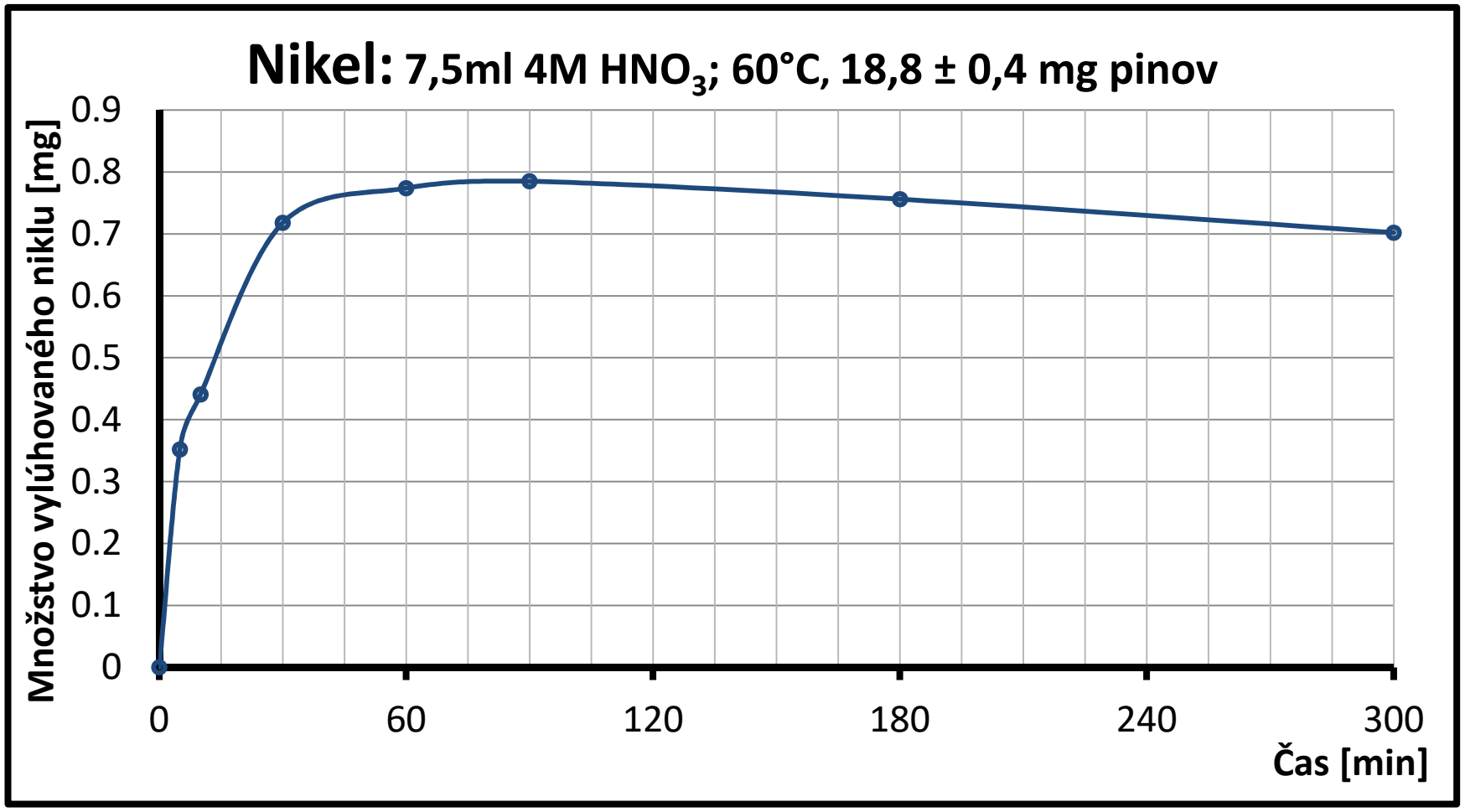
- Mení sa: Dĺžka lúhovania
- Molarita kyseliny:
  - 4 M HNO_3
- Navážka:
  - 10 pinov
  - 18,8 ± 0,4 mg
- Objem HNO_3:
  - 7,5 ml
- Teplota:
  - 60°C



Rýchlosť vylúhovania jadier pinov



Rýchlosť vylúhovania jadier pinov

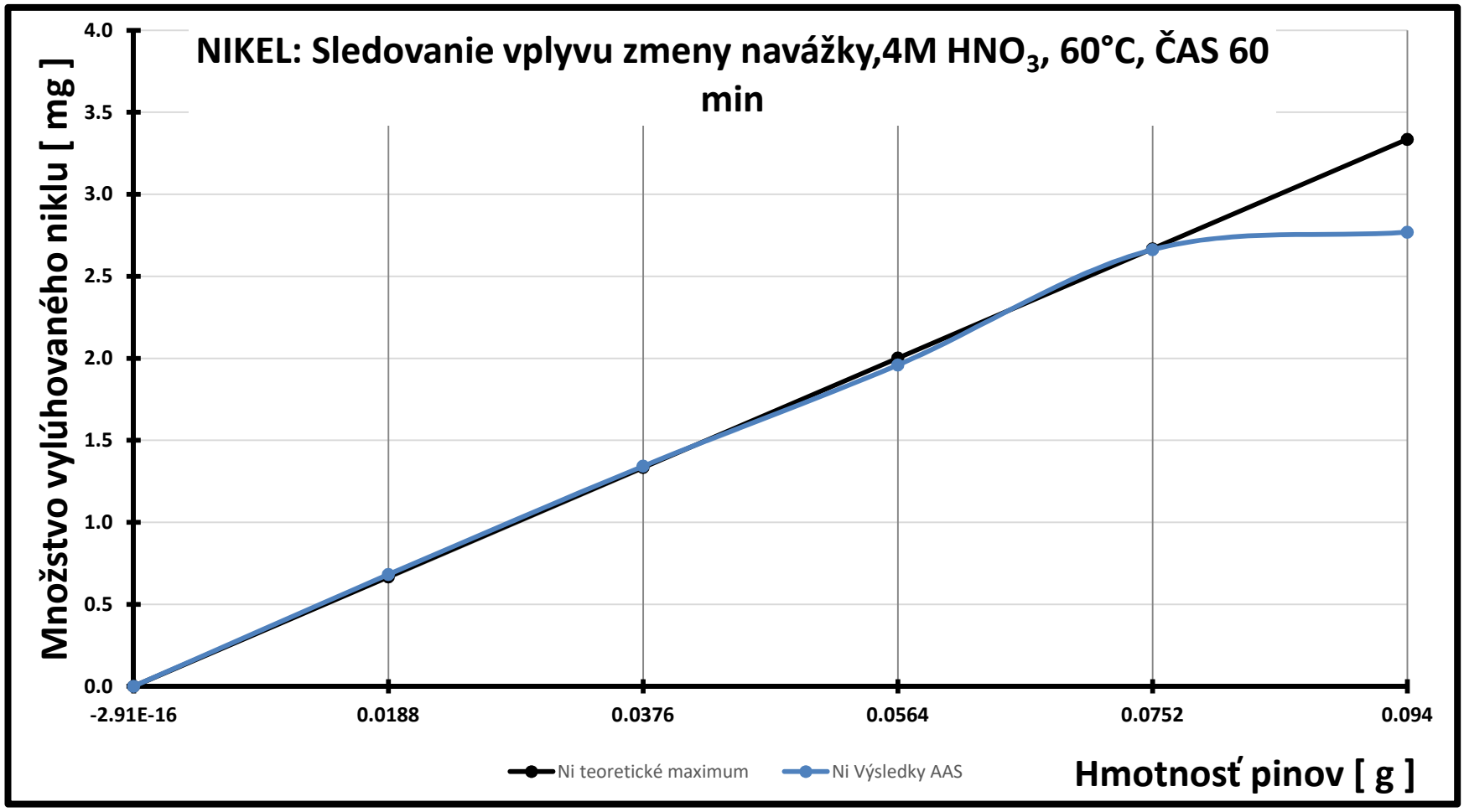


Pomer kvapalnej a pevnej fázy

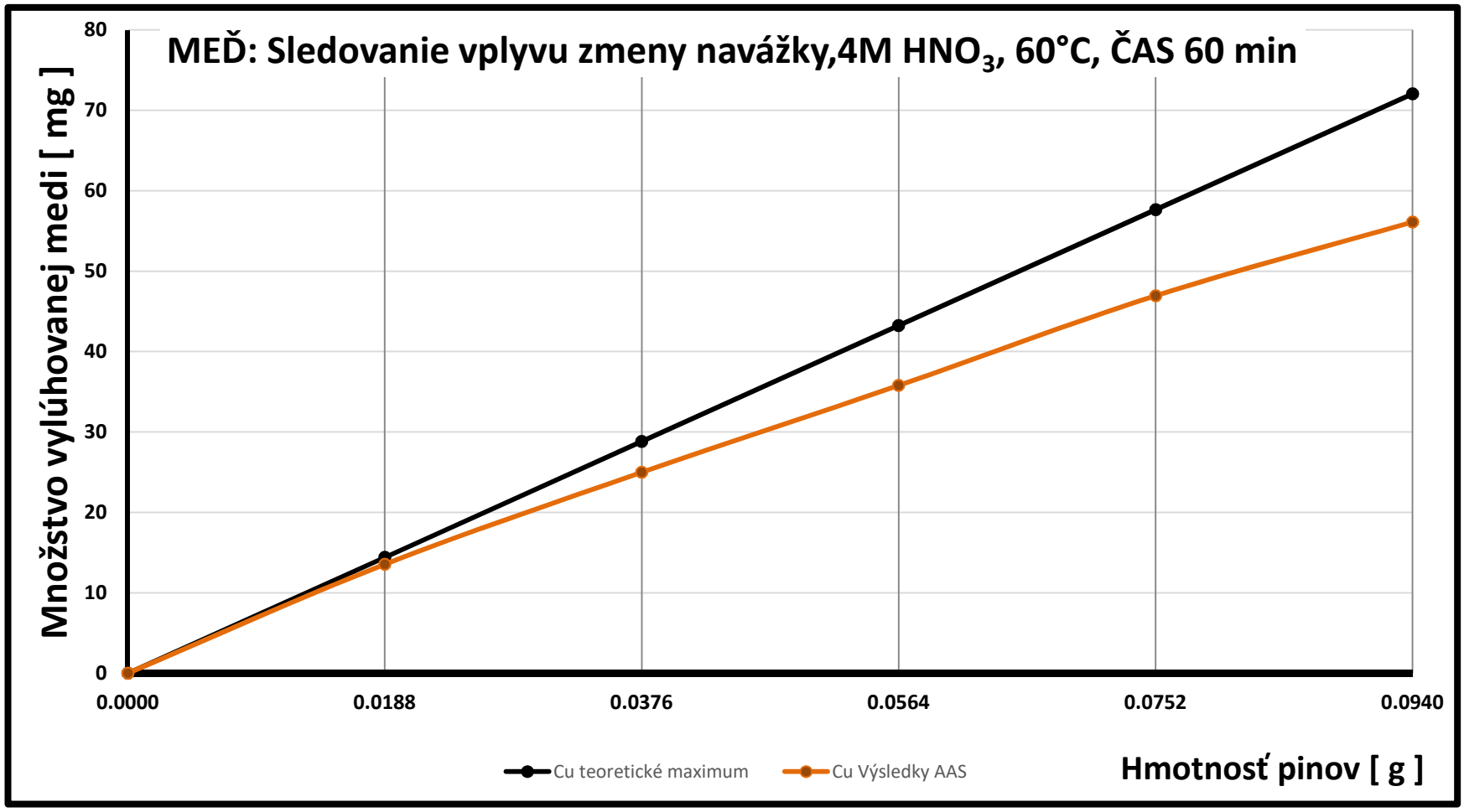
- Mení sa: Množstvo vstupnej suroviny
  - 10, 20, 30, 40, 50 pinov
- Molarita kyseliny:
  - 4 M HNO_3
- Čas lúhovania:
  - 60 minút
- Objem HNO_3:
  - 7,5 ml
- Teplota:
  - 60 °C

Počet pinov		**10**	**20**	**30**	**40**	**50**
Hmotnosť [mg]		**18,8**	**37,6**	**56,4**	**75,2**	**94,0**
K:P		**398**	**199**	**132**	**100**	**80**
koncentrácia [µg/ml]	**Cu**	1908	3518	5040	6611	7903
	Ni	96	189	276	375	390
Hmotnosť [g]	**Cu**	13,54	24,97	35,78	46,93	56,11
	Ni	0,68	1,34	1,96	2,66	2,76
Úbytok hmotnosti	**Cu**	72,0%	66,4%	63,4%	62,4%	59,6%
	Ni	3,6%	3,5%	3,4%	3,5%	2,9%

Pomer kvapalnej a pevnej fázy



Pomer kvapalnej a pevnej fázy



Záver

- Ideálny spôsob predúpravy procesorov:
  - Natavenie spájky teplým vzduchom
- Ideálne podmienky lúhovania:
  - Lúhovacie médium: 4M HNO_3
  - Čas: + 60 minút
  - Pomer kvapalnej ku pevnej fáze: + 400
- Obsah zlata v odseparovanej frakcii procesorov:
  - ~ 0,5% v závislosti od typu procesoru
- Vedľajší produkt:
  - Roztok so zvýšeným obsahom medi, cínu a olova

Použitá literatúra

1. Syed, Journal of Hazardous Materials 164,1152 – 1158, Recovery of gold from secondary sources (2009).
2. Yoshimura Akihiro, Hydrometallurgy 149, Novel process for recycling gold from secondary sources (2014).
3. Young Jun Park et. Al., Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards (2015).

Poďakovanie

Táto práca vznikla v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0293/14 a za jeho finančnej podpory. Tento príspevok vznikol vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj, pre projekt: Univerzitný vedecký park TECHNICOM pre inovačné aplikácie s podporou znalostných technológií, kód ITMS: 26220220182, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja. Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-14-0591.

Táto publikácia bola vytvorená v nadväznosti na ukončený projekt Centrum excelentného výskumu získavania a spracovania zemských zdrojov, ktorý bol financovaný na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja. (Kód ITMS: 26220120017)

Technická univerzita v Košiciach
Hutnícka fakulta
Ústav recyklačných technológií

Ing. Kochmanová Anna
Skúmanie metód a vývoj postupov recyklácie odpadov s obsahom prvkov vzácnych zemín

Metalurgia Junior 2016
19. – 20. 09. 2016

Ústav: Ústav recyklačných technológií

Oddelenie: Oddelenie spracovania odpadov

Študijný odbor: 4.3.2. Environmentálne inžinierstvo

Študijný program: Spracovanie a recyklácia odpadov

Školiteľ: prof. Ing. Andrea Miškufová, PhD.

Začiatok štúdia: 01.09. 2013

Koniec štúdia: 30.06. 2017

Plnenie individuálneho študijného plánu (IŠP)

Individuálny študijný plán doktorandského štúdia			
Študijná časť		**Kredity**	**Plnenie**
	Anglický jazyk - skúška	20	20
	Voliteľné predmety	60 - 100	100
	Písomná časť dizertačnej skúšky	30	30

Plnenie individuálneho študijného plánu (IŠP)

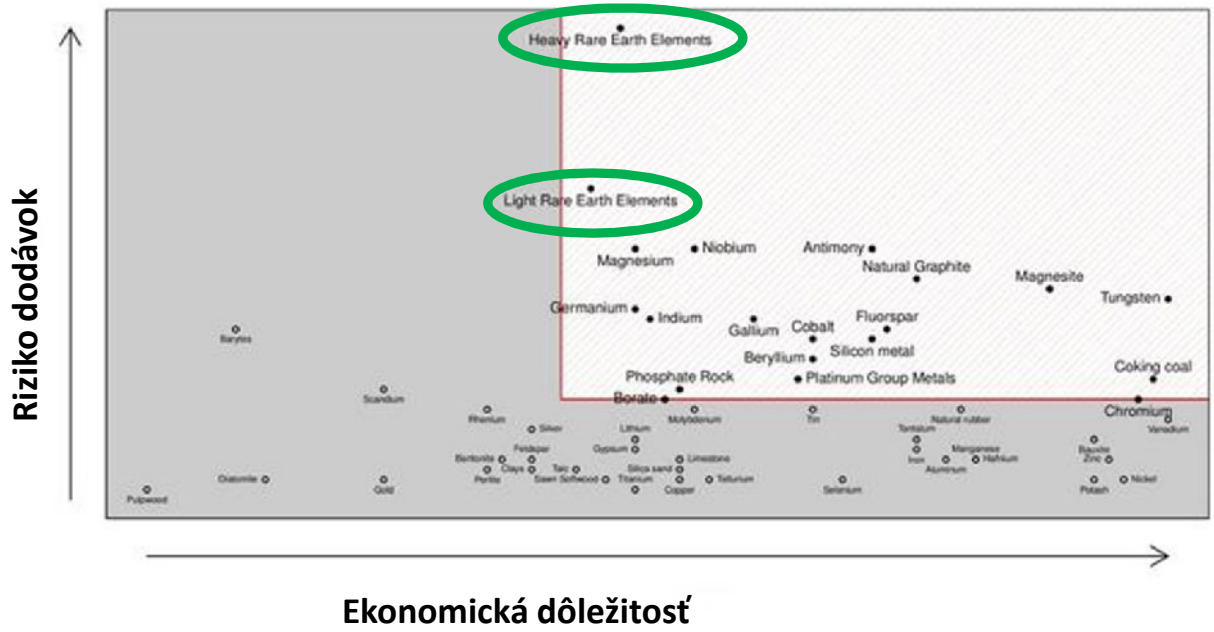
Individuálny študijný plán doktorandského štúdia			
Vedecká časť	Vedecký článok v časopise indexovanom vo Web of Science alebo SCOPUS	20	40
	Vedecký článok v domácom časopise	10	60
	Vedecký článok v recenzovanom zborníku z medzinárodnej konferencie	10	60
	Vedecký článok v recenzovanom zborníku z domácej konferencie	8	16
Spolu			326

Tézy dizertačnej práce

- Študovať proces kinetiky lúhovania vybraných PVZ z luminoforu z FL a sledovať vplyv teploty, K:P a ďalších parametrov vo vybraných kyslých médiách (H_2SO_4, HCl) na výťažnosť kovov.
- Študovať správanie sa nečistôt (Ca) v procese lúhovania.
- Študovať procesy a možnosti selektívneho získavania PVZ z roztokov vo forme zlúčenín.
- Sledovať čistotu a kvalitu získaných zlúčenín.
- Navrhnúť vhodný spôsob hydrometalurgického spracovania luminoforu z fluorescenčných lámp s cieľom získať využiteľný produkt o požadovanej čistote (Y_2O_3).

Všeobecná charakteristika PVZ

- 15 lantanoidov (La-Lu), Sc a Y
- Ľahké (La-Eu), ťažké (Gd-Lu, Y)
- PVZ na zozname kritických surovín, ťažké PVZ – popredné miesto
- Fosforečnany, kremičitany, oxidy, uhličitany (xenotím, bastnazit, monazit...)



Fluorescenčné lampy a ich recyklácia

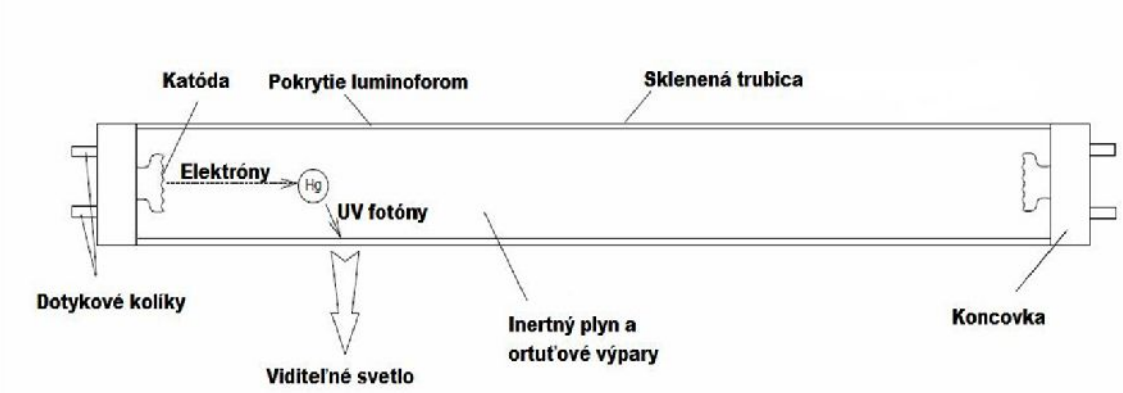
- Kompaktné a lineárne žiarivky (20 01 21 - Žiarivky a iný odpad obsahujúci ortuť, N)
- 2-5 % ytrium a cca 15 % vápnik, kremík a iné PVZ (La, Eu, Tb, Gd, Ce) vo forme fosforečnanov a oxidov

Luminofor	Vzorec	Obsah prvkov [%]							
		O	Y	Eu	Al	Mg	Ba	Ce	Tb
Červený	$Y_2O_3:Eu^{3+}$	17.5	67.2	6.5					
Zelený	$CeMgAl_{10}O_{17}:Tb^{3+}$	42.6			31.3	5.7		9.5	5.3
Modrý	$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$	42.3		1.9	32.4	2.7	12.4		

Príklad zloženia luminoforu vo fluorescenčných lampách (FL)

Fluorescenčné lampy a ich recyklácia

- Spracovanie: demontáž a oddelenie jednotlivých frakcií (sklo, plasty, hliník, luminofór)
- Luminofór - destilácia za účelom zhodnotenia ortuti



Zloženie a princíp fungovania FL

Výskumné aktivity v oblasti spracovania luminoforov

- Recyklácia PVZ vo svete: 1 % ⟹ výskum; hydrometalurgia

Získavanie PVZ z luminoforov lúhovaním (Li, De Michelis et al., Tunsu et al.)

⇩

Intenzifikácia lúhovania - tavenie s alkáliami (Li et al., Porob et al., Hu et al...)

⇩

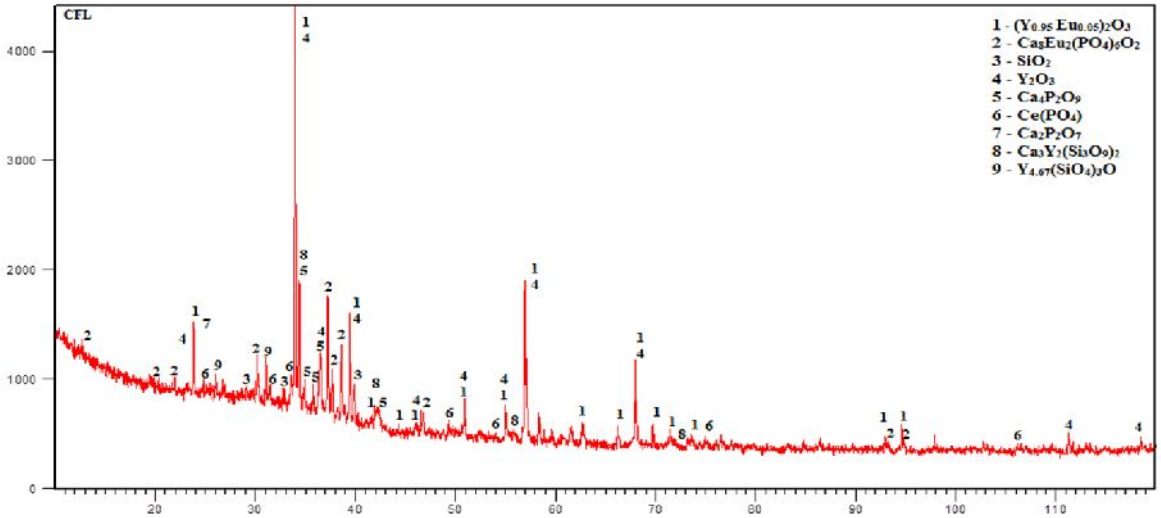
Získavanie PVZ z roztokov (Mei et al., Innocenzi et al., Tunsu et al.; Rabah...) - zrážanie, SX

Experimentálna časť
Charakteristika experimentálnej vzorky odpadu

• demerkurizovaný luminofor z FL (ELEKTRO RECYCLING, s. r. o.)
⟹ sitovanie ⟹ kvartácia

Prvok	Y	Eu	Ca	Nd	Fe	Al	Si
Množstvo [%]	4,9	0,36	4,8	1,43	0,37	1,25	21,25

Zloženie experimentálnej vzorky luminoforu (AAS)



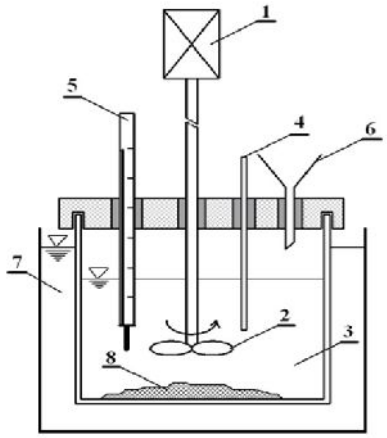
Fázové zloženie experimentálnej vzorky luminoforu

Metodika experimentálnych prác

- **Lúhovanie** (HCl, H_2SO_4)

  - sledované prvky: **Y** (Eu, Ca, P, Si)

  - kinetika: vplyv teploty, K:P, $c_{kyseliny}$

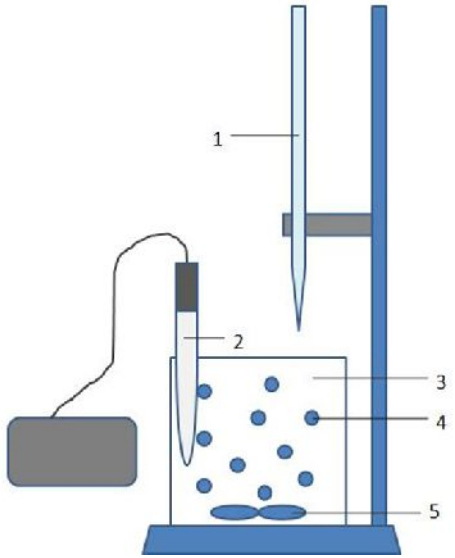


Štandardná lúhovacia aparatúra

1 – pohon miešadla, 2 – miešadlo, 3 – rmut, 4 – odber kvapalnej vzorky, 5 – teplomer, 6 – otvor na vsypanie vzorky, 7 – termostat, 8 - vzorka

- **Získavanie z roztoku**

  - zrážanie ($C_2H_2O_4$, NaOH)

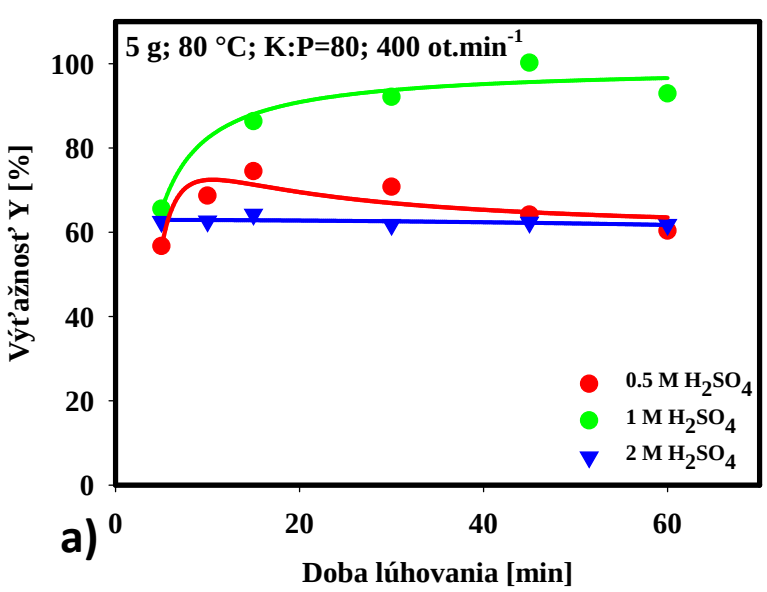


Štandardná aparatúra na zrážanie

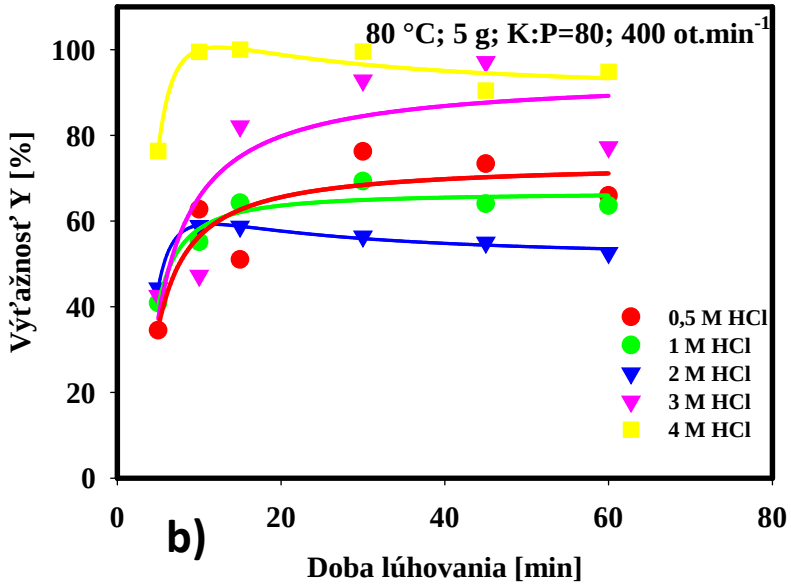
1 – byreta so zrážacím činidlom, 2 – pH meter, 3 - roztok na zrážanie, 4 – zrazenina, 5 – miešadlo

Výsledky a diskusia
Lúhovanie v kyslom prostredí

H_2SO_4



HCl



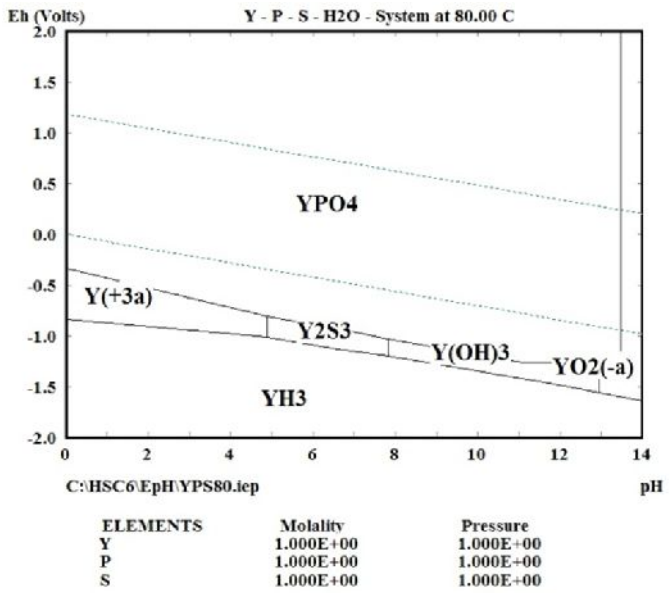
Vplyv koncentrácie kyseliny na výťažnosť Y
a) kyselina sírová (OP*: 1 M H_2SO_4; 80 °C; K:P=80)
b) kyselina chlorovodíková (OP*: 4 M HCl; 80 °C; K:P=80)

*OP - optimálne podmienky

Nečistoty v roztoku

- Fosfor – problémy pri zrážaní ytria s NaOH (pH=7) = YPO_4

  - odstrániť zrážaním s molybdenanom amónnym pod 0,3 M



E-pH diagram systému Y-P-S-H_2O pri 80 °C (1 M koncentrácia)

- Kremík a vápnik - odstrániť napríklad sorpciou

Získavanie ytria z roztoku

Zrážanie s NaOH

Rafinácia výluhu od P, Ca, Si

Zrážanie s NaOH - $Y(OH)_3$

Kalcinácia - Y_2O_3

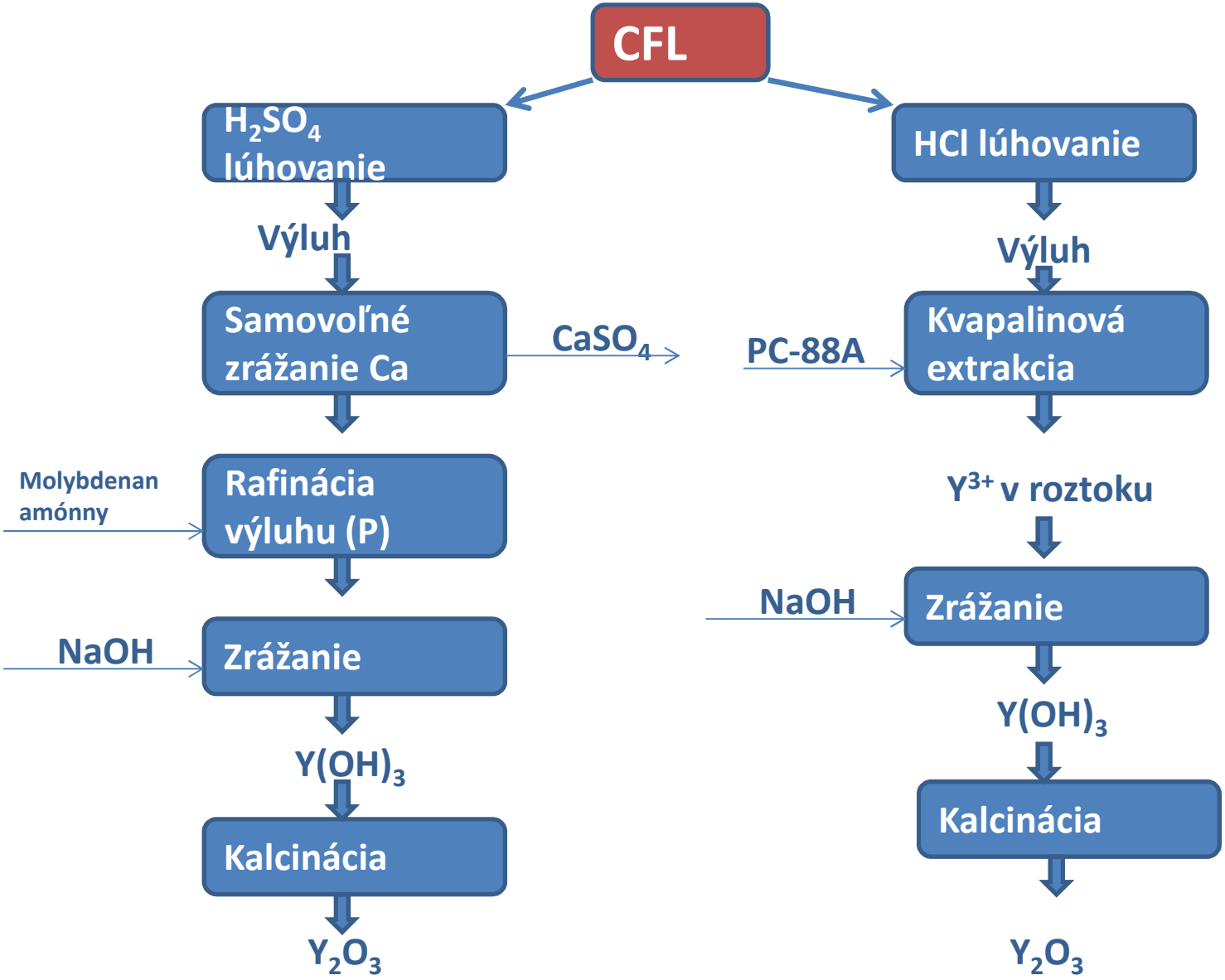
Kvapalinová extrakcia

Extrakcia Y (PC-88A)

Zrážanie s NaOH - $Y(OH)_3$

Kalcinácia - Y_2O_3

Návrh možnosti spracovania FL



Záver

- Produkcia PVZ kontrolovaná Čínou » v EU potrebná recyklácia.
- Hydrometalurgické spracovanie luminoforu z FL » lúhovanie v kyslom prostredí.
- Odstránenie nečistôt (P, Ca a pod.).
- Získavanie Y z roztokov vybranými metódami (zrážanie, kvapalinová extrakcia).
- Zisk konečného produktu na báze ytria o požadovanej čistote.

Použitá literatúra

1. WU, Y. et al.: The recycling of rare earths from waste tricolor phosphors in fluorescent lamps: A review of processes and Technologies [online]. USA: Elsevier, 2014. [cit. 2015-03-15]. Dostupné na internete: www.sciencedirect.com
2. Vyhláška MŽP SR č. 284/2001 Z. z. ktorou sa ustanovuje Katalóg odpadov
3. MIŠKUFOVÁ, Andrea et. al.: Spracovanie odpadov s obsahom prvkov vzácnych zemín. Medzinárodná konferencia, WASTE – SecondaryRawMaterials 5, [online]. s. 193-199, Jún 2013, Košice, Equilibria s.r.o., ISBN 978-80-8143-094-7 [cit. 2014-04-28]. Dostupné na internete:< http://www.censo.sk/clanky/Waste_Miskufova.pdf >
4. [online]. [cit. 2014-09-04]. Dostupné na internete: http://europa.eu/rapid/press-release_MEMO-14-377_en.htm
5. POROB, D. G.: Rare earth recovery from fluorescent material and associated methods, Unites States Patent US 8 137 645 B2, 2012. [online]. [cit. 2015-04-28]. Dostupné na internete: < http://www.google.com/patents/US8137645>
6. TUNSU, CH. – EKBERG, C. – RETEGAN, T.: Characterisation and leaching of real fluorescent lamp for the recovery of rare earth elements and mercury [online]. USA: Elsevier, 2014. [cit. 2014-03-15]. Dostupné na internete: www.sciencedirect.com
7. De MICHELIS, I. et al.: Treatment of exhaust fluorescent lamps to recover yttrium: Experimental and process analyses [online]. USA: Elsevier, 2011. [cit. 2014-11-18]. Dostupné na internete: www.sciencedirect.com
8. TUNSU, CH. et al.: Studies on the solvent extraction of rare earth metals from fluorescnet lamps wasate using Cyanex 923 [online]. In: Solvent extraction and ion exchange, 32, 650-668, 2014 [cit. 2014-11-03]. Dostupné na internete: http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/07366299.2014.925297
9. RABAH, M.: Recyclables recovery of europium and yttrium metals and some salts from spent fluorescent lamps [online]. USA: Elsevier, 2007. [cit. 2013 – 12 – 7].Dostupné na internete: www.sciencedirect.com
10. INNOCENZI, V. et al.: Recovery of ytrium from Cathode Ray Tubes and lamp´s fluorescent powders: experimental results and economic simulation [online], Elsevier, 2013. [cit. 2013-10-13]. Dostupné na internete: www.sciencedirect.com
11. HAVLÍK, T.: Hydrometalurgia, Podstata a princípy, 1. vydanie, Košice: Emilena, 2005, ISBN 80-8073-337-6

Táto práca vznikla v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0293/14 a za jeho finančnej podpory. Tento príspevok vznikol vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj, pre projekt: Univerzitný vedecký park TECHNICOM pre inovačné aplikácie s podporou znalostných technológií, kód ITMS: 26220220182, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja. Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-14-0591.

Technická univerzita v Košiciach
Hutnícka fakulta
Ústav recyklačných technológií

Ing. Patrik Kuruc
Využitie ozónu pri recyklácii odpadov a získavaní deficitných kovov

Metalurgia Junior 2016
19. – 20. 09. 2016

Ústav: Ústav recyklačných technológií

Oddelenie: Oddelenie spracovania odpadov

Študijný odbor: 4.3.2. Environmentálne inžinierstvo

Študijný program: Spracovanie a recyklácia odpadov

Školiteľ: prof. Ing. Andrea Miškufová, PhD.

Začiatok štúdia: 01.09.2016

Koniec štúdia: 30.06.2020

Ciele práce

- Charakteristika ozónu a jeho vlastností, výrobu a použitie
- Prehľad priemyselného použitia ozónu a dostupných technológii využívajúcich ozón
- Štúdium správania sa ozónu v roztokoch
- Preskúmať možnosti aplikácie ozónu ako intenzifikačného prostriedku pri získavaní kovov z odpadov
- Experimentálne overiť vplyv ozónu na účinnosť získavania kovov na vybranom odpade

Ozón

- Trojatómová molekula kyslíka
- Polutant - 95 % O_3 vdýchnutého do pľúc, zostáva v organizme
- So stúpajúcou koncentráciou stúpa výbušnosť ozónu
- Vzniká pôsobením elektrických výbojov alebo UV žiarenia na molekuly kyslíka
  - Najpoužívanejší spôsob výroby je výroba O_3 trsovitým výbojom
- Najširšie využitie v čistení a dezinfekcii
  - Tiež výroba liekov a iných organických zlúčenín
  - Bielenie látok a papiera
- Možnosť využitia ozónu v hydrometalurgii – oxidačné činidlo (+2,07 V)

Použitie ozónu pri spracovaní odpadov

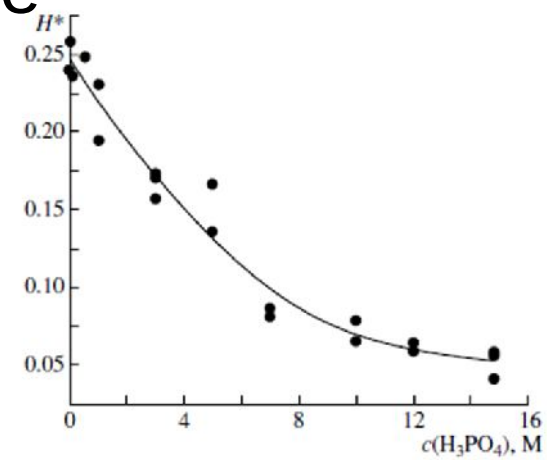
1. Využitie O_3 pri spracovaní tuhého zvyšku zo pracovania zlatonosnej rudy
   - pred úprava rudy lúhovaním s O_3
   - zvýšenie výťažnosti z 9 % na 23 %
   - možnosť využitia ozónu na regeneráciu kyanidov a úpravu odpadových vôd

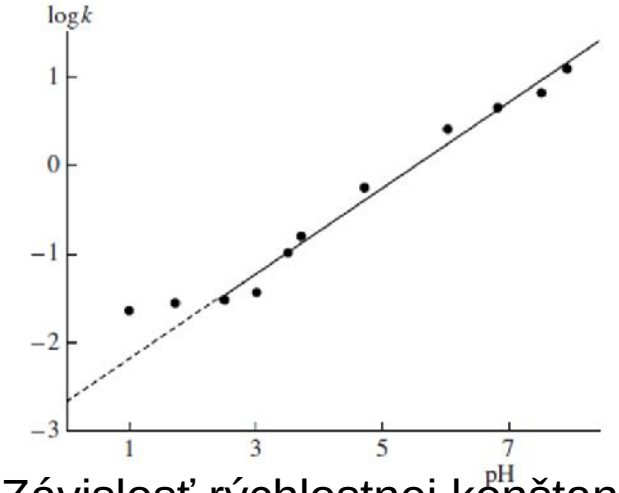
Použitie ozónu pri spracovaní odpadov

2. Spracovanie ITO vrstvy
   - Odstránenie cínu v procese (99,79 % účinnosť odstránenia Sn) a vznik kovového India ďalším spracovaním o čistote 99,96 %
3. Spracovanie OEEZ
   - Možnosť vylúhovania jednotlivých kovov z odpadu postupným intenzifikovaním procesu aj pomocou ozónu

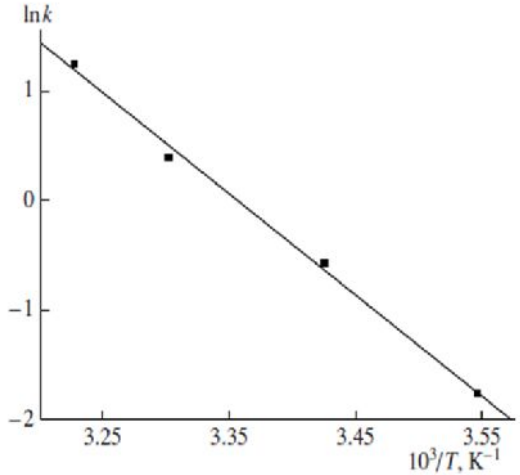
Ozón v roztokoch

- Podmienky pre najefektívnejšie využitie ozónu
  - Kyslé pH (1-3)
    - Nízka molarita kyselín (1-4 M)
  - Nízka teplota
  - Vysoká čistota roztoku

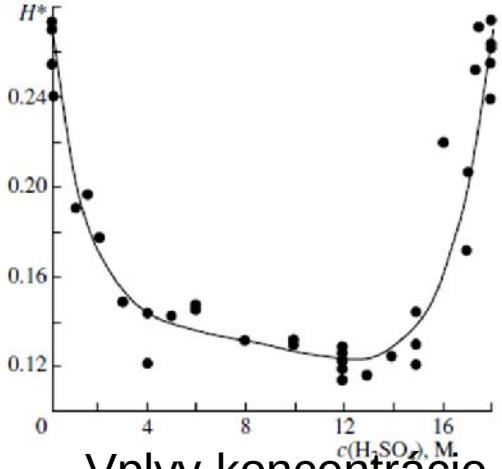




Závislosť rýchlostnej konštanty rozkladu ozónu od pH



Vplyv teploty na rozklad ozónu



Vplyv koncentrácie kyselín na rozklad ozónu

Experimentálna časť

Cieľ:

- Štúdium vplyvu koncentrácie O_3 na lúhovateľnosť kovov
- Odlúhovanie sprievodných kovov z odpadov

Metodika:

1. Overenie vplyvu ozónu na lúhovanie čistých kovov (Ni, Cu, Sn)
    - Porovnanie lúhovania kovov s O_3 a bez O_3
2. Skúmanie vplyvu koncentrácie (prietoku) ozónu na lúhovanie kovov
    - Vplyv prietoku ozónu, koncentrácie činidla a teploty na výťažnosť čistých kovov
3. Aplikácia nadobudnutých poznatkov na vybranom odpade

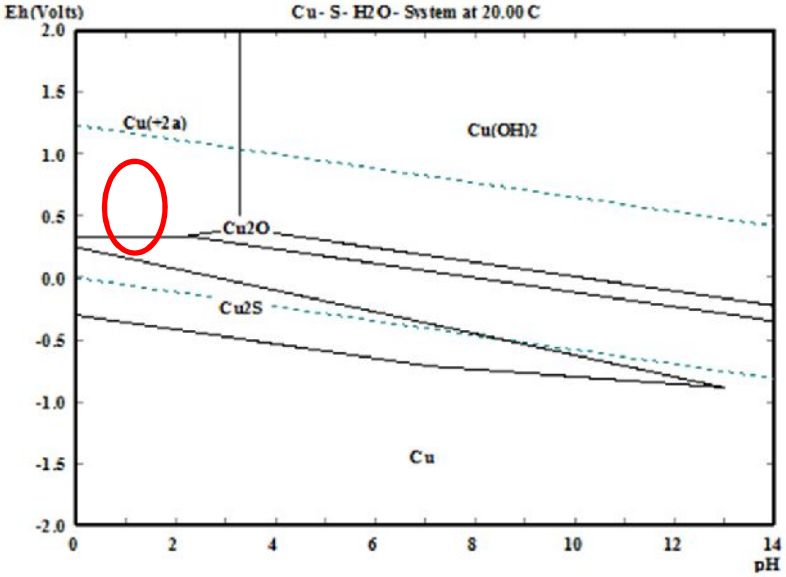
Použitá aparatúra

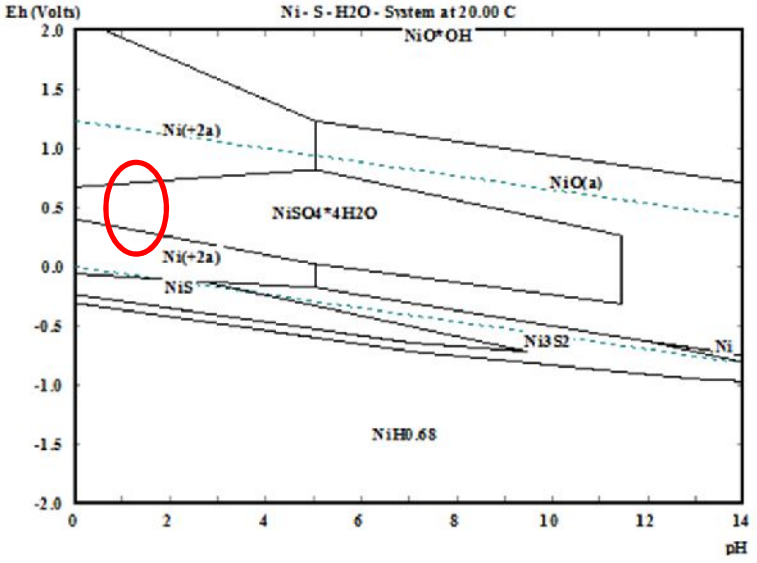
- Ozonizátor – Q-008 – s produkciou do 8 g O_3/hod (vstup vzduch)

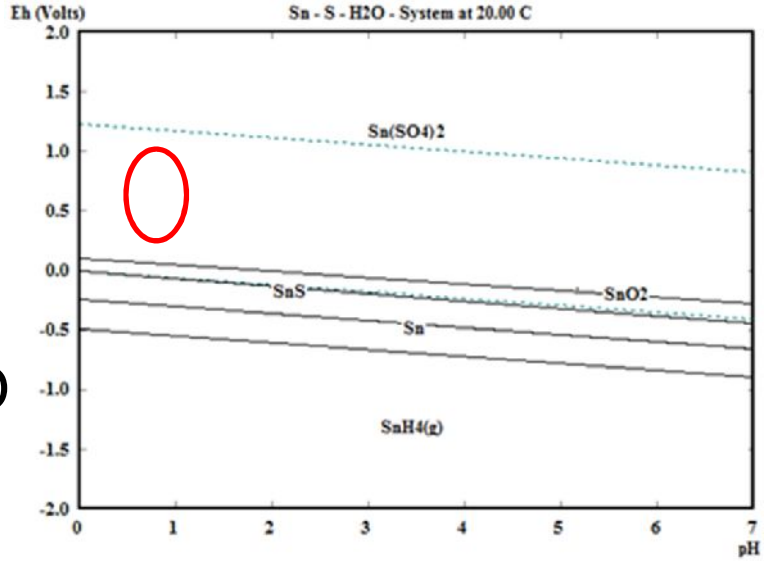
Použitá aparatúra

Ozonizátor

Termodynamické štúdium

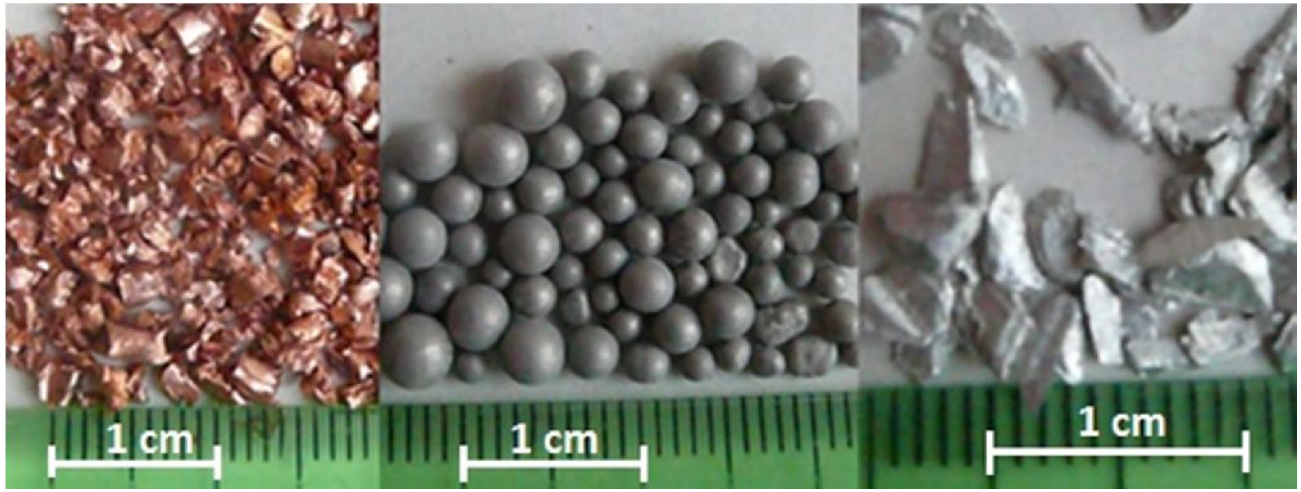






- $3Cu+O_3+3H_2SO_4 \Rightarrow 3CuSO_4+3H_2O$
- $3Ni+O_3+3H_2SO_4 \Rightarrow 3NiSO_4+3H_2O$
- $3Sn+2O_3+6H_2SO_4 \Rightarrow 3Sn(SO_4)_2+6H_2O$

Výsledky lúhovania čistých kovov



Použité čisté kovy (zľava – meď, nikel, cín)

- **Podmienky:** 360 min; 1 M H_2SO_4; K:P=200; 500 ot./min; 8 mg O_3/hod
- **Použitý materiál:** čistá Cu, čistý Ni, čistý Sn
- **Výťažnosti:**

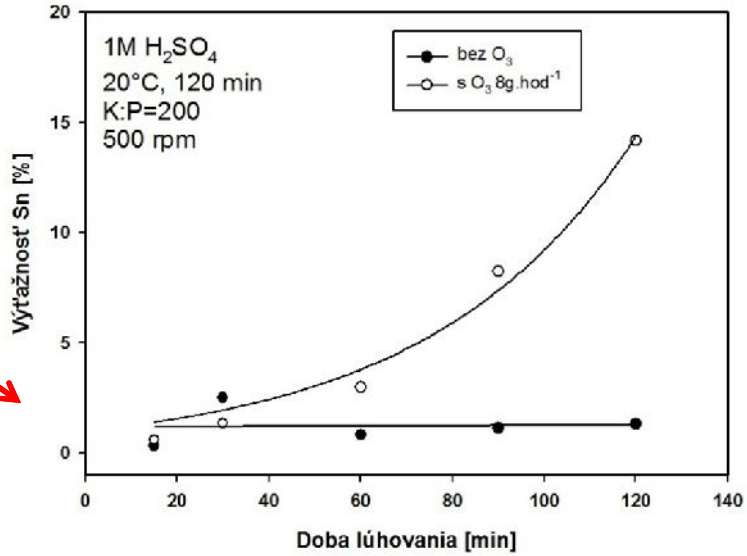
Cu	0,015 – 0,03 % aj po 5 hod lúhovaní
Ni	0,39 % bez O_3,84 % výťažnosť s O_3
Sn	1,33 % výťažnosť bez O_3; 14,16% s O_3

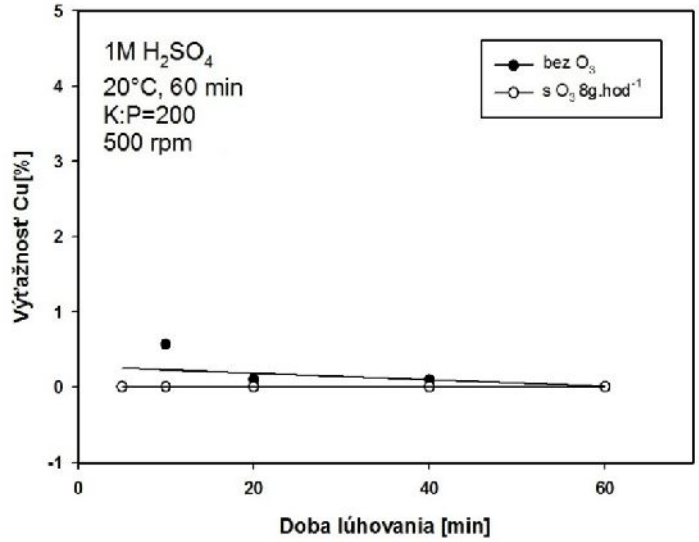
Výsledky lúhovania čistých kovov

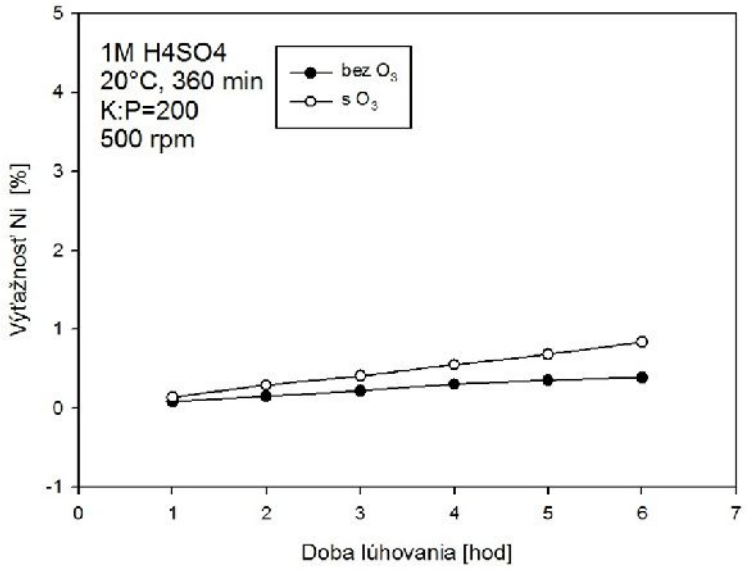
Cu

Ni

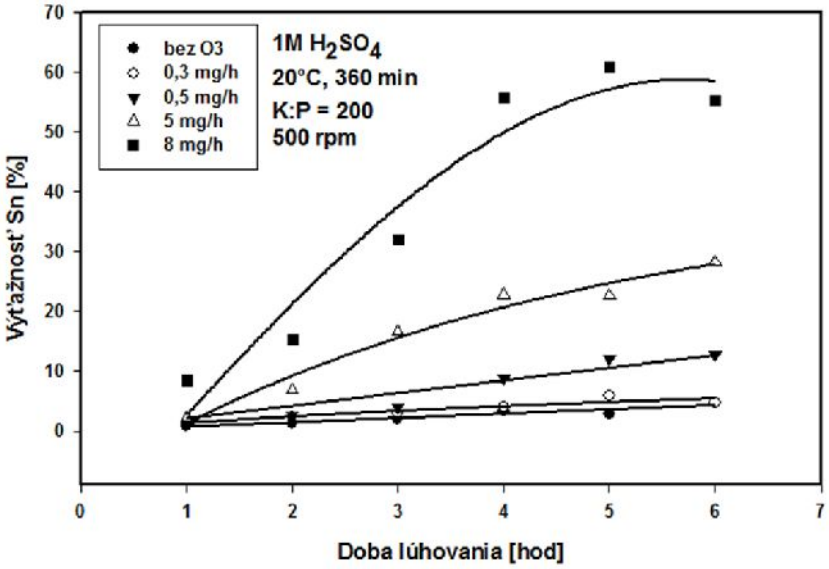
Sn



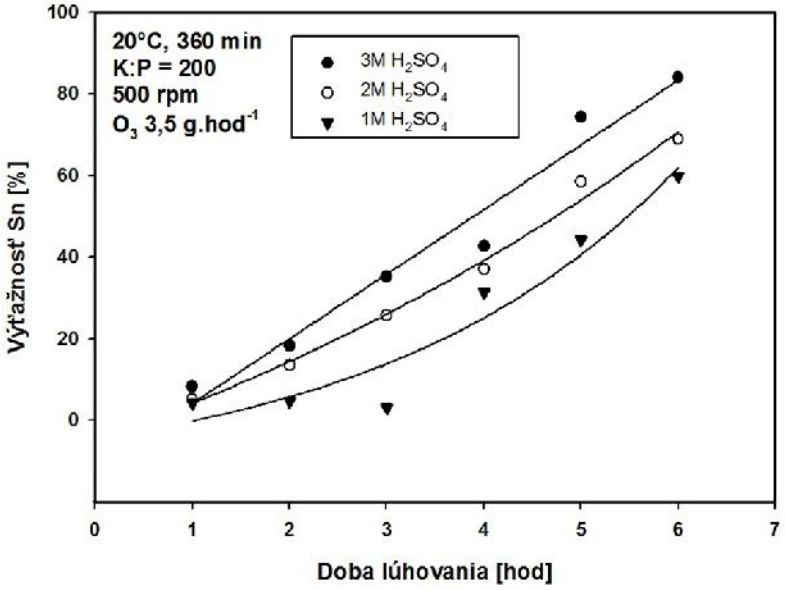




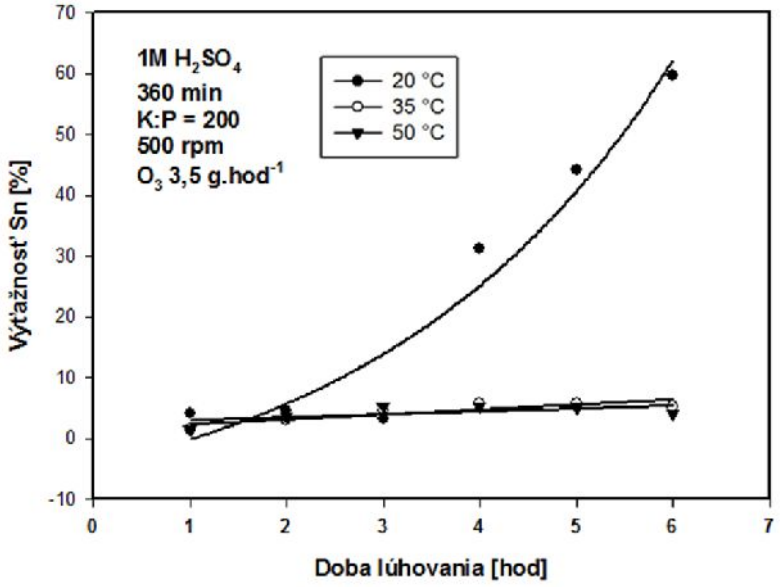
Lúhovanie cínu – zmena podmienok



Vplyv doby a zmeny koncentrácie O_3 na lúhovanie Sn(20°C, 1M H_2SO_4, K:P=200, 500ot.min^{-1}, 6 hod)



Vplyv zmeny koncentrácie kyseliny na lúhovanie Sn (20°C, K:P=200, 500 ot.min^{-1},3,5 g.hod^{-}



Vplyv zmeny teploty na lúhovanie Sn (1M H_2SO_4,K:P=200, 500 ot.min^{-1},3,5 g.hod^{-1} O_3, 6 hod)

Lúhovanie cínu z odpadov - LED

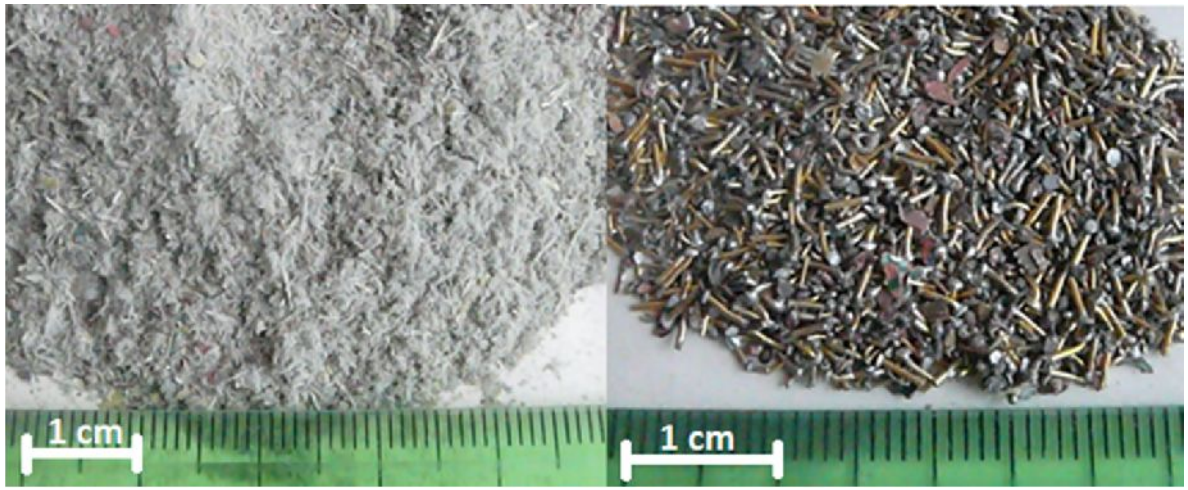
- **Podmienky**: 5 hod; 1 M H_2SO_4; K:P=100; 500 ot./min; 8 mg O_3/hod
- **Výsledky**:

pomleté LED	*nepomleté LED*
53,36% bez	10,41% bez
56,28 % výťažnosť s O_3	16,20 % výťažnosť s O_3

Použitý materiál (po mletí)

Použitý materiál

Lúhovanie cínu z odpadov - piny



Použitý materiál – magneticky odseparované piny z použitých procesorov

- Podmienky:

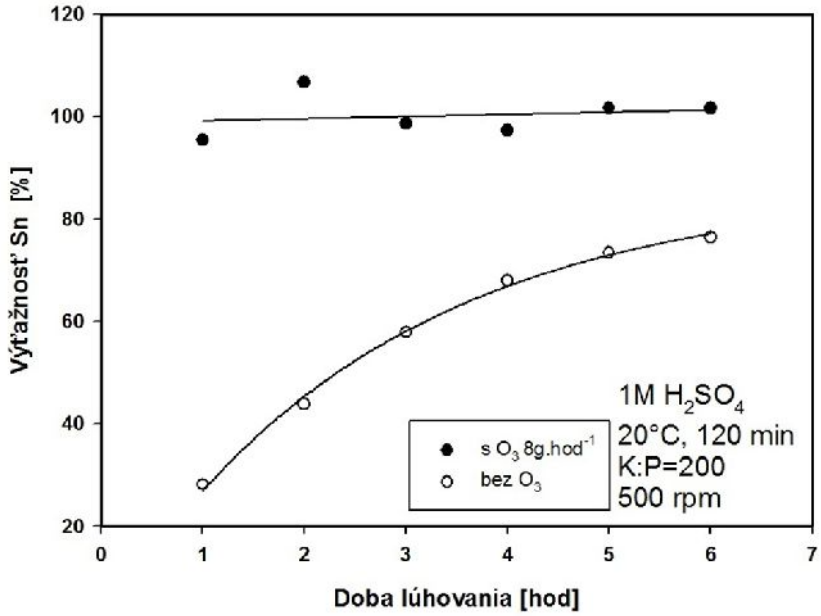
  6 hod; 1 M H_2SO_4; K:P=200

  500 ot./min; 8 mg O_3/hod

- Výsledky:

  76,41% po 6 hod bez O_3

  100 % výťažnosť s O_3 po 2 hod



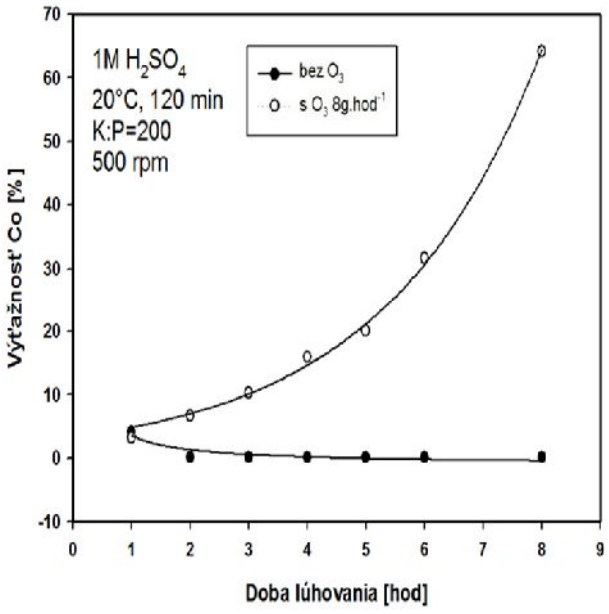
Lúhovanie procesorov – Co, Ni, Fe

- Materiál: podrvené procesory
- Podmienky: 6 hod; 1 M H_2SO_4; K:P=200; 500 ot./min; 8 mg O3/hod
- Výsledky:

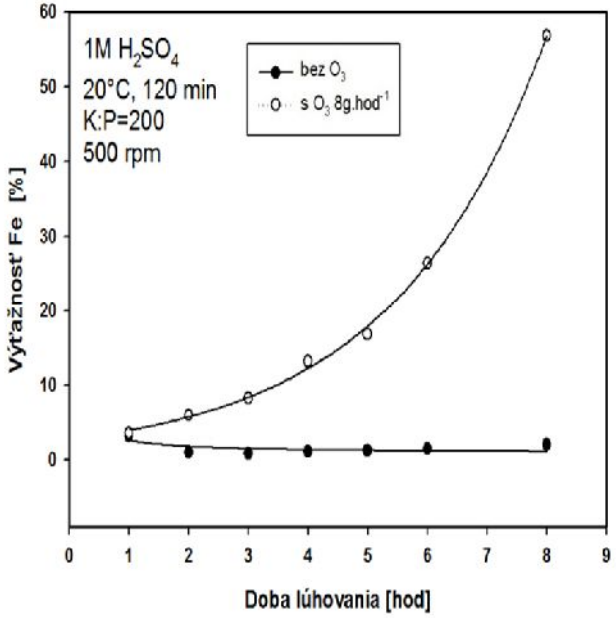
Kobalt - 0,11 % bez O_3; 64,19 % s O_3

Železo – 2,01 % bez O_3; 56,85 % s O_3

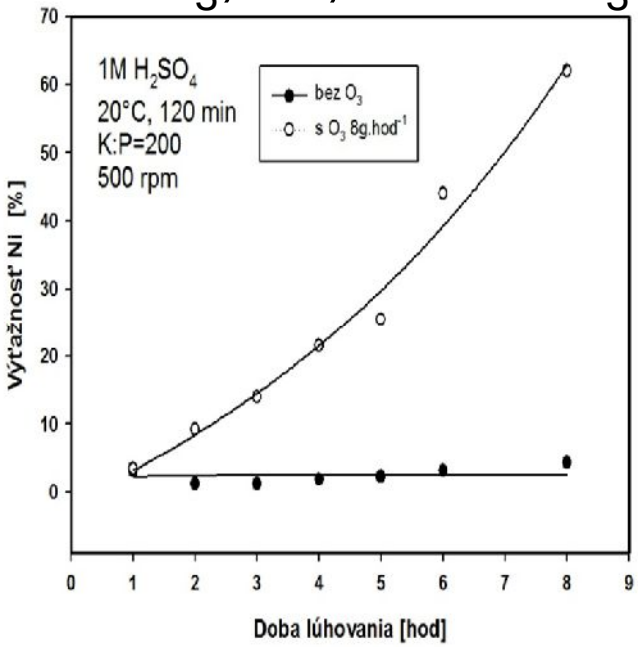
Nikel – 4,38 % bez O_3; 62,01 % s O_3



Lúhovanie kobaltu



Lúhovanie železa



Lúhovanie niklu

Záver

- Ozón má potenciál širokého využitia pri hydrometalurgickom spracovaní druhotných surovín
- Výborné oxidovadlo z environmentálneho hľadiska
- Nedostatok štúdií zaoberajúcich sa jeho využitím
- Experimentálne sa zistilo, že ozón má prínos pri lúhovaní kovov do roztoku
- Zistilo sa, že zvyšovanie prietoku ozónu pozitívne vplýva na výťažnosť kovov, zvyšovanie teploty nie je potrebné, koncentrácia kyseliny má malý vplyv na proces v skúmanom rozmedzí
- Rozpustnosť ozónu je kľúčovým parametrom ovplyvňujúcim kinetiku a účinnosť lúhovania

Použitá literatúra

1. *M. B. Rubin:*Thehistoryofozone. TheSchönbeinperiod, 1839-1868. Bull. Hist. Chem., VOLUME 26, Number 1 (2001), s. 40- 49
2. *J. D. McClurkin a kol.:*Half-lifetimeofozoneas a functionofairconditions and movement, JuliusKühnInstitut, 425, 2010, s. 381- 385, DOI: 10.5073/jka.2010.425. 167.326
3. *E. Portjanskaja:*OzoneReactionswithinorganic and organiccompounds in water, OzoneScience and Technology, s. 1-9
4. OZO purification, Technology, TheManyUsesofOzone[online], [cit.15. 10. 2015]. Dostupné na internete: http://ozopure.co.uk/the-many-uses-of-ozone/
5. Lenntech, Watertreatment, Ozonegeneration[online], [cit.15. 10. 2015]. Dostupné na internete: http://www.lenntech.com/library/ozone/generation/ozone-generation.htm
6. *F.R. Carrillo a kol.:* OzonationPretreatmentofGold-SilverPyriticMinerals, Ozone-Sci. Eng., 2007, 29(4), s. 307–313,
7. *F. Nava-Alonso a kol.:*PretreatmentwithOzoneforGold and SilverRecoveryfromRefractoryOres, OzoneSci. Eng., 2007, 29(2), s.101–105,
8. *J.A. González-Anaya a kol.:*UseofOzoneforGoldExtractionfrom a HighlyRefractoryConcentrate, Ozone: Science&Engineering: TheJournaloftheInternationalOzoneAssociation, 2011, 33:1, s. 42-49, DOI: 10.1080/01919512.2011.536507
9. *J. Vinals a kol.:*Procedureforselectiveleachingofmetals, 2001, ES Patent 200101826
10. *J. Vinals a kol.:*Leaching of metallic silver with aqueous ozone, Hydrometallurgy 76, 2005, s. 225- 232
11. *J. Vinals a kol.:*Leachingofgold and palladiumwithaqueousozone in dilute chloride media, Hydrometallurgy 81, 2006, s. 142- 151
12. *B. G. Ershov a kol.:* TheKineticsofOzoneDecomposition in Water, theInfluenceof pH and Temperature, RussianJournalofPhysicalChemistry A, 2009, Vol. 83, No. 8, s. 1295–1299.DOI: 10.1134/S0036024409080093

Dizertačná práca

Téma: **Recyklácia ťažkých neželezných kovov najmä z priemyselných odpadov**

Hydrometalurgické získavanie ťažkých kovov z rôznych druhov odpadov, najmä z priemyselnej sféry - problematické odpady z výroby medi, železa a ocele a hliníka (stery, kaly, trosky, vyčerpané elektrolyty)

Horizont 2020 – 730 471 (CHROMIC)

Materiál: Trosky z výroby ušľachtilej ocele
Záujmové kovy: chróm, niób, vanád, molybdén

Cieľ: Aplikácia a testovanie moderných intenzifikačných postupov akými sú použitie ozónu, vysokofrekvenčného ohrevu a pod.

Táto práca vznikla v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0293/14 a za jeho finančnej podpory. Tento príspevok vznikol vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj, pre projekt: Univerzitný vedecký park TECHNICOM pre inovačné aplikácie s podporou znalostných technológií, kód ITMS: 26220220182, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja. Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-14-0591.

© COPYRIGHT 2016

ISBN: 978-80-553-3083-9

Zborník prednášok z konferencie

METALLURGIA JUNIOR 2016

FACULTY OF METALLURGY PHD STUDENTS DAY

ISBN: 978-80-553-3083-9