Hutnícka fakulta Technickej univerzity v Košiciach

Zborník prednášok z konferencie

METALLURGIA JUNIOR 2013

FACULTY OF METALLURGY PHD STUDENTS DAY

22.-23. máj 2013, Košice

©2013, Hutnícka fakulta TU v Košiciach

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

© COPYRIGHT 2013

Zborník prednášok z konferencie

METALLURGIA JUNIOR 2013

FACULTY OF METALLURGY PHD STUDENTS DAY

ISBN: 978-80-553-1429-7

Vytlačené v edičnom stredisku FBERG

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

OBSAH

PREDSLOV 6
Dudrík M., Varga A.,
VPLYV KONCENTRÁCIE KYSLÍKA V OXIDAČNOM ČINIDLE NA PRODUKCIU EMISIÍ NOX 7
Gliganičová M., Hudák A.,
SLEDOVANIE OBSAHU ARZÉNU V MINERÁLNEJ VODE „GAJDOVKA“ 11
Glogovský M., Fujda M.,
CHARAKTERISTIKA UHLÍKOVÝCH VLÁKNOVÝCH KOMPOZITOV S MATRICOU NA BÁZE AlMgSi SPRACOVANÝCH PRIETLAČNÝM LISOVANÍM 15
Juhászová D.,
ANALÝZA CHÝB VO VÝVOJI A VÝROBE PRE ZÁKAZNÍKA 18
Kobialková I.,
MOŽNOSTI RECYKLÁCIE CÍNU Z ODPADOV 24
Palenčár M., Miškufová A.,
POUŽITIE PRVKOV VZÁCNYCH ZEMÍN A MOŽNOSTI ICH RECYKLÁCIE 33
Elayeb S., Lukáč L.,
VYUŽITIE BIOPALÍV PRE KOGENERÁCIU 37
Balaščíková J.,
TRANSFER VÝROBY DODÁVATEĽA V AUTOMOBILOVOM PRIEMYSLE 41
Butkovská M., Fröhlichová M., PLYV DREVENÉHO UHLIA NA GRANULOMETRIU AGLOMERÁTU 46
Dragošek L.,
SIMULÁCIA PLASTICKEJ DEFORMÁCIE HLINÍKOVEJ PENY 50
Dúl G.,Nižník Š.,
ZLOŽITOSTI V KINETIKE REKRYŠTALIZÁCIE VYSOKOPEVNÝCH IF OCELÍ 54
Kočanová S., Lukáč L.,
TVORBA DUSIKATÝCH ZLOŽIEK POČAS SPLYŇOVANIA DREVNEJ BIOMASY A V PROCESE SPAĽOVANIA DREVNÉHO PLYNU 58
Lacková P.,
MECHANICKÉ VLASTNOSTI HLINIKOVÝCH ZLIATIN AlCu4MgSi, AlSi1MgMn, AlZn5.5MgCu. 63
Marcinčáková R., Kaduková J.,
VPLYV ŽELEZNATÝCH IÓNOV NA BIOLÚHOVANIE LÍTIA Z LÍTIOVÝCH AKUMULÁTOROV 67
Medveď D., Vadász P.,

NAMÁHANIE ŽIARUVZDORNEJ VÝMUROVKY V PROCESE SPAĽOVANIA BIOMASY 71
Pirošková J., Trpčevská J.,
CHARAKTERISTIKA A POROVNANIE SALMIAKOVÝCH STEROV VZNIKAJÚCICH V PROCESE MOKRÉHO ŽIAROVÉHO ZINKOVANIA 75
Semančíková J., Remeteiová D.,
PREKONCENTRÁCIA A STANOVENIE STOPOVÝCH PRVKOV VO VZORKÁCH PRÍRODNÝCH VÔD 79
Smrčová M., Remeteiová D.,
VYUŽITIE HR-CS AAS V ANALYTICKEJ KONTROLE ZLOŽENIA NOSIČOVÝCH KATALYZÁTOROV 83
Széplaky D., Varga A., Harčárová M.,
VPLYV RÔZNEJ TEPELNEJ VODIVOSTI ZEMINY NA PRIEBEH TEPLÔT Z TRANZITNÉHO PLYNOVODU CEZ ZEMINU NA POVRCH ZEME 89
Žabecká D.,
VPLYV CHEMICKÉHO ZLOŽENIA A SPRACOVANIA HLINIKOVÝCH ZLIATIN AlMgSiPb A ALMG1SICU NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI 94
Bandošová Z.,
VPLYV PRÍDAVKU DREVENÉHO UHLIA NA VÝROBNOSŤ A KVALITU LABORATÓRNE VYROBENÉHO AGLOMERÁTU 97
Bella P.,
VALCOVANIE DYNAMO OCELÍ V CRYO PODMIENKACH 101
Hijj P., Varga A.,
ANALÝZA DEJOV PRI PRETAVOVANÍ AL - ODPADOV 105
Jurčišinová Z.,
VÝBER METÓDY PRE VÝPOČET PFC EMISIÍ Z ANÓDOVÉHO EFEKTU 109
Kottferová N., Kizek J.,
NOVÁ ENERGETICKÁ LEGISLATÍVA NA SLOVENSKU 112
Merc j., Varga A.,
VPLYV ZLOŽENIA POPOLOVÍN V ENERGETICKOM UHLÍ NA PREVÁDZKU VÝTAVNÝCH KOTLOV V SÚČASNOSTI 116
Német M., Miháliková M.,
POROVNANIE VLASTNOSTÍ IF OCELE V STATICKÝCH A DYNAMICKÝCH PODMIENKACH 121
Pencák V.,
BIOSORPCIA VYBRANÝCH UŠĽACHTILÝCH KOVOV 125
Popovičová M.,
POROVNANIE BINÁRNYCH CYKLOV V GEOTERMÁLNOM SYSTÉME 128
Szabóová A., Sučik G.,

PRÍPRAVA A CHARAKTERISTIKA PÓROVITÝCH MgO TELIESOK PRÍDAVKOM CELULÓZY 132
Bekeč P., Longauerová M.,
HETEROGENITA VLASTNOSTI POVRCHOVEJ ZÓNY PLYNULE ODLIEVANÝCH BRÁM 137
Bujdová J.,
VPLYV MODIFIKÁTOROV NA INKUBAČNÚ DOBU TUHNUTIA GEOPOLYMÉRNEJ ZMESI 142
Doráková A., Fedoročková A.,
ZÍSKAVANIE $Mg(OH)_2$ ZO SERPENTINITOVÉHO VÝLUHU SELEKTÍVNYM ZRÁŽANÍM 146
Dzedina R., Hagarová M.,
VPLYV SACHARÍNU NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI Ni-Co POVLAKOV 150
Furka F.,
FILTRAČNÉ ZARIADENIE PRE PROTIPRÚDNY SPLYŇOVACÍ GENERÁTOR NÍZKEHO VÝKONU 154
Hámborská M., Ružičková S.,
MONOŠTANDARDOVÁ KALIBRÁCIA DCA-OES VS. ETV-ICP-OES 158
Hlebová S., Pešek L.,
VRUBOVÁ HÚŽEVNATOSŤ TENKÝCH OCEĽOVÝCH VYSOKOPEVNÝCH PLECHOV 162
Hoľková B., Trpčevská J.,
LÚHOVANIE JEMNOZRNNEJ FRAKCIE ZINKOVÉHO POPOLA 166
Horváth M.,
PODPORA ROZHODOVANIA V PROCESOCH S VIACERÝMI PARALELNÝMI ZARIADENIAMI 170
Kováčová Z., Pikna Ľ.,
HODNOTENIE VLASTNOSTÍ TUHÝCH ELEKTRÓD NA BÁZE UHLÍKOVÝCH NANORÚROK 174
Kuciková B.,
FRAKCIONAČNÁ ANALÝZA VZORIEK JAZERNÝCH SEDIMENTOV 178
Lunkin V., Kizek J.,
CHARAKTERISITKA VÝMENY TEPLA V TAVIACO – USTAĽOVACEJ PECI 183
Maková I., Nižník Š.,
HODNOTENIE DEFORMAČNEJ TEXTÚRY NÍZKOUHLÍKOVÝCH Al - UPOKOJENÝCH PLECHOV 188
Matvija M., Fujda M.,

ZLEPŠENIE MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ ZLIATINY AlSi7MgCu0,5 VYVOLANÉ APLIKÁCIOU TECHNIKY ECAP A TEPELNÝM SPRACOVANÍM 192
Múdra E., Longauer S.,
ŠTATISTICKÁ ANALÝZA RASTU CÍNOVÝCH WHISKEROV 196
Namešanská J., Pačaiová H.,
NÁVRH ŠTRUKTÚRY A JEDNOTNÉHO OZNAČENIA KPI PRE MERANIE VÝKONNOSTI PROCESOV 200
Šebek M., Horňak P., Zimovčák P.,
SIMULÁCIA REŽIMOV ŽÍHANIA NA C-Mn DVOJFÁZOVEJ OCELI VALCOVANEJ ZA STUDENA 206
Štefušová K., Raschman P.,
POUŽITIE KALCINOVANÉHO MAGNEZITU NA ODSTRAŇOVANIE ŤAŽKÝCH KOVOV ZO ZMIEŠANÝCH VODNÝCH ROZTOKOV 211
Tiža J., Kvačkaj T.,
ANALÝZA DOSAHOVANÝCH nCL HODNÔT V IPD 215
Maďoranová M.,
HODNOTENIE DODÁVATEĽOV POMOCOU ROZHODOVACEJ MATICE V ORGANIZÁCII: PRÍPADOVÁ ŠTÚDIA 219
Mražíková A., Kaduková J.
VÝZNAM BAKTÉRIÍ PRI ZÍSKAVANÍ MEDI A NIKLU Z DOSIEK PLOŠNÝCH SPOJOV 223
Konrádyová J., Longauerová M.,
FRAKTOGRAFICKÁ ANALÝZA MORFOLÓGIE LOMU PO KRUTOVEJ SKÚŠKE ZA PODMIENOK TEPLOTNÉHO CYKLOVANIA TEPLÔT 227

TECHNICKÁ UNIVERZITA
III. 1

Predslov

Vážení doktorandi, kolegyne a kolegovia,

študentská vedecká odborná konferencia „Deň doktorandov - Metalurgia Junior“ zaujala počas svojej existencie pevné miesto v kalendári konferencií organizovaných našou fakultou. Toto vedecko-odborné podujatie slávi v tomto roku už svoje 10 ročné jubileum.

Konferencie sa tradične zúčastňujú doktorandi všetkých ročníkov a zameraní študujúcich v dennej forme štúdia na našej fakulte. Cieľom odbornej konferencie je prezentácia vedeckých výsledkov svojich prác pred kolegami z fakulty, je tu priestor navzájom sa informovať o smerovaní výskumu a navzájom diskutovať dosiahnuté výsledky. Významným prínosom konferencie je aj možnosť spresnenia téz a vedeckých cieľov dizertačných prác, ktorá môže vyplynúť z neformálnych diskusií. Som hlboko presvedčený o tom, že ciele, ktoré si táto konferencia vytýčila, sa naplnia aj v jej jubilejnom ročníku.

Všetkým zúčastneným mladým kolegom doktorandom prajem úspešnú prezentáciu, plodnú diskusiu a mnoho nových inšpiratívnych podnetov pre ďalšiu vedeckú prácu. Semináru „Deň doktorandov Hutníckej fakulty - Metalurgia Junior 2013“ želám príjemnú konferenčnú pracovnú atmosféru.

Zdar Boh!

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

Košice, 13.5.2013

VPLYV KONCENTRÁCIE KYSLÍKA V OXIDAČNOM ČINIDLE NA PRODUKCIU EMISIÍ NOX

INFLUENCE OF CONCENTRATION OF OXYGEN IN OXIDIZER TO PRODUCTION OF EMISSION OF NOX

Miroslav Dudrik, Augustín Varga

Technická Univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra pecí a teplotechniky

ABSTRACT

This paper presents an analysis of the influence of oxygen concentration in the oxidizer for the production of NOx emissions during the combustion. The analysis itself is based on practical measurements on an experimental device, where depending on the type of measurement used was relevant concentration of oxygen in the oxidizing agent. The evaluation of results confirmed theoretical knowledge. Production of NOx emissions grew just to a certain concentration of oxygen. Further enrichment lead to a sharp decrease in production of NOx emissions.

ÚVOD

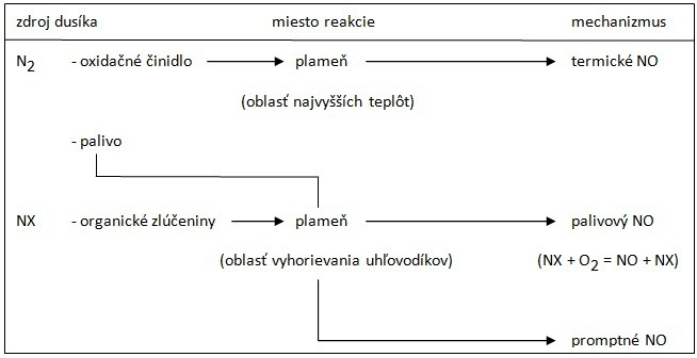
Vývoj ľudskej spoločnosti je úzko spojený s produkciou a spotrebou energie. S cieľom uspokojovania potrieb spoločnosti sú každým rokom kladené vyššie požiadavky na množstvo a kvalitu výrobkov a služieb. V súčasnosti medzi hlavné zdroje elektrickej a tepelnej energie patrí spaľovanie fosílnych palív. Tento spôsob premeny je jedným z hlavných pôvodcov antropologického znečisťovania životného prostredia. Z dôvodu postupného vyčerpávania fosílnych palív rastie ich cena. Preto je nutné hľadať nové spôsoby, ako je možné zefektívniť výrobu a znižovať spotrebu palív. Technológia spaľovania palív s obohateným oxidačným činidlom o kyslík predstavuje jeden z potenciálnych spôsobov ako je možné dosiahnuť tieto ciele. Veľkou nevýhodou tejto technológie je zvýšená produkcia emisií NOx pri vyšších koncentráciách kyslíka v oxidačnom činidle.

EMISIE NOx

Oxidy dusíka sa zaradzujú medzi veľmi škodlivé látky, ktoré výrazne poškodzujú životné prostredie. K nežiaducej interakcii dochádza priamo, alebo nepriamo. Tieto oxidy patria medzi hlavné zložky smogu a podieľajú sa na zväčšovaní ozónovej diery. Z vyššie uvedených faktov je prioritou spoločnosti čo najviac znižovať produkciu týchto oxidov. Za emisie NOx považujeme zmes tvorenú z 90% NO a z 10% NO_2. Vzhľadom ku tvorbe NO rozoznávame tieto mechanizmy [1, 2]:

- termický mechanizmus
- promptný mechanizmus
- prostredníctvom N_2O
- palivové NOx

Zdrojom NO môže byť molekulový dusík, ktorý je obsiahnutý vo vzduchu a v palive, ako aj organické zlúčeniny, ktoré sú súčasťou mnohých palív. Tvorba oxidu dusnatého je podmienená vyššie uvedenými mechanizmami. Oxid dusičitý vzniká pri reakcii oxidu dusnatého s kyslíkom.



Obr. 1 Schematické znázornenie mechanizmov tvorby emisií NOx[6]

Termické oxidy dusíka

Z hľadiska spaľovania palív s obohateným oxidačným činidlom o kyslík predstavujú najväčší význam termické oxidy dusíka [3]. Je to zapríčinené tým, že počas spaľovania sa dosahujú vysoké teploty plameňa. K výraznej produkcii termických oxidov dusíka dochádza pri teplotách nad 1400 °C podľa nasledujúcich reakcií:

$O + N_2 = NO + N$ (1)
$N + O_2 = NO + O$ (2)
$N + OH = NO + H$ (3)

Týmto reakciám predchádza reakcia disociácie:

$O_2 + M = O + O + M$ (4)

kde M je inertná častica, ktorá plní funkciu nosiča energie [1].

STUPNE OBOHATENIA OXIDAČNÉHO ČINIDLA

Vzhľadom ku koncentrácii kyslíka v oxidačnom činidle rozoznávame 3 základné prevádzkové režimy spaľovacích procesov [3]:

a) nízke stupne obohatenia – $O_2 < 30\%$
b) stredné stupne obohatenia – $30\% < O_2 < 90\%$
c) vysoké stupne obohatenia – $O_2 > 90\%$

Nízke stupne obohatenia oxidačného činidla sú bežne využívané pri rekonštrukciách exitujúcich horákových zariadení s cieľom intenzifikácie výrobného procesu. V mnohých prípadoch je možné produkciu v tepelných procesoch výrazne zvýšiť už pri nízkych stupňoch obohatenia oxidačného činidla.

Pri koncentráciách kyslíka v oxidačnom činidle nad 90% sa dosahujú vysoké teploty plameňa a nízka produkcia emisií NOx. Stredné stupne obohatenia sú spojené s vysokou produkciou oxidov dusíka a práve preto sú technickou praxou uprednostňované nízke a vysoké stupne obohatenia [3, 4].

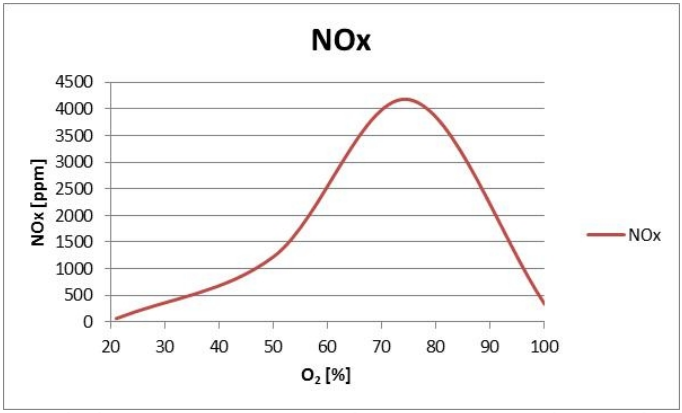
EXPERIMENTÁLNE ZARIADENIE

Pre stanovenie produkcie emisií NOx v závislosti od koncentrácie kyslíka v oxidačnom činidle bol použitý jednoduchý horák pracujúci pod výkonom 2 kW. Koncentrácia kyslíka v oxidačnom činidle bola 21, 35, 50, 75 a 100%. Ako palivo bol použitý zemný plyn. Obohacovanie vzduchu kyslíkom bolo prevádzané injektovaním kyslíka do prívodu vzduchu z tlakovej nádoby. Následne vytvorená zmes (obohatené oxidačné činidlo), bola nasmerovaná cez zmiešavaciu komoru do spaľovacej. Za účelom udržania stabilného spaľovania boli použité viaceré typy zmiešavacích komôr, ktoré mali rozdielny priemer výtoku zmesi paliva a oxidačného činidla [5].

Obr. 2 Grafický model experimentálneho zariadenia so sklenenou spaľovacou komorou (vľavo) a záber experimentálneho zariadenia v priestoroch laboratórií KPaT (vpravo) [6]

VYHODNOTENIE VÝSLEDKOV

Praktickými meraniami bola pozorovaná rastúca produkcia emisií NOx s rastúcou koncentráciou kyslíka v oxidačnom činidle do koncentrácie približne 75%. Následným obohacovaním dochádzalo k rapídnemu poklesu produkcie oxidov dusíka. Pri spaľovaní so 100% kyslíkom sa mala dosahovať, len nepatrná produkcia emisií NOx. Drobné netesnosti pri uchytení keramickej sklenenej trubice spôsobili, že do spaľovacej komory sa dostal elementárny dusík z okolia, ktorý za prítomnosti vysokých teplôt plameňa zoxidoval za tvorby oxidov dusíka. Preto sa dosahovala mierne vyššia produkcia týchto oxidov než pri spaľovaní so vzduchom.



Obr. 3 Grafická závislosť produkcie emisií NOx od koncentrácie kyslíka v oxidačnom činidle [6]

ZÁVER

Jedným z možných spôsobov intenzifikácie procesov spaľovania je zvyšovanie koncentrácie kyslíka v oxidačnom činidle. Praktickými meraniami bolo zistené, že pri nízkych stupňoch obohatenia nedochádza až k tak intenzívnej tvorbe oxidov dusíka. Avšak ďalším obohacovaním nastáva prudký nárast produkcie týchto oxidov. Z grafickej závislosti (obr. 3) je zrejmé, že pri stredných stupňoch obohatenia je produkcia oxidov dusíka vysoká a je nutné zvážiť či je aplikácia týchto stupňov obohatenia rentabilná pre technickú prax. Z nameraných výsledkov je možné tvrdiť, že pre technickú prax je vhodné využívať spaľovanie s nízkymi stupňami obohatenia oxidačného činidla, alebo spaľovanie so 100% kyslíkom. Práve s posledným menovaným je možné dosahovať nulovú produkciu týchto oxidov.

LITERATÚRA

[1] WILK, R. K.: Low-emission combustion, Gliwice, 2002, ISBN 83-7335-058-6
[2] HORBAJ, P., KIZEK, J.: Prínos k zníženiu NOx optimalizáciou konštrukcie impulzných horákov, 1. Vyd., 2006, ISBN 80-8073-650-2
[3] BAUKAL, CH. E.: Oxygen – enhanced combustion, 1. Vyd., 1998, ISBN 0-8493-1695-2
[4] BAEHR, H. D., STEPHAN, K.: Heat and mass transfer, 2. Vyd., 2006, ISBN 3-540-29526-6
[5] VARGA, A.: Tepelná technika v hutníctve, 1. Vyd., 1999, ISBN 80-7099-449-5
[6] DUDRIK, M.: Intenzifikácia procesov spaľovania zemného plynu so vzduchom a kyslíkom, Diplomová práca, Košice: TU HF, 2012, 91 s.

SLEDOVANIE OBSAHU ARZÉNU V MINERÁLNEJ VODE „GAJDOVKA“

MONITORING OF ARSENIC IN MINERAL WATER „GAJDOVKA“

Martina Gliganičová, Alexander Hudák
Katedra chémie, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, Košice

ABSTRACT
Mineral springs have positive impact on human health, often being used for medical purposes. Even in Košice there is mineral spring, by natives called Gajdovka. When examining its mineral formula the constantly-changing concentration of arsenic was found. Sometimes it breaks the border of limits. This paper therefore concentrates on deeper analysis of attributes of this mineral spring. The great emphasis is put on localisation of arsenic origin and its forms in which it exists in water.

ÚVOD
Minerálne a liečivé vody sú osobitosťou našej prírody. Slovensko je krajina, ktorá sa radí množstvom, výdatnosťou a chemickým zložením minerálnych vôd medzi najvýznamnejšie štáty sveta. V súčasnosti je na našom území evidovaných viac ako 1600 zdrojov minerálnych a termálnych vôd s rôznym chemickým zložením, výdatnosťou i teplotou. Povrchová voda prenikajúca do zemskej kôry priepustnými horninami vylúhuje z nich rozpustné minerálne látky. Takto získava voda svoju základnú mineralizáciu, ktorá je jedným z kritérií klasifikácie minerálnych vôd [1] [2]. Minerálna voda musí vyhovovať mikrobiologickým, fyzikálnym a chemickým kritériám, ktoré sú uvedené v Prílohe č. 1 Potravinového kódexu [3].

Charakteristika minerálneho prameňa Gajdovka
Na území okresu Košice I, neďaleko rieky Hornád, v prímestskom parku s názvom Anička, sa nachádza minerálny prameň, obyvateľmi nazývaný Gajdovka (alebo známy aj ako Anička, Lajoška, či Ľudovítov prameň) [4]. Je známy už od roku 1881, kedy tu boli sprevádzkované kúpele. V dôsledku 1.sv vojny však začali chátrať. Neskôr, v roku 1923 boli opäť zrekonštruované a na počesť generála Gajdu pomenované na Gajdove kúpele. Z Ľudovítovho prameňa sa tak stala Gajdovka. V 60–tych rokoch 20. st. boli kúpele aj zdroj minerálnej vody z hygienických dôvodov uzavreté. Od roku 1995, kedy bol vybudovaný nový vrtný zdroj, sa tento prameň začal znovu využívať a je v prevádzke dodnes [4 - 7].
Podľa normy STN 868000 z roku 1965 bola táto minerálna voda klasifikovaná ako „prírodná, slabo mineralizovaná, hydrogénuhličitanovo – chloridová, vápenato – sodno – horečnatá, uhličitá, sírna voda, hypotonická, studená (teplota cca 13°C)“ [4]. V súčasnosti prameň obhospodaruje Správa mestskej zelene v Košiciach a monitorovanie kvality minerálnej vody vykonáva Regionálny úrad verejného zdravotníctva so sídlom v Košiciach, ktorý vydal aj odporúčania pre spôsob

konzumácie tejto minerálnej vody [7]. Zachytený prameň je chránený ochranným plotom na zamedzenie možnosti jeho priameho znečistenia a voda je čerpaná ponorným čerpadlom. Po uskladnení dlhšom ako 24 hodín nadobúda minerálna voda zemito – naftový zápach, ktorý je spôsobený bakteriálnymi kmeňmi prežívajúcimi v minerálnych vodách hlbokého obehu. Sú však hygienicky neškodné. V rámci zachovania pôvodnej arómy čerstvej minerálky je preto vhodné vodu užívať do 12 – tich hodín po jej odčerpaní. Prípadný zákal môže spôsobovať prítomnosť železa vo vode, ale ani to nie je prekážkou v konzumácii [4]. Z výsledkov sledovania kvality vody z vrtu za posledné roky vyplýva, že vo vode je prekračovaná prípustná koncentrácia arzénu, čo dokazujú aj namerané koncentrácie arzénu v rokoch 2008 – 2011 uvedené v Tabuľke 1, pričom najvyššia medzná hodnota pre As v minerálnej vode je Potravinovým kódexom stanovená na 0,01 $mg.dm^{-3}$ [3].

Preto sa v roku 2006 pristúpilo k jeho odstraňovaniu technológiou, pri ktorej bol použitý sorbent – materiál GEH a Bayoxide E33, čím sa docielilo významné zníženie koncentrácie arzénu [4]. Od roku 2009 sa takáto úprava vody už nevyužíva, pretože sorbent nebol vhodný na úpravu mineralizovanej vody s vysokým obsahom sulfánu [4]. V súčasnosti sa na zníženie koncentrácie škodlivých zložiek využíva riedenie tejto minerálnej vody s vodou z iného zdroja pitnej vody.

Tabuľka 1 Koncentrácia As v neupravenej minerálnej vode v rokoch 2008 – 2011 [4]

rok	deň	$mg.dm^{-3}$
2008	19.VIII	***0,053***
	29.X	***0,044***
	25.XI	***0,052***
2009	17.II	***0,03***
	13.V	***0,016***
	23.VI	***0,024***
2010	10.II.	***0,023***
	20.V.	***0,032***
	17.VI.	***0,014***
	12.VIII.	***0,10***
2011	29.III.	***0,049***
	29.VI.	***0,030***
	23.VIII.	***0,041***
	24.X.	***0,059***

Arzén ako kontaminant minerálnej vody

Z uvedených skutočností vyplýva, že zložkou, ktorá najviac ovplyvňuje kvalitu vody, je arzén. Arzén je klasifikovaný ako karcinogén a pri dlhodobej expozícii môže spôsobiť vážne poškodenia organizmu [8]. Mnohými epidemiologickými štúdiami vo svete bolo preukázané, že príjem nadlimitných koncentrácií arzénu do ľudského organizmu spôsobuje degeneratívne zmeny v zrakovom a sluchovom nerve, bolestivú periférnu polyneuritídu, encefalopatiu, anémiu a zhubné nádory najmä kože, obličiek, pečene a pľúc, vznik leukémií a lymfómov [4, 9].

Najčastejšie sa vyskytuje v oxidačnom stupni As^{5+} a menej stabilnej forme ako As^{3+}. Pre človeka sú toxickejšie anorganické formy As oproti organickým formám. As^{3+} býva organicky viazaný a podlieha chemickej alebo biochemickej oxidácii na As^{5+}. V aeróbnom prostredí je As^{5+} stabilnejší. As^{3+} je toxickejší, spôsobuje chronické ochorenia a patrí medzi inhibítory biochemických oxidácií, je to karcinogén [10, 11]. Na základe odporúčaní Regionálneho úradu verejného zdravotníctva so sídlom v Košiciach, bolo množstvo surovej (technologicky neupravenej) minerálnej vody pri konzumácii modelovo vypočítané u detí na 0,1 dm^{-3} a u dospelých na 0,5 dm^{-3} denne. Pri tomto množstve nedochádza k prekročeniu dennej referenčnej dávky pre arzén a konzumenti by nemali byť vystavení rizikám nárastu negatívnych zdravotných účinkov [4].

Záver

Vzhľadom na to, že prístup k sledovaniu kvality vody z minerálneho prameňa nie je ucelený a analýzy sa vykonávajú skôr náhodne, v práci sa chcem zamerať na vlastnú analýzu minerálneho zloženia vody a sledovanie tých zložiek a faktorov, ktoré znižujú kvalitu tejto minerálnej vody, ako napr. vplyv bakteriálneho zloženia vody, ktoré spôsobuje zápach po ropných látkach a najmä na zistenie zdroja kontaminácie vody arzénom a formy, v ktorých je arzén vo vode prítomný.

Pri analýze vzoriek vody plánujem využiť atómovú absorpčnú spektrometriu, optickú emisnú spektrometriu s indukčne viazanou plazmou, molekulovú absorpčnú spektrometriu v ultrafialovej a viditeľnej oblasti a molekulovú absorpčnú spektroskopiu v infračervenej oblasti.

LITERATÚRA

[1] HANIGOVSKÁ, S. a kol.: Uhličité minerálne vody Východného Slovenska a možnosti ich využitia. In: Acta Montanistica Slovaca, roč. 13, č. 2, 2008. s. 259 – 266. ISSN 1335 – 1788.

[2] BODIŠ, D. a kol.: Mineral waters in Slovakia – Evaluation of chemical composition stability using both historical records and the most recent data. In: Journal of Geochemical Exploration, vol. 107, issue 3, 2010. s. 382 – 390. ISSN 0375 – 6742.

[3] Výnos MP SR, MZ SR z 10. 8. 2000 č. 2313/4/2000-100, ktorým sa vydáva hlava Potravinového kódexu SR upravujúca nápoje v znení výnosov MP SR a MZ SR z 9.6. 2003 č. 1813/3/2003 - 100, Potravinový kódex – Tretia časť 25. hlava – Príloha č.1 – Ukazovatele kvality stolovej vody, dojčenskej vody a minerálnej vody. [cit. 2012 – 12 – 02]. Dostupné na internete: http://www.svssr.sk/legislativa/kodex_03_25_01.asp.

[4] DIETZOVÁ, Z. a kol.: Je zdravotné riziko z arzénu vo voľne prístupnom minerálnom prameni v Košiciach prijateľné? In: Využitie experimentálnych metód pri ochrane zdravia obyvateľstva a životného prostredia: Recenzovaný zborník vedeckých prác, Košice: 2012. s. 32 – 37. ISBN 978 – 80 – 7097 – 985 – 3.
[5] Minerálny prameň Anička (Gajdovka). [cit. 2012 – 09 – 22]. Dostupné na internete: http://www.geocaching.com/seek/cache_details.aspx?guid=0936161b-2625-46f5-8fce-c8c073327848.
[6] PIROŠ, A.: Bola Anička majiteľkou šenku? [cit. 2012 – 09 – 22]. Dostupné na internete: http://www.cassovia.sk/zony/anicka.php3.
[7] DIETZOVÁ, Z. – BRATSKÁ, Z.: Odhad zdravotného rizika z konzumácie vody z voľne prístupného prameňa v Košiciach. In: Životné prostredie a a zdravie: Zborník vedeckých prác, Bratislava: 2010. s. 25 – 30. ISBN 978 – 80 – 7159 – 176 – 4.
[8] AIUPPA, A. a kol.: Mineral control of arsenic content in thermal waters from volcano – hosted hydrothermal systems: Insights from island of Ischia and Phlegrean Fields (Campanian Volcanic Province, Italy). In: Chemical Geology, 229. 2006. p. 313–330. ISSN 0009 – 2541.
[9] AREDES, S. – KLEIN, B. – PAWLIK, M.: The removal of arsenic from water using natural iron oxide minerals. In: Journal of Cleaner Production, vol. 29 – 30, 2012. s. 208 – 213. ISSN 0959 – 6526.
[10] OROLÍNOVÁ, M.: Chémia a životné prostredie. Trnavská univerzita v Trnave. Pedagogická fakulta, 2009. 120 s. ISBN 978 – 80 – 8082 – 298 – 9.
[11] VAN ELTEREN, T.J. – STIBILIJ, V. – ŠLEJKOVEC, Z.: Speciation of inorganic arsenic in some bottled Slovene mineral waters using HPLC –HGAFS and selective coprecipitation combined with FI – HGAFS. In: Water Research, vol. 36. 2002. s. 2967 – 2974. ISSN 0043 – 1354.

Poďakovanie
Táto práca sa realizuje v spolupráci s Regionálnym úradom verejného zdravotníctva so sídlom v Košiciach.

CHARAKTERISTIKA UHLÍKOVÝCH VLÁKNOVÝCH KOMPOZITOV S MATRICOU NA BÁZE AlMgSi SPRACOVANÝCH PRIETLAČNÝM LISOVANÍM

CHARACTERIZATION OF CARBON FIBER REINFORCED COMPOSITES WITH AlMgSi BASED MATRIX PROCESSED BY EXTRUSION

Miroslav Glogovský, Martin Fujda
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta
Katedra náuky o materiáloch

ABSTRACT
The main aim of this paper is to present the characteristisc of carbon fibers reinforced composites with AlMgSi alloy based matrix. This type of composite is valueable for its high specific strength and modul of elasticity, high thermal conductivity, low coefficient of thermal expansion and dimension stability. Applications of these composites are in automotive and aircraft industries. This matrix of compostite is usually processed by hot extrusion. Main advantages of this method is producting complex shapes in long lengths with high geometric tolerances.

ÚVOD

Kompozity s hliníkovou matricou obsahujú dva typy komponentov s odlišnými fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami - matricu na báze hliníkových zliatin a uhlíkové vlákna. Hlavné faktory ovplyvňujúce vlastnosti týchto kompozitov sú vlastnosti spevňujúcich fáz a matrica ako aj kvalita kontaktu na rozhraní matrica - vlákno. Zliatiny hliníka sú vhodnými typmi pre matricu kompozitov vďaka ich nízkej hustote, pomerne vysokej pevnosti a húževnatosti a dobrej odolnosti voči korózii. Kompozitom s hliníkovou matricou spevnených uhlíkovými vláknami je vo výskume venovaná veľká pozornosť pre ich vysokú špecifickú pevnosť a modul elasticity, vysokú tepelnú vodivosť, nízky koeficient tepelnej rozťažnosti a rozmerovú stabilitu [1]. V súčasnej dobe je narastajúci dopyt pre využitie ľahkých kompozitných materiálov v automobilovom a leteckom priemysle. S narastajúcimi prísnymi environmentálnymi usmerneniami a dôrazmi na zlepšenú palivovú ekonomiku, použitie takýchto kompozitov bude v budúcnosti nevyhnutné a žiaduce [2].

CHARAKTERISTIKA ZLIATIN Al-Mg-Si

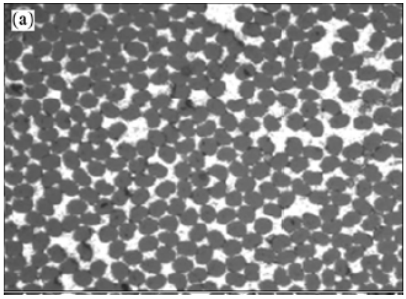
Najpoužívanejšími zliatinami z vytvrditeľných zliatin hliníka sú zliatiny na báze AlMgSi (rada 6XXX). Medzi najpoužívanejšie zliatiny tejto skupiny sú zliatiny so strednou pevnosťou: EN AW 6005, EN AW 6061 a EN AW 6082. Odlišujú sa obsahmi Mg a Si, čo má za následok rôznu intenzitu ich precipitačného spevnenia. Sú schopné vytvrdzovania v dôsledku zmeny rozpustnosti intermetalickej fázy Mg_2Si v tuhom roztoku α v závislosti na teplote. Keďže sú výborne lisovateľné, spracujú sa tvárnením technológiou prietlačného lisovania, ktorá umožňuje výrobu produktov rôznych a zložitých tvarov. Prednosťou týchto zliatin je aj vysoká korózna odolnosťou a výborná zvariteľnosť metódami MIG a MAG [3].

CHARAKTERISTIKA UHLÍKOVÝCH VLÁKIEN

Uhlíkové vlákna sú vysoko-pevné mikrovlákna, ktoré obsahujú najmenej 90% uhlíka. Používajú sa predovšetkým v kompozitoch s ľahkou matricou. Kompozity s uhlíkovými vláknami sú vhodné na aplikácie, pre ktoré sú vysoká pevnosť, tvrdosť, nižšia hmotnosť a výborné únavové charakteristiky hlavnými požiadavkami. Uhlíkové vlákna sú atraktívne vďaka ich vlastnostiam a to predovšetkým nízkej hustote, vysokej pevnosti a modulu pružnosti v ťahu, nízkemu koeficientu tepelnej rozťažnosti, vynikajúcej odolnosti voči tečeniu, chemickej stabilite, vysokej tepelnej vodivosti a nízkemu elektrickému odporu. Ich pevnosť sa pohybuje v pomerne širokom rozmedzí 3,5 - 7 GPa a modul pružnosti v rozmedzí 205 - 310 GPa. Priemery vlákien sú zvyčajne v rozmedzí 7- 10 μm [4].

UHLÍKOVÉ VLÁKNOVÉ KOMPOZITY S MATRICOU NA BÁZE Al-Mg-Si

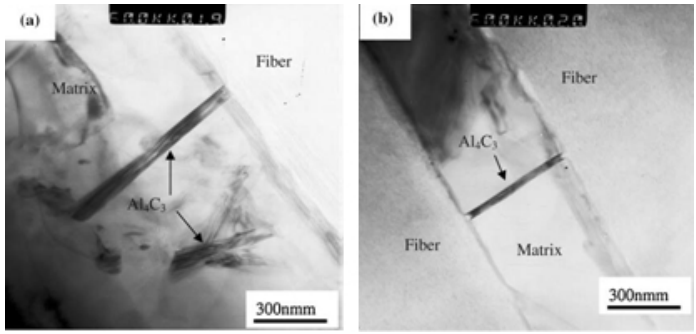
Cieľom vystuženia hliníkovej zliatiny AlMgSi uhlíkovými vláknami je získanie komplexných vlastností ako je vysoká pevnosť, tuhosť, odolnosť voči tečeniu a zvýšená únavová životnosť, t.j. vlastnosťami, ktorými sa zliatiny tohto typu nevyznačujú. Mechanické vlastnosti vytvoreného kompozitného materiálu sú funkciou mnohých parametrov, a to predovšetkým mechanických vlastností matrice a vlákien, dĺžky vlákien, súdržnosti matrice a vlákien, objemového podielu a usporiadania vlákien. Aby vystuženie matrice vláknami bolo efektívne, je nutné zaistiť dokonalý a čo najpevnejší kontakt medzi fázami. V opačnom prípade by vystuženie neprinieslo žiadny efekt, pretože zaťaženie by nemohlo byť prenášané z matrice na vlákno [5].
Typická mikroštruktúra uhlíkového vláknového kompozitu s hliníkovou matricou v odlievanom stave je na obr.1. Objemový podiel vlákien je 55%. Obrázok poukazuje, že v kompozite sa nevyskytujú bežné defekty odlievania ako sú póry a kavity. Uhlíkové vlákna sú distribuované relatívne rovnomerne v hliníkovej matrici, naznačujúc, že kompozit je hustý a makroskopicky homogénny [1].



Obr. 1 Štruktúra kompozitu s Al-matricou spevnenou uhlíkovými vláknami [1]

Kvalita spojenia medzi vláknami a matricou závisí na procesoch, ktoré na tomto rozhraní prebiehajú. Pri vysokých teplotách sa na rozhraní medzi matricou a vláknami tvoria nežiaduce ihlicovité karbidy hliníka Al_4C_3, ktoré majú s matricou určitý kryštalografický orientačný vzťah. Karbidická fáza Al_4C_3 rastie v podobe acikulárnych alebo lamelárnych inklúzií, ktoré sú zatlačené do matrice a vlákien a často

premostia vlákna v oblastiach, v ktorých sú vlákna blízko seba (obr 2). Karbidy hliníka môžu iniciovať trhliny s kritickou veľkosťou a zapríčiniť porušenie vlákien [1].



Obr.2 TEM snímky karbidov hliníka Al_4C_3 [1]

Mechanické vlastnosti uhlíkových vláknových kompozitov s matricou na báze AlMgSi v porovnaní s čistým hliníkom sú rádovo väčšie, pevnosť v ťahu dosahuje hodnotu 380 MPa a elastický modul pružnosti 260 GPa. Nárast pevnosti závisí na prenose napätia z matrice do vlákien, na rozdielnej povahe medzi matricou kompozitu a matricou bez spevňujúcej fázy, redukcii veľkosti zrna matrice v kompozite a na deformačnom spevnení v matrici v dôsledku rozdielnosti v tepelnej rozťažnosti medzi matricou a vláknami. Pevnosť kompozitov tohto typu je však nižšia ako hodnota vyrátaná pomocou zmiešavacieho pravidla, čo sa pripisuje tvorbe Al_4C_3 [1].

PODSTATA PRIETLAČNÉHO LISOVANIA

Prietlačné lisovanie za tepla patrí k najpoužívanejším technológiám tvárnenia. Výhodou je, že pri pomerne malom počte operácii je možné vyrábať rôzne typy profilov aj zložitejších rozmerov s pomerne vysokou presnosťou a kvalitným povrchom. Pripravený a ohriaty polotovar sa značným tlakom pretláča za tepla prostredníctvom piestu cez lisovací nástroj. Po pretlačení sa profil okamžite ochladzuje vzduchom alebo vodou. Rýchlosť chladenia má vplyv na homogenitu štruktúry materiálu, rozmery a pevnosť. Dokončovacou operáciou lisovania je napínanie profilov, ktoré slúži na uvoľnenie napätí a zabezpečenie rozmerových tolerancií profilov. Finálnym krokom je tepelné spracovanie profilov (vytvrdzovanie), ktorým za zabezpečia požadované mechanické vlastnosti. Produktivita prietlačného lisovania je limitovaná viacerými faktormi, napr. rýchlosť pretlačovania, nevyvážený tok materiálu, geometrická tolerancia a výskyt defektov na povrchu. Z metalurgického hľadiska je najdôležitejšie limitovanie výskytu povrchových defektov [6,7].

ZÁVER

Výskum a vývoj v oblasti kompozitov s matricou na báze AlMgSi zliatin spevnených uhlíkovými vláknami je veľmi perspektívny a inovatívny. Keďže tento typ zliatin je možné spracovať prietlačným lisovaním, je vhodné zaoberať sa produkciou uhlíkových vláknových kompozitov s danou matricou touto technikou lisovania. Naším cieľom je optimalizovať vstupné parametre prietlačného lisovania (rýchlosť pretla-

čovania, teplota vstupného materiálu), aby boli zabezpečené čo najlepšie vlastnosti kompozitu. Zámerom je sledovať distribúciu vlákien, ich objemový podiel, rozhranie, štruktúru a mechanické vlastnosti.

LITERATÚRA

[1] WANG, X. et al.: Microstructure and mechanical properties of graphite fiber-reinforced high-purity aluminium matrix composite. In Journal of Materials Science, 2009, vol. 44, p. 4303-4307
[2] ALJIBORI, H.S.S.: Fibre Reinforced Composite (FRC) Structures with Potential Applications: Literature Review. In International Journal of Applied Engineering Research, 2009, vol.4, p. 1939-1954
[3] TIRYAKIOGLU, M., STALEY, J.T.: Physical Metallurgy and the Effect of Alloying Additions in Aluminium Alloys. Edited by G.E. Totten, D.C. MacKenzie. In Handbook of Aluminium: Physical Metallurgy and processes. Boca Raton, 2003, vol.1, p. 81-209
[4] MORGAN, P.: Carbon Fibers and their Composites. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2005. p. 1147
[5] CHAWLA, N., CHAWLA, K.K.: Metal Matrix Composites. New York: Springer Science+ Business Media, Inc., 2006. p. 406
[6] GÁFRIKOVÁ, Ľ.: Prietlačné lisovanie hliníka a jeho zliatin za tepla. In MM Průmyslové spektrum, 9/2008, p. 133
[7] REISO, O.: Extrusion of AlMgSi Alloys. In Materials Forum, 2004, vol. 28,p. 32-46

ANALÝZA CHÝB VO VÝVOJI A VÝROBE PRE ZÁKAZNÍKA

ANALYSIS OF DEFECTS WHEN DESIGN & MANUFACTURE FOR CUSTOMER

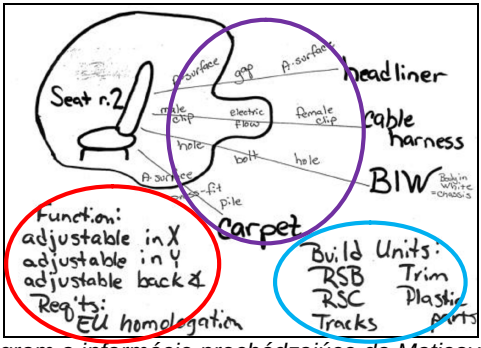
Darina Juhászová
Technická Univerzita Košice

ABSTRACT
Purpose of the article is to present partial results of research solutions in the doctoral thesis Risk Management of customer driven projects. Background is the data from the organization Johnson Controls Inc., s.r.o. – OZ Trencin, presented as a case study. The overall aim is to identify and reduce project risks, which are considered as decisive steps in managing successful projects. Principle is based on mapping of current literature on risk management as many of the problems that currently exist with respect to various projects such as delay, framework changes and even cancellation or revocation of the project may be due to inefficient risk management. The solution is FMEA method. In order to use this type of risk analysis, the values of severity, occurrence and detection were by standard values of FMEA slightly modified according to the guidelines of the organization. The result is presented as a case study in the final section of the article.

ÚVOD
Zabezpečovanie kvality výrobkov a služieb je v súčasnosti neodmysliteľnou súčasťou tak automobilového priemyslu ako aj širokého spektra iných odvetví. Dôležitou súčasťou riadenia kvality je zákazník, ktorý svojimi požiadavkami na výrobky a služby ovplyvňuje a usmerňuje chod podniku. Dôležitou časťou systému manažmentu kvality v podniku je stanoviť postupy pre plánovanie kvality. Zmysel plánovania kvality spočíva v prevencii voči výskytu chýb či už konštrukčných alebo výrobných, resp. ich príčin a je zároveň nástrojom pre zvýšenie pravdepodobnosti ich včasného odhalenia. Metóda FMEA – Analýza možných chýb a ich následkov (Failure Mode and Effects Analysis) je najčastejšie používaným a zákazníkom vyžadovaným nástrojom pre plánovanie kvality [1]. Zložitosť v oblasti automobilového priemyslu spočíva tak vo výrobnom procese ako aj v reťazi dodávateľov, na ktorých sa producent automobilov musí v plnej miere spoľahnúť [2]. Pre producenta automobilov je dôležité mať dodávateľov, ktorí vedia rýchlo a presne reagovať na jeho požiadavky, vedia sa prispôsobiť rýchlemu vývoju a sú spoľahliví. Producenti automobilov vyžadujú dodávateľov, ktorí majú svoje procesy pod kontrolou, rozumejú špecifickým požiadavkám svojich zákazníkov a zameriavajú sa na ich neustále zlepšovanie. Príspevok sa zameriava na analýzu chýb v procese návrhu, tj. vývoja nového výrobku ktorého cieľom je prezentovať také opatrenia, ktoré budú účinné a zavádzané ako jeden z prvkov neustáleho zlepšovania kvality [3]. Riziková analýza FMEA je využívaná a nasadzovaná v procese návrhu výrobku a umožňuje odstránenie možných chýb ako aj odhalenie ich možných príčin v dvoch základných fázach a to [4] [5]: dizajnová a procesná.
Článok prezentuje metodológiu aplikácie FMEA pri analýze chýb návrhu nového výrobku. V prípadovej štúdii je ukázané využitie niektorých nástrojov kvality ako Blokový diagram či Maticová analýza ako nástroje pre plánovanie realizácie FMEA a ďalej je navrhnutý spôsob realizácie FMEA.

METODIKA RIEŠENIA

V odbornej literatúre [6], [7], [8], [9] sa rozlišuje v rámci systémovej FMEA, FMEA výrobku (konštrukčná) a FMEA procesu (procesná). FMEA predstavuje tímovú analýzu možností vzniku chýb u posudzovaného návrhu, ohodnotenie rizika a návrh a realizáciu opatrení, vedúcich k zlepšeniu kvality [6]. Článok opisuje metódu, ktorá zohľadňuje uvádzané aspekty a zároveň predstavuje postup, v ktorom využíva nástroje kvality [10]. Ako prvý nástroj je použitý Blokový diagram, ktorý je grafickým vyjadrením vzťahov medzi produktom, jeho okolím a jednotlivými komponentmi. Funkciou blokového diagramu je znázornenie analyzovanej štruktúry. Kreslená hranica indikuje, kde analýza produktu končí. Počas brainstormingu sú zbierané relevantné údaje a fakty od všetkých technických oddelení resp. osôb, ktoré sú súčaťou konkrétneho projektu a zaznamenávané do diagramu. To zabezpečí jednotné chápanie produktu vrámci tímu a umožní jeho prehľadné zobrazenie vzťahy k okoliu. Blokový diagram (Obr. 1) obsahuje: názov analyzovaného výrobku / produkt; okolie produktu; opis vzťahov produktu k jeho okoliu; vstupy a výstupy; hranice zodpovedností; komponenty produktu 1. úrovne; špeciálne požiadavky / funkcie.

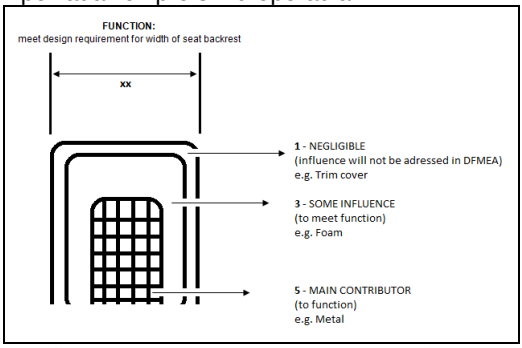


Obr. 1 Blokový diagram a informácie prechádzajúce do Maticovej analýzy (vlastné spracovanie autorky)

Blokový diagram nemá predpísanú formu. Môže byť vyhotovený voľnou rukou alebo prevedený do grafickej podoby. Je to živý dokument, ktorý sa počas celej etapy návrhu výrobku môže meniť, tj. vzťahy k okoliu resp. jednotlivé komponenty sa môžu líšiť, pridávať alebo odstraňovať a to v jednotlivých fázach vývoja v závislosti od požiadaviek zákazníka alebo meniacich sa dizajnových riešení. Blokový diagram je základom pre vytvorenie Maticovej analýzy. Jej jadro tvoria komponenty produktu uvedené v Blokový diagram a špeciálne požiadavky alebo funkcie. Zmyslom maticovej analýzy je určenie priorít a prepojenie funkcí analyzovaného produktu s jeho komponentmi. Komponenty produktu sú uvedené v prvom stĺpci zľava v matici a funkcie uvadzáné pozdĺž prvého riadku. V ľavom hornom rohu je uvedený názov analyzovaného produktu (Obr. 3). Všetky funkcie musia byť priradené k jednej zo 6 základných funkcií Maticovej analýzy: Safety & Legal (9); Main functions (9); Packaging (3); Craftsmanship & Comfort (3); Manufacturability (3); Serviceability (1). Čísla v zátvorke znamenajú váhu jednotlivých funkcií [10]. Ak boli jednotlivé funkcie produktu priradené k funkciám Maticovej analýzy, je možné pri-

stúpiť k posudzovaniu rizika. To zahŕňa ohodnotenie, analýzu a priradenie váh pre zobrazenie vplyvu každého komponentu na schopnosť poskytovať uvedenú funkciu produktu. Hodnoty váh v tomto prípade sú 1, 3, 5. Hodnota 5 znamená významný vplyv na funkciu produktu. Ak komponent zlyhá, funkcia produktu zlyháva v plnom rozsahu. Ak má komponent mierny, ale predsa dôležitý vplyv na funkciu produktu, priradí sa hodnota 3. Ak má komponent zanedbateľný alebo nepatrný vplyv na funkciu produktu, priradí sa hodnota 1 a v prípade žiadneho vplyvu ostáva pole prázdne. S poliami, ktorým boli priradeného hodnoty 1 alebo 0 sa v samotnej FMEA neuvažuje.

Príkladom pre priradenie váh komponentov produktu k jeho funkciám je Obr. 2. Znázornené je operadla automobilovej sedačky, ktoré sa skladá z kovovej konštrukcie, peny a poťahu. Vyjadruje vplyv jednotlivých komponentov na funkciu "Splnenie vzhľadových požiadaviek pre šírku operadla".



Obr. 2 Priradenie váh komponentov produktu k funkciám (vlastné spracovanie autorky)

Vyriešená maticová analýza (Tab. 1) tvorí základ pre analýzu D-FMEA. Riziková analýza D-FMEA je systematický proces pre identifikovanie potenciálnych pred ich vznikom s cieľom eliminovať alebo minimalizovať riziko s nimi spojené [4]. Dôležitou súčasťou analýzy je určenie priorít potenciálnych chýb a nastavenie nápravných opatrení tak, aby sa znížilo konečné rizikové číslo (RPN – Risk Priority Number). Súčinom závažnosti s pravdepodobnosťou výskytu (Occurence) a pravdepodob-nosťou odhalenia (Detection) vzniká hodnota RPN, ktorá je pri analýze smerodajná.

PRÍPADOVÁ ŠTUDIA

Cieľom prípadovej štúdie je na konkrétnom príklade ukázať možnosti využitia Blokového diagramu a maticovej analýzy pri plánovaní realizácie FMEA Johnson Controls Inc., s.r.o. – OZ Trencin.

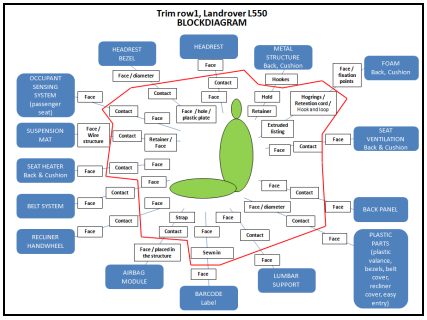
Krok č. 1: Blokový diagram začína zadefinovaním produktu, ktorého okolie a vzťahy budeme ďalej analyzovať. Je dôležité, aby sa brainstormingu zúčastnili zodpovedné osoby a zahrnuli všetky potrebné vzťahy voči okoliu produktu.

1.1 Výber produktu pre analýzu: Analyzujeme poťah pre sedačku prvej rady. Zákazníkom je výrobca terénnych a viacúčelových vozidiel Land Rover. Poťahy budú kožené, látkové a ich kombinácia, celkovo 8 variantov.

1.2 Zobrazenie okolia produktu: Počas brainstormingu členovia tímu pomenujú okolie produktu. Rozumieme tým všetky elementy, s ktorými prichádza poťah do kontaktu. Tieto sa zapíšu do blokového diagramu (modré bunky, Obr. 3).

1.3 Zobrazenie vstupov a výstupov a vzťahov: Priradia sa vstupy, výstupy a vzťahy produktu s jeho okolím. Príkladom môže byť vzťah poťahu k kovovej štruktúre sedačky (operadlo a sedák). Na poťahu sa nachádzajú úchytky (*retainer*) a na kovovej štruktúre sedačky sa nachádzajú malé háky (*hookes*). Vzťah medzi nimi je zaháknutie (*hold*). Úchytky na poťahu považujeme za vstupy a háky na štruktúre za výstupy (biele bunky, Obr. 3).

1.4 Vymedzenie hraníc zodpovedností: Hranica určuje kde analýza produktu končí. Je to dôležité pre to, aby sa jasne určilo, kam siaha zodpovednosť za produkt na strane dodávateľa a za čo je zodpovedný zákazník.



Obr. 3 Produkt, jeho okolie, vzťahy a hranice zodpovedností (vlastné spracovanie autorky)

1.5 Špeciálne funkcie produktu: Sú to všetky funkcie, ktoré konkrétny produkt konkrétneho zákazníka obsahuje okrem jeho základných funkcií. V tomto prípade je to napr. Airbagový modul z jemného materiálu, vyhrievanie sedačky, detekovanie prítomnosti pasažiera a pod.

1.6 Komponenty produktu: Všetky komponenty, z ktorých sa produkt skladá a ktoré budú prenesené aj do maticovej analýzy. Pre analyzovaný produkt uvádzame nasledovné časti: Trim cover cushion; Trim cover back.

Krok č. 2: Blokový diagram použijeme ako podklad pre spracovanie Maticovej analýzy.

2.1 Zadanie komponentov produktu a jeho funkcií: Do prvého stĺpca zľava sa zadajú komponenty produktu (pozri bod 1.6). Pozdĺž tabuľky v riadku sa zapíšu všetky funkcie produktu. Funkciami produktu chápame také, ktoré budeme v samotnej D-FMEA ďalej analyzovať. Do týchto funkcií sú zahrnuté všetky špeciálne funkcie poťahu (pozri bod 1.5), ako vyhrievanie sedadla alebo bedrová opora a jeho ďalšie funkcie.

2.2 Priradenie funkcií k základným kategóriám D-FMEA a priradenie ich váh: Jednotlivé funkcie poťahu sa priradia k základným kategóriám D-FMEA: Safety & Legal requirements; Main functions; Packaging; Craftsmanship & Comfort; Manufacturability; Serviceability. Zároveň sú funkciám priradené ich váhy: ohodnotenie 9 pre Safety & Legal a Main functions; ohodnotenie 3 pre Packa-

ging, Craftsmanship & Comfort a Manufacturability a ohodnotenie 1 pre Serviceability.

2.3 Priradenie váh pre vzťah medzi komponentom produktu a jeho funkciou: Priradené budú na základe spoločnej dohody v tíme v rozmedzí 1, 3, 5. Pričom váha 5 znamená najväčší alebo najvýznamnejší vplyv komponentu na funkciu. Váha 3 znamená mierny vplyv a váha 1 zanedbateľný vplyv. Polia, ktoré ostanú prázdne vyjadrujú, že komponent nemá na danú funkciu žiaden vplyv.

Tab. 1 Maticová analýza (vlastné spracovanie autorky v programe SCIO, Plato, 2013)

Trim row1, Landrover L550 MY15	Sit weighting	1.0 Safety & Legal [Trim row1, Landrover L550 MY15]				3.0 Manufacturability [Trim row1, Landrover L550 MY15]		2.0 Main Functions [Trim row1, Landrover L550 MY15]					4.0 Craftsmanship & Comfort [Trim row1, Landrover L550 MY15]				5.0 Packaging [Trim row1, Landrover L550 MY15]	6.0 Serviceability [Trim row1, Landrover L550 MY15]
		Safety during crash ensured	Low flammability ensured	Materials meet legal recyclability requirements	No leaching of hazardous gasses/materials	Manufacture of single parts is feasible	Part identification/traceability meets specified type requirements	Lumbar support adjustable	Seat heated	Seat ventilated (heat and cool)	Storage areas provided	Seat back recliner adjustable	Appearance design requirements met	Tactile design requirements met	Acoustical design requirements met	Design requirements for odor behavior met	Package interface requirements met	Parts are serviceable
Function weighting:		90	90	90	18	30	24	9	18	30	15	15	30	30	6	18	18	2
Function priority:		9	9	9	9	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	1
Trim cover cushion 5dr row1,	244	5	5	5	1	5	3		3	5			5	5	1	3	3	1
Trim cover back 5dr row1,	289	5	5	5	1	5	5	3	3	5	5	5	5	5	1	3	3	1

2.4 Určenie priorít: Na základe vypracovanej Maticovej analýzy vieme rozhodnúť, ktorý komponent resp. ktorú funkciu poťahu chceme analyzovať v D-FMEA prioritne. Pokiaľ si vyberáme komponent, najvyššiu váhu má Trim cover back row1 (289). Pokiaľ sa rozhodneme analyzovať prioritne funckiu, najvyššie váhy (90) nachádzame v kategórii Safety & Legal.

REALIZÁCIA D-FMEA

Daná D-FMEA bude realizovaná ako klasická FMEA s navrhnutými opatreniami a zodpovednosťami, ~~ktoré sú vyznačené v Tab. 2~~, ktorá má podobu klasického formulára používaného pri realizácii metódy FMEA. Pri analýze je ohodnotená závažnosť, výskyt a odhalenie pre konkrétnu potenciálnu chybu. Ak sa vyskytne neprijateľné riziko je potrebné zaviesť zmenu resp. nápravné opatrenie. Nápravné opatrenie môže byť prevenčného (napr. číselné kalkulácie) alebo detekčného charakteru (napr. testy v etape vývoja). Na základe pozitívnych výsledkov je možné znížiť rizikové číslo (RPN), pričom hodnota závažnosti sa nikdy nemení. Podmienky pre zavedenie nápravného opatrenia sú nasledovné: RPN > 100; Severity > 7; Occurrence > 5; Detection > 5.

ZHRNUTIE POZNATKOV

FMEA je pokročilý nástroj, ktorý môžeme definovať ako jednoduchý a intuitívny, poskytujúci pridanú hodnotu v procese riadenia rizík. Prezentuje koncept jednoduchého ohodnotenia rizika na základe pravdepodobností a následkov, pridaním atribútov výskytu a odhalenia rizikovej udalosti. Z hľadísk a aspektov, ktoré boli ozrejmené aj v danom príklade možno nástroje Blokový diagram a Maticovú analýzu považovať za kľúčový faktor pre zvládnutie a rozvoj navrhovanej metodiky FMEA, ktorá má prispieť k skvalitneniu procesu vzniku výrobku v automobilovom priemysle. Štúdia na konkrétnom príklade ukazuje využitie, zavedenie a prínosy navrhovanej metodiky FMEA.

POĎAKOVANIE
Týmto sa chcem poďakovať mojej školiteľke prof. Ing. Kristíne Zgodavovej, PhD. Článok je riešený v rámci projektu KEGA 009TnUAD-4/2011 Kreatívne laboratórne vyučovanie na technických fakultách „CRELABTE“ podporovaného MŠSR.

LITERATÚRA
[1] ZGODAVOVÁ, K. (1999): FMEA procesov riadenia kvality. *Kvalita Inovácia Prosperita*, III, 1999, č. 1-2, s. 87-93.
[2] ZGODAVOVÁ, K., MAJERÍK. M. (2009): Mechatronic product proportionality and inter-changeability management: of mechanical components, Annals of DAAAM & Proceedings; Jan 2009, p. 1933.
[3] LENGYEL, L., ZGODAVOVA, K. & BOBER, P. (2012): Modeling and Simulation of Relocation of a Production in SIMPRO-Q Web Based Educational Environment. *International Journal of Advanced Corporate Learning (iJAC), 5*(1), 26-31.
[4] SEGISMUNDO, A., PAULO A. CAUCHICK MIGUEL (2008): Risk management in e development of new products: A review and classification of the literature, *Product: Management & Development,* Vol. 6 nº 1 June 2008.
[5] CARBONE, T. A., TIPPETT, D. D. (2004): Project risk management using the project risk FMEA, *Engineering Management Journal*, 2004, Volume 16, Number 4, Pages 28-35.
[6] VDA 4.2 *Zabezpečování jakosti před sériovou výrobou*, Systémová FMEA, CSJ, 1998, pp. 53.
[7] PIRA, R. (2002): Niektoré poznatky z aplikácie metódy FMEA v automobilovej výrobe, Online: http://katedry.fmmi.vsb.cz/639/qmag/mj29-cz.htm, Prístup: 24.4.2012.
[8] PLURA, J. (1998): Plánování jakosti výrobku a procesu metodou FMEA – Vývoj a soucasnost, (In Czech), *Proceedings of the International Conference Quality´98*, DTO Ostrava, Czech republic.
[9] ZGODAVOVÁ, K., LINCZÉNYI, A., NOVÁKOVÁ, R. SLIMÁK, I. (2002): *Profesionál kvality*, Nástroj 19 FMEA. TU Košice..
[10] NARAYANAGOUNDER; S., GURUSAMI, K. 2009): A new approach for prioritization of failure modes in design FMEA using Anova, *Worl Academy of Science, Engineering and Technology* , 2009, Volume 49, Pages 524 – 531..

MOŽNOSTI RECYKLÁCIE CÍNU Z ODPADOV

WASTE TIN RECYCLING POSSIBILITIES

Ivana Kobialková

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

ABSTRACT
The main aim of this paper is characteristic and possible recycling ways of tin wastes. The amount of tin produced from primary raw materials does not cover the demand for the commodity. Therefore, from the given reasons, such technologies that would effectively replace zinc production from primary raw materials are used. In particular, tin production from secondary raw materials containing tin is the most used technology. Mainly industrial solid wastes are considered due to a high content of tin as valuable secondary raw materials.

ÚVOD

V súčasnosti cín zastáva nezastupiteľnú úlohu v niektorých odvetviach priemyslu (elektrotechnický, atď.). So stúpajúcim dopytom sa znižuje množstvo doterajších primárnych zásob cínu, čo sa aj odzrkadľuje vo zvyšujúcej sa cene. Z uvedených dôvodov je nutné hľadať nové možnosti výroby cínu. Jednou z týchto možností je jeho opätovné získanie z druhotných zdrojov, čiže recyklácia.

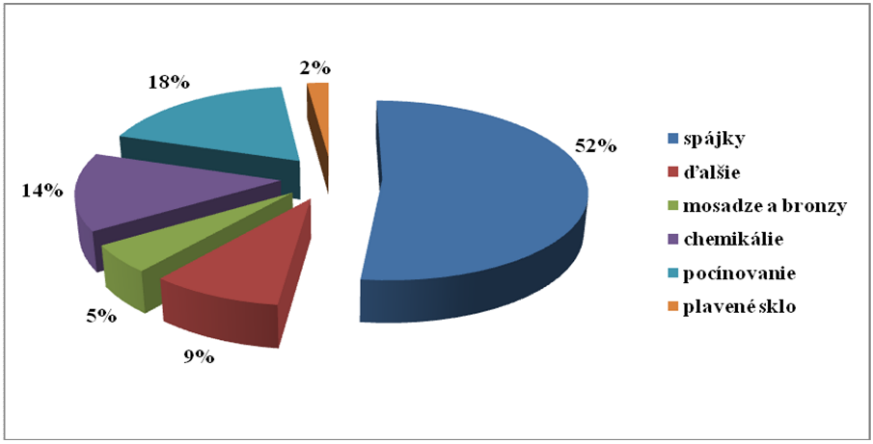
CHARAKTERISTIKA CÍNU

Cín patrí k najstarším známym kovom, ktorý sa používal už prvých dobách ľudskej kultúry. V prírode sa vyskytuje v dvoch modifikáciách. Kovový biely cín je strieborne lesklý. Za nízkych teplôt (-37°C) a vyšších teplôt (161°C) sa mení na šedú modifikáciu cínu α, ktorá má nižšiu mernú hmotnosť. Táto premena sa nazýva „cínový mor“. Teplota tavenia cínu je 232°C a teplota varu je 2270°C. Cín sa v zlúčeninách vyskytuje v mocenstve: Sn^{+2} a Sn^{+4}. Obsah cínu v primárnych surovinách sa pohybuje do 1% [1].

Pri normálnych atmosférických podmienkach je cín značne odolný voči korózii a zároveň je zdravotne neškodný. Odoláva nielen vode a atmosfére, ale aj slabým organickým kyselinám, obsiahnutým v potravinách. Vďaka tejto výbornej vlastnosti sa používa v potravinárskom priemysle ako obalový materiál. Jeho odolnosť klesá v prostredí silnej kyseliny alebo zásady. Dobre sa rozpúšťa predovšetkým v kyseline chlorovodíkovej za prítomnosti i malých množstiev oxidačných činidiel (HNO_3, H_2O_2, atď.). V silne alkalických roztokoch sa kovový cín pomerne rýchlo rozpúšťa za vzniku číničitanového aniónu $[SnO_3]^{2-}$ [2].

Nakoľko sa cín vyznačuje výbornými vlastnosťami napr.: odolnosť voči korózií, patrí v súčasnosti medzi často používaný kov. V minulosti sa používal na výrobu nádob no dnes je jeho použitie oveľa obšírnejšie. Využíva sa pri výrobe bronzov, potravinárskych plechov, staniolu a spájok. Jeho deficitnosť spôsobuje, že cín sa používa stále menej a do popredia sa dostávajú snahy o jeho nahradenie iným materiálom. Sú však oblasti, v ktorých sa cín nedá nahradiť. Jednou z takýchto oblastí je aj elektrotechnický priemysel (52% z celkovej spotreby Sn), kde nachádza vo forme cínovo-olovnatej alebo bezolovnatej spájky. Z dôvodu dobrej spájkovateľnosti, nižšej teploty tavenia spájky a uspokojivých mechanických vlastností sa na spájkovanie používajú bezolovnaté spájky. Dobrá odolnosť cínu voči korózii spôsobuje, že cín je používaný na povrchovú úpravu kovov, tzv. pocínovanie (18% z celkovej spotreby Sn). Na Obr.1 je znázornené priemyselné využitie cínu. Po ukončení

životnosti produktov s obsahom cínu sa stávajú nevyužiteľnými, teda odpadmi. V dôsledku vysokého obsahu cínu sú odpady považované za cenné druhotné suroviny.



Obr. 1 Priemyselné využitie cínu [3]

SPÔSOBY SPRACOVANIA ODPADOV S OBSAHOM CÍNU

Keďže svetové zásoby cínu sú obmedzené len na niekoľko rokov (približne 20 rokov), preto sa v súčasnosti do popredia dostávajú recyklačné technológie s cieľom získať cín z druhotných surovín [4]. V praxi, ale aj v oblasti výskumu sú v súčasnosti hydrometalurgické postupy spracovania druhotných surovín s obsahom Sn najvyužívanejšími metódami.

Oráč a kol. [5] sa zaoberali lúhovaním medi a cínu z DPS (dosky plošných spojov) pomocou HCl. Samotnému lúhovaniu predchádzali úpravnícke kroky, a to drvenie na kladivovom drviči, kvartovanie pre získanie reprezentatívnej vzorky. Z výsledkov po lúhovaní vyplýva, že zvyšovanie teploty a koncentrácie kyseliny pozitívne vplýva na lúhovanie Sn. Najvyššie výťažnosti boli dosiahnuté pri 2M HCl a teplote 80°C.

Mikloš, V., Fröhlich, L., [6] sa v práci zaoberali tlakovým lúhovaním Sn – Pb spájky v roztoku NaOH s cieľom selektívneho rozpúšťania Sn spájky. Týmto spôsobom sa autori snažili predísť mechanickej predúprave. Experiment pozostával z lúhovania 2g zliatiny v 0,5M NaOH pri teplotách do 150°C, tlaku 0,5MPa po dobu 30 a 60 minút. Následne bol experiment vykonávaný aj na reálnej vzorke pri podmienkach 110°C, 150°C a 200°C a tlakoch kyslíka 0,1MPa, 0,5MPa a 1MPa.

Rabah a kol. [7] v práci lúhovali DPS s obsahom Cu, Sn a Pb pomocou 2M HNO_3 a pri teplotách 20°C, 50°C, 75°C a 100°C po dobu 60 minút. Z výsledkov vyplýva, že so zvyšovaním teploty sa zvyšovala aj výťažnosť kovov do roztoku. Absolútne vylúhovanie Cu a Sn sa dosiahlo pri teplote 100°C. V práci sa zaoberali aj lúhovaním tuhého zvyšku po predchádzajúcom tepelnom spracovaní v H_2SO_4 a HNO_3. Výťažnosť Cu a Sn pri 100°C v kyseline sírovej bola 100% po 60 minútach lúhovania. Výťažnosť olova v tomto prípade bola len 10%. Lúhovaním tuhého zvyšku

v HNO_3 dosiahli úplné vylúhovanie Cu po 40 minútach, Sn po 50 minútach a Pb po 60 minútach.

Mecucci a Scott [8] v práci lúhovali podrvené DPS v HNO_3 o koncentráciách 1M – 6M a teplotách 23°C – 80°C. Hmotnosť navážky činila 100g a objem roztoku bol 300ml. Olovo prechádzalo do roztoku pri všetkých koncentráciách po 360 minútach lúhovania. Meď prechádzala do roztoku iba pri koncentrácii 6M HNO_3. Najvyššia výťažnosť Sn bola dosiahnutá pri lúhovaní v 2M HNO_3, a to 70%. Autori opisujú proces drvenia a mletia ako nutné z dôvodu lepšieho prístupu lúhovacieho činidla k želaným kovom.

Castro a Martins [9] v práci opisujú získavanie Cu a Sn z DPS pomocou lúhovania v rôznych lúhovacích činidlách a následnej precipitácie pomocou NaOH. DPS boli prvotne podrvené, následne lúhované v roztokoch 2,18N H_2SO_4, 2,18 N H_2SO_4 + 3N HCl, 3N HCl + 1N HNO_3 a 3N HCl pri teplote 60°C, pomere K:P = 10 po dobu 120 minút. Najvyššie výťažnosti boli dosiahnuté pri zmesi kyselín 3N HCl + 1N HNO_3, a to 98% Sn a 93% Cu. Z roztoku sa následne tieto kovy precipitovali pomocou NaOH pri pH=3,3. Podarilo sa získať len 4,3% Sn a 1,3%Cu.

Kogan a kol. [10] lúhovali DPS v roztoku HCl, ktorý obsahoval 180g/l HCl a 250g/l $MgCl_2$ po dobu 3 hodín pri teplote 80 – 95°C. Výťažnosť Sn bola 94%.

Na základe uvedeného literárneho prehľadu možno dedukovať, že proces kyslého lúhovania (HCl + oxidačné činidlo) by sa dal využiť aj v procese prevodu cínu do roztoku aj z iných druhotných surovín s obsahom cínu, napr. konvertorové úlety zo sekundárnej pyrometalurgickej výroby medi (do 30% Sn), kaly z elektrolytického pocínovania oceľových výrobkov (do 60%). Kvôli vysokému obsahu cínu sú uvedené odpady považované za cenné druhotné suroviny. Cieľom práce bude študovať hydrometalurgický proces získavania cínu z daných odpadov.

ZÁVER

Cín zohráva nezastupiteľnú úlohu v niektorých odvetviach priemyslu. Keďže jeho zásoby primárnych zdrojov sú obmedzené je potrebné hľadať nové spôsoby jeho získavania. Recyklácia druhotných surovín s obsahom cínu je jednou z možných alternatív jeho produkcie. Hydrometalurgické postupy spracovania sekundárnych zdrojov cínu patria medzi najvyužívanejšie. V laboratórnych postupoch v procese lúhovania s cieľom prevodu cínu do roztoku sú najvyužívanejšími činidlami HCl, HNO_3.

LITERATÚRA

[1] Charakteristika cínu [online]. [cit. 2012–09-12]. Dostupné na internete: < http://people.ksp.sk/yoyo/prvky/prvok050.htm>
[2] Kuffa, T.: Hutníctvo ťažkých neželezných kovov, VŠT Košice, 1979, s. 512, 85-616-85
[3] Spotreba cínu [online]. [cit. 2012–12-8]. Dostupné na internete: <www.itri.co.uk>
[4] Zásoby kovov [online]. [cit. 2013-03-8]. Dostupné na internete: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2013/mcs2013.pdf>

[5] Oráč, D., Hoang Trung, Z., Hydrometalurgické spracovanie dosiek plošných spojov z vyradených osobných počítačov [online]. [cit. 2012-10-11]. Dostupné na internete: <http://www.censo.sk/download.htm>

[6] Mikloš, V., Fröhlich, L., Cín z amortizačného odpadu, Acta Metallurgica Slovaca, 6, 2000, s. 63 – 73

[7] Rabah, M., Mosa, M., Aly, G.: Recovery of Metals Values from Useless Printed Circuit Boards, Eurasian Chejrech Journal 9, 2007, s. 129 – 137.

[8] Mecucci, A., Scott, K.: Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 77, 2002, s. 449 – 457

[9] Castro, L. A., Martins, A. H.: Recovery of tin and copper by recycling of printed circuit boards from obsolete computers, Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 26, No. 04, s. 649 – 657, October - December, 2009.

[10] Kogan, V.: Process for the recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical technique, International Patent, WO/2006/013568 (C22B 11/00), W.I. P. Organization, 2006.

HODNOTENIE DODÁVATEĽOV POMOCOU ROZHODOVACEJ MATICE V ORGANIZÁCII: PRÍPADOVÁ ŠTÚDIA

EVALUATION OF SUPPLIERS USING A DECISION-MAKING MATRIX IN THE ORGANIZATION: CASE STUDY

Mária Maďoranová
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra integrovaného manažérstva

ABSTRACT
This article is a case study, which consists in the application of decision matrix to evaluate suppliers in non-manufacturing organization. The method of assessment was levied in respect of specific skills and requirements of the organization. This is the older version of the decision-making matrix, which does not take into account for example important criteria - price. Although this method is suitable for use in small organizations that do not have the necessary resources (time, staff) later in order to undergo more critical suppliers and detailed assessment.

ÚVOD

Hodnotenie dodávateľov je nevyhnutným procesom v každej organizácii. O samotnej dôležitosti tohto hodnotenia pojednáva aj norma ISO 9001:2008 v časti 7.4.1 Proces nakupovania, nasledovne: *„Organizácia musí hodnotiť a vyberať dodávateľov na základe ich schopností dodať produkt, podľa požiadaviek organizácie. Musia sa definovať kritéria výberu, hodnotenia a prehodnotenia. Záznamy z výsledkov hodnotení a akýchkoľvek nevyhnutných činností vyvolaných hodnotením sa musia udržiavať.“* 0 Riadenie a využívanie vonkajších vzťahov sa stáva novým zdrojom obchodného úspechu 0.

PRÍPADOVÁ ŠTUDIA

Charakteristika organizácie

HSW Signall je popredným dodávateľom materiálov a technológií pre výrobu reklamy v Českej a Slovenskej republike. Sídlom organizácie je Praha na Slovensku ju zastupujú dve pobočky a to konkrétne v Bratislave a Košiciach. Charakteristickou črtou je silné odborné a technické zázemie, ktoré organizácii vybudovalo veľmi dobré renomé hlavne pri dodávkach technológií. Ku všetkým dodávaným zariadeniam je poskytovaná technická podpora a profesionálny servis. HSW Signall zastupuje na českom a slovenskom trhu značky Neschen, Mutoh, Durst, HP Design Jet a HP Scitex, Mactac, Poli-Tape, Multi-fix, Forex, KAPA, Dibond, Interlicoat, Verseidag, Onyx a ďalšie. Ústredným mottom organizácie je Profesionalita – Odbornosť – Spoľahlivosť. Dlhodobou víziou je orientácia na kvalitu a zákaznícky komfort. Spoločnosť HSW Signall je aktívnym členom Združení dodavatelu prosignmaking CRpro . Aplikácia hodnotenia dodávateľov bola vykonávaná na pobočke v Košiciach 0.

Problém

Organizácia HSW Signall dodáva technológie a materiály množstvu reklamných agentúr. Aj napriek tomu v organizácii neexistovalo žiadne hodnotenie, alebo sledovanie dodávateľov. Na základe problémov so včasnosťou a kvalitou dodávky dochádzalo k stratám zákazníkov, meškaniu objednávok a podobných problémov.

Riadenie dodávateľských vzťahov (teda ich hodnotenie) je zamerané na rôzne oblasti ako riadenie kvality, vývoj produktov či znižovanie nákladov 0. Pre hodnotenie bolo vybraných 6 dodávateľov a to konkrétne MACtac, Neschen, HP, Poli Tape, Alcan a Yellotoons.

Riešenie

Pre hodnotenie dodávateľov bola vybraná metóda rozhodovacej matice, ktorá predstavuje dvojosovú grafickú formu, pričom každá os je nositeľom jedného kritéria spoľahlivosti dodávateľov.

1) **Výpočet kritérií:** Hodnotenie je založené na dvoch kritériách:
   - kritérium kvality dodávok Q,
   - kritérium včasnosti dodávok T.

Kritéria sa vypočítavajú podľa 0 pomocou vzťahov (1) a (2)0:

Q = počet prijatých zhodných kusov v dodávke/celkový počet kusov v dodávke (1)

T = počet kusov dodaných načas/celkový počet kusov v dodávke (2)

Pre matice sú potrebné tri údaje a to: objem dodávky, počet zhodných kusov a počet načas dodaných kusov v jednotlivej dodávke. Na základe dát boli kritéria vyčíslené nasledovne:

Tab. 1 Výpočet kritérií Q a T

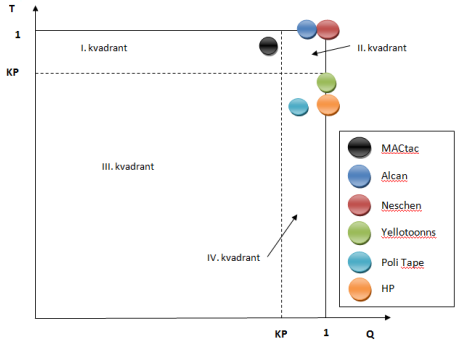
Dodávateľ	Objednané množstvo	Dodané	Nedodané	Zhodné	Nezhodné	Q	T
MACtac	16	15	1	12	3	0,80	0,94
Neschen	14	14	0	14	0	1,00	1,00
HP	4	3	1	3	0	1,00	0,75
Poli Tape	27	20	7	18	2	0,90	0,74
Alcan	155	155	3	146	9	0,94	1,00
Yellotoons	81	68	13	68	0	1,00	0,84

2) **Zostavenie rozhodovacej matice**

Z predchádzajúcej tabuľky bola zostavená matica. Pre zostavenie je potrebné určiť parameter KP, ktorý predstavuje prijateľnú úroveň kvality v literatúre sa tiež vyskytuje ako AQL0. Tento parameter si určila organizácia sama a to na hodnotu 0,85. Pre prísnejšie hodnotenie dodávateľov je možné týmto parametrom pohnúť smerom nadol, čím sa sprísni kritérium prijateľnosti a tým celkové umiestnenie dodávateľov v matici. Práve toto kritérium rozdeľuje maticu na 4 kvadranty. Priesečníkom kritérií Q a T sa dodávateľ ocitne v jednom z týchto kvadrantov.

Význam jednotlivých kvadrantov **Chyba! Nenašiel sa žiaden zdroj odkazov.**:

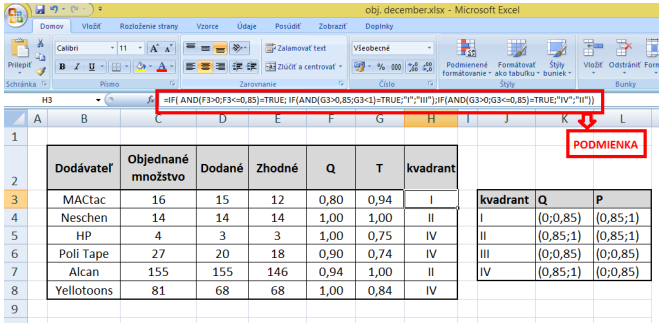
- Kvadrant I – dodávateľ spoľahlivý z hľadiska včasnosti,
- Kvadrant II – dodávateľ spoľahlivý aj hľadiska včasnosti aj z hľadiska kvality dodávky,
- Kvadrant III – dodávateľ nevyhovujúci čo sa týka kvality ani včasnosti,
- Kvadrant IV – dodávateľ spoľahlivý v kvalite dodávaných produktov.



Obr. 1 Zaradenie dodávateľov v kvadrantoch 0

3) Softvérová podpora

Pre organizáciu bola navrhnutá a otestovaná softvérová pomôcka v programe Microsoft Excel. Vďaka tejto pomôcke (nástroju) možno vykonávať hodnotenie dodávateľov a vizualizovať rozhodovanie rýchlejšie a spoľahlivejšie, znížia sa aj mesačné, týždenné a denné časové straty. V tabuľke sú preddefinované vzorce, ktoré automaticky vypočítajú hodnoty kritérií a tak isto je tam preddefinovaná podmienka, ktorá automaticky určí kvadrant v ktorom sa daný dodávateľ ocitol. Pre aplikáciu takejto softvérovej podpory už nie je nutné vypracovávať graf, aby sme zistili v ktorom kvadrante sa dodávateľ nachádza, nakoľko výsledok je automaticky vypočítaný.



Dodávateľ	Objednané množstvo	Dodané	Zhodné	Q	T	kvadrant
MACtac	16	15	12	0,80	0,94	I
Neschen	14	14	14	1,00	1,00	II
HP	4	3	3	1,00	0,75	IV
Poli Tape	27	20	18	0,90	0,74	IV
Alcan	155	155	146	0,94	1,00	II
Yellotoons	81	68	68	1,00	0,84	IV

kvadrant	Q	P
I	(0;0,85)	(0,85;1)
II	(0,85;1)	(0,85;1)
III	(0;0,85)	(0;0,85)
IV	(0,85;1)	(0;0,85)

Obr. 2 Hodnotenie dodávateľov v programe Excel 0

Podmienka je preddefinovaná pre kritérium prijateľnosti 0,85, v prípade zníženia tohto kritéria na hodnotu napr. 0,5 sa toto hodnotenie stáva kritickejším. To znamená, že pre zvyšovanie náročnosti tohto hodnotenia je postačujúce pozmeniť podmienku v programe.

NAVRHOVANÉ OPATRENIA

Z dosiahnutých výsledkov možno uskutočniť nasledujúce opatrenia: (i) u dodávateľa MACtac je potrebné klásť dôraz na kvalitu produktov, pre tento prípad je vhodné zamerať sa na výstupnú kontrolu u dodávateľa a zároveň upriamiť pozornosť na dôraznejšiu vstupnú kontrolu; (ii) u dodávateľov Poli Tape, HP, Yellotoons je po-

trebné klásť dôraz na včasnosť dodávok, keďže tu majú medzery. V tomto prípade je zrejmé, že dodávky JIT nie sú vhodné. Pre zamedzenie vzniku nepríjemnosti spôsobených neskoro dodanými dodávkami by bolo vhodné objednávať viac produktov na sklad, alebo objednávanie vo väčšom časovom intervale; (iii) dodávateľa Alcan možno pobádať k lepšej kvalite dodávok, a dodávateľa Neschen je potrebné viesť k tomu, aby si zachoval štandard vynikajúcej dodávky a kvality.

ZÁVER

Prípadová štúdia bola zameraná na aplikáciu vhodnej metodiky hodnotenia dodávateľov pre organizáciu s malý počtom zamestnancov. Metóda bola navrhnutá tak, aby nebola časovo náročná a aby poskytovala rámec na zvyšovanie kritérií, čo umožňuje pohyblivý koeficient KP. Vytvorením šablóny v programe Microsoft Excel sa táto metóda stáva aplikovateľnou na dennej báze, nakoľko údaje je možné vpisovať dennodenne bez toho aby boli dáta hneď aj vyhodnocované, a organizácia si môže určiť v akom časovom intervale bude vyhodnocovať „pozíciu“ dodávateľov. Samostatnou aplikáciou hodnotenia dodávateľov získala organizácia hodnotenie dodávateľov na základe kritérií a prostredníctvom výsledkov vie na daných dodávateľov vplývať. Okrem toho, organizácia môže vyhodnocovať aké výsledky daný dodávateľ dosahuje v určenom časovom horizonte a následne sa rozhodnúť či s ním ukončí spoluprácu alebo bude pokračovať naďalej. Pre zvyšovanie kvality dodávateľov je možné túto rozhodovaciu maticu rozšíriť o ďalšie kritéria. A takto vytvoriť multikriteriálnu rozhodovaciu maticu.

POĎAKOVANIE

Týmto sa chcem poďakovať mojej školiteľke prof. Ing. Kristíne Zgodavovej, PhD. Článok je riešený v rámci projektu KEGA 009TnUAD-4/2011 Kreatívne laboratórne vyučovanie na technických fakultách „CRELABTE“ podporovaného MŠSR.

LITERATÚRA

[1] STN EN ISO 9001:2008: Systémy manažérstva kvality – Požiadavky
[2] HALLIKAS, J.; PUUMALAINEN, K.; VESTERINEN, T.; VIROLAINEN, V. M.: Risk-based classification of supplier relationships, *Journal of Purchasing & Supply Management*, 2005
[3] HSW SIGNALL: *Katalóg materiálov pre veľkoformatovú tlač a signmaing,* 2011
[4] NENADÁL, J.: *Management partnerství a dodávateli – Nové perspektívy firemního nakupováni*, Management Press 2006, ISBN 80-7261152-6
[5] ZGODAVOVÁ, K., LINCZÉNYI, A., NOVÁKOVÁ, R., SLIMÁK, I. (2002): *Profesionál kvality*, Technická univerzita v Košiciach, Košice, 4-316.
[6] MAĎORANOVÁ, M.: Návrh a aplikácia hodnotenia dodávateľov v nevýrobnej organizácii, *Diplomová práca*. Košice: TU SJF, 2012.
[7] SRINIVAS, T.; NARASIMHAN, R.; WENMING, CH.: Manufacturer cooperation in supplier development under risk, *European Journal of Operational Research*, 2010.

POUŽITIE PRVKOV VZÁCNYCH ZEMÍN A MOŽNOSTI ICH RECYKLÁCIE

THE APPLICATION OF RARE EARTH ELEMENTS AND POSSIBILITY OF THEIR RECYCLING

Marek Palenčár, Andrea Miškufová
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov

ABSTRACT
This work involves the review and description of rare earth elements (REE) application spheres and shows the current status and possibilities in recycling of waste containing REE. Moreover, the possible approach in theoretical and experimental study of REE wastes treatment are given in this paper.

ÚVOD

Prvky vzácnych zemín (PVZ; v angl.: Rare earth elements- REE), tvorí skupina 14 prírodných prvkov s atómovými číslami od 57 (lantán) po 71 (lutécium) a jeden syntetický prvok - prométium. Na základe podobných vlastností sa k prvkom vzácných zemín radí aj ytrium. Prvky vzácných zemín sa delia na prvky céru a ytria. Do skupiny céru patria prvky: lantán- La, cér- Ce, prazeodým- Pr, neodým- Nd, prométium- Pm, samárium- Sm, európium- Eu a do skupiny ytria patria ytrium - Y, gadolínium - Gd, terbium - Tb, dysprózium - Dy, holmium - Ho, erbium - Er, túlium - Tm, yterbium - Yb, lutécium – Lu [1].

Usudzujúc podľa názvu, však ich výskyt na Zemi nie je nijak zriedkavý. Najčastejšie sa vyskytujúci cér, je celkove 26. prvkom v poradí elementárneho zloženia zemskej kôry a aj najmenej bežné lutécium vykazuje 200 krát vyšší obsah než zlato. Veľmi vzácne sú ale ekonomicky využiteľné ložiská vzácnych zemín. V prírode sa lantanoidy vyskytujú iba vo forme zlúčenín v zmesových mineráloch, ktoré obsahujú prakticky všetky prvky tejto skupiny a takmer vždy prvky ytrium, alebo rádioaktívne thórium. Svetová ťažba lantanoidov v posledných rokoch neustále stúpa (130 000 ton v roku 2011) a svetové vyťažiteľné zásoby sú americkou vládnou agentúrou odhadované na min. 110 mil. ton zmesových oxidov vzácnych zemín. Z týchto údajov je možné usúdiť, že niektoré prvky vzácnych zemín sa za niekoľko rokov stanú deficitnými [2].

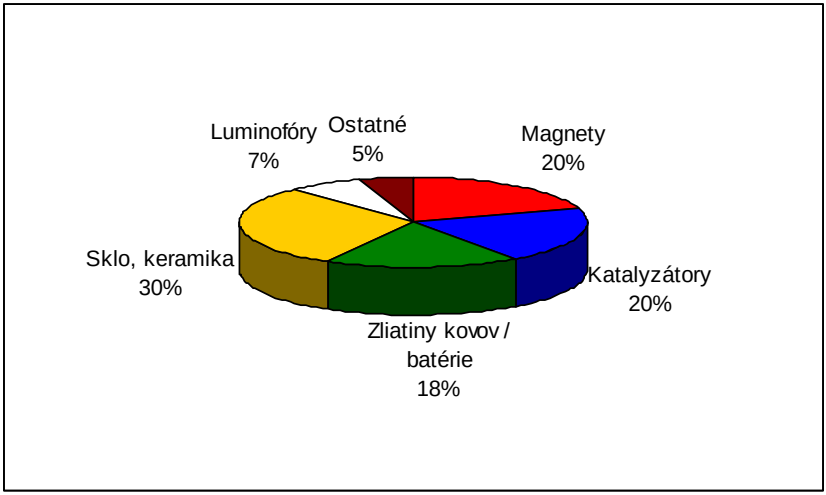
Cieľom príspevku je okrem zmapovania hlavných sfér použitia PVZ v priemysle a ich charakteristiky aj analýza súčasného stavu výskumných aktivít v oblasti spracovania a recyklácie vybraných odpadov s obsahom PVZ. Okrem toho je zámerom navrhnúť ďalšie možné smerovanie práce v rovine teoretického a experimentálneho štúdia.

POUŽITIE PRVKOV VZÁCNYCH ZEMÍN

Podľa prieskumu (Obr. 1) sa najviac prvkov vzácnych zemín používa na výrobu skla a keramiky (30 %). Približne 20 % v celosvetovom meradle sa používa na výrobu katalyzátorov, ďalších 20 % predstavujú magnety. 18 %- ným podielom

sú zastúpené zliatiny kovov a batérie, 7 % luminofóry a 5 % tvoria ostatné produkty [3].

Z pohľadu získavania prvkov vzácnych zemín z druhotných surovín sú zatiaľ publikované najmä práce v oblasti luminofórov, magnetov a NiMH batérií.



Obr. 1 Použitie prvkov vzácnych zemín [3]

CHARAKTERISTIKA A SÚČASNÝ STAV V SPRACOVANÍ VYBRANÝCH ODPADOV S OBSAHOM PVZ

Luminofóry

Šetrenie energiou pre svetelné zdroje a zobrazovacie technológie si vyžaduje použitie kompaktných žiariviek, LCD, LED displejov. Tieto zariadenia sa nezaobídu bez použitia prvkov vzácnych zemín obsiahnutých v luminofóre, ktoré poskytujú vysokú energetickú účinnosť a vysokú kvalitu farieb. Luminofóry sú látky, ktoré majú schopnosť pohlcovať žiarenie určitých vlnových dĺžok a v dôsledku toho sa stať zdrojom viditeľného žiarenia. Odhaduje sa, že okolo 84 % luminofórov sa celosvetovo používa pre osvetlenie, 12 % pre LCD displeje, 4 % pre plazmové displeje [3].

CRT obrazovky (Cathode Ray Tube) sa používajú v klasických televízoroch a v starších typoch monitorov osobných počítačov. Obsahujú toxický fluorescenčný prach (sulfid kademnatý). Typické zloženie obrazovkového luminoforneho prachu z CRT monitoru je okolo 35 % Zn, 11% Y, 1% Eu, 21 % S, hliník, grafit a stopy ďalších látok [4]. Je možné z neho získavať prvky vzácnych zemín ako ytrium a európium.

V súčasnosti existuje niekoľko metód získavania prvkov vzácnych zemín z luminofórov.

Kizlink a kol. po lúhovaní luminofóru zriedenou HCl a vyzrážaním látok roztokom kyeliny oxalovej, získali zrazeniny oxalátov európia a ytria s výťažnosťou približne 93 % [5].

Toma a kol. skúmali dva procesy: prvý proces pozostával z praženia - kysléh o lúhovanie v HCl - zrážania oxalátmi a druhý proces bol založený na priamom kyslom lúhovaní a následnej precipitácii oxalátmi. Výsledky ukázali, že lúhovanie po pražení prebehlo rýchlejšie ako priame lúhovanie. Získali sa oxidy prvkov vzácnych zemín s čistotou vyššou ako 99 % [6].

Ďalej sa luminofór využíva aj vo svetelných zariadeniach, kde obsahuje v priemere: 31,9 % Y, 11,8 % La, 2,2 % Eu, 7,4 % P, 6,4 % Sr. Výskumné práce sa zameriavali predovšetkým na získavanie ytria a európia.

Mahmoud A. a kol. získavali európium a ytrium z použitých fluorescenčných lámp, pričom využili lúhovanie luminofórového prachu v autokláve v zmesi kyseliny sírovej a dusičnej, čím dosiahli 96,4 % výťažnosť ytria a 92,8 % výťažnosť európia. Extrakcia európia a ytria z tiokyanátových roztokov dosiahla jeho maximum pri 80 °C. Použitím N-tributylfofátu v 1 M kyseline dusičnej pri teplote 125 °C dosiahla vzájomná separácia ytria a európia účinnosť až 99 %. Na získanie ytria a európia z oxidov sa použila tepelná redukcia plynným vodíkom [6].

Magnety

NdFeB (Neodým-železo-bór) magnety sú v súčasnej dobe najsilnejšími trvalými magnetami. K ich prednostiam patria nižšie zaobstarávacie náklady, ktoré sú než náklady na SmCo magnety. V súčasnosti sú široko využívane v impulzných motorčekoch, vretenových motoroch, magnetrónoch, reproduktoroch a senzoroch. Obsahujú približne 28 % Nd, 68 % Fe, 1 % B, 1 % Dy, 1 % Ni [6]. Permanetné neodýmové magnety nachádzajú uplatnenie aj v generátoroch veterných turbín. Hmotnosť jedného magnetu v závislosti od veľkosti a typu turbíny v generátore môže dosiahnuť až 2 tony. Veľké neodýmové magnety v generátoroch veterných turbín obsahujú približne 30 % prvkov vzácnych zemín. Spracovanie neodýmových magnetov sa v súčasnosti realizuje buď hydrometurgickými pyrometalurgickými postupmi alebo kombináciou týchto postupov, pričom je možné získať až 99 % neodýmu, vo forme zlúčenín, alebo ako Mg-Nd zliatinu v prípade, že sa použije ako extraktant horčík [7].

NiMH batérie

Zaujímavé množstvo prvkov vzácnych zemín obsahujú aj NiMH batérie, resp. ich elektródy. Zliatina typu AB5 je najviac používaným typom zápornej elektródy v NiMH batériách. Zliatina obsahuje zmesný kov, ktorý pozostáva z lantanoidov. NiMH (AB5) batérie obsahujú 8-10 % zmesného kovu a ich zloženie korešponduje so zložením prírodnej rudy. Sú zložené z 50-55 % Ce, 18-28 % La, 12-18 % Nd, 4- 6 % Pr a iných REE v malých množstvách rovnako aj z kovových prímesí. V AB2 zliatinách „A“ predstavuje hydrid tvoriaci prvok (napr. titán, zirkón) a „B“ iné kovy ako Ni, Co, V, Mn, Al, Cr alebo Fe. Celkový obsah Zr, Ti, Nd a Pr je 13-14 %.

Mansur a kol. spracovávali tieto batérie hydrometalurgickým spôsobom. Lúhovaním elektródového prášku a následným zrážaním NaOH získali kovy vzácnych zemín (La, Nd, Pr) [8].

Bertoul a kol. skúmali hydrometalurgické získavanie prvkov vzácnych zemín a zároveň čistili lúhovací roztok selektívnym zrážaním. Po zrážaní pri pH 1,2 sa získalo viac ako 98 hm% prvkov vzácnych zemín obsiahnutých vo výluhu vo forme síranových solí [9].

V ďalších aplikáciách sú prvky vzácnych zemín cér a lantán používané ako katalyzátory. Zlúčeniny céru sú používané ako automobilové katalyzátory s cieľom zlepšiť čisté spaľovanie a taktiež ako fluidné krakovacie katalyzátory (FCC) v petrochemickom priemysle. Recyklácia týchto katalyzátorov je ale pre nízke ceny céru a lantánu, zatiaľ iba v rovinách úvah. V metalurgii aj malá prímes zmesi PVZ (Er, Dy, Gd, La, Yb) zlepšuje vlastnosti (tvárnosť ocelí). Pridávajú sa hlavne do transformátorových a ložiskových ocelí [3].

ZÁVER

Podľa výsledkov prieskumov sa predpokladá, že primárne zásoby prvkov vzácnych zemín konkrétne neodýmu, európia, terbia, dysprózia a ytria budú postačujúce len na približne 15 rokov, pričom zásoby oxidov všetkých prvkov vzácnych zemín sa odhadujú na 110 mil. ton [10]. Keďže tieto prvky sú prakticky nevyhnutné pre fungovanie informačných technológii, ktoré doslova ovládajú 21. storočie, je na mieste zaoberať sa otázkou ich získavania z druhotných surovín. V súčasnosti sa len málo spoločností zaoberá recykláciou odpadov s obsahom prvkov vzácnych zemín a doposiaľ sa nezaznamenala rozsiahlešia recyklácia prvkov vzácnych zemín z magnetov, katalyzátorov, osvetlenia a NiMH batérií. Obmedzenosť recyklácie však má svoje dôvody, ktoré je možné zhrnúť nasledovne: nutnosť efektívneho zberu, vhodné nastavenie cien pre primárne a sekundárne suroviny, dlhá životnosť produktov (veterné turbíny: 10-20 rokov), pokiaľ vstúpia do recyklačného cyklu, zložitá demontáž (demontáž neodýmového magnetu z pevného disku), komplikovaná separácia jednotlivých PVZ a pod.

Najperspektívnejšou z hľadiska získavania prvkov vzácnych zemín by do budúcnosti mohla byť recyklácia elektroniky. Zaujímavou možnosťou je recyklácia starej elektroniky, tzv. „mestskou ťažbou“ („urban mining“). Táto metóda sa v súčasnosti realizuje v Japonsku, aj keď je pomalá a nákladná. Automobilka Honda, výrobca hybridných vozidiel, pri výrobe ktorých je potrebné značné množstvo vzácnych zemín, zahájila recyklačný program, vďaka ktorému získa až 80% surovín, ktoré používa pri výrobe akumulátorov.

V práci sa budem ďalej zameriavať na charakterizáciu odpadov s obsahom PVZ ako aj na štúdium možností recyklácie použitých magnetov a luminofórov hydrometalurgickými a pyrometalurgickými metódami resp. kombináciou týchto metód.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla v rámci riešenia grantu MŠ SR č. VEGA 1/0293/14 a projektu ITMS 26220120017 a za ich finančnej podpory.

LITERATÚRA

[1] Kochmanová A., Miškufová A., Petrániková M.: VÝZNAM PRVKOV VZÁCNYCH ZEMÍN A MOŽNOSTI ICH ZÍSKAVANIA Z POUŽITÝCH BATÉRIÍ, [online]. [cit. 2013-04-30]. Dostupné na internete: < http://www.censo.sk/clanky/RPPBA%20Kochmanova.pdf >

[2] Jak moc vzácné jsou vzácné zeminy ?, [online]. [cit. 2013-03-31]. Dostupné na internete:<http://brezova.blog.idnes.cz/c/294022/Jak-moc-vzacne-jsou-vzacne zeminy.html >

[3] Schüler, D. A kol,: Study on Rare Earths and Their Recycling [online]. [cit. 2013-03-31]. Dostupné na internete:<http://www.oeko.de/oekodoc/1112/2011-003-en.pdf>
[4] Velgosová, O. Spracovanie nebezpečných odpadov, UnitedPartners,s.r.o., apríl 2011, ISBN: 978-80-970235-2-2
[5] Kizlink, J. Mašek, M, Mašek, I.: Odpady: možnosti recyklace luminoforu z obrazovek, [online]. [cit. 2013-04-26]. Dostupné na internete:< http://odpady.ihned.cz/2-12677230-E00000_d-62 >
[6] Gschneidner, K.: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, University of Detroit 1952, ISBN 978-0-444-53220-6
[7] Humphries, M.: Rare Earth Elements: The Global Supply Chain [online]. [cit. 2013-04-26]. Dostupné na internete: <http://www.fas.org/sgp/crs/natsec/R41347.pdf >
[8] Barandas A, et al. Recovery of cobalt from nickel metal-hydride (Ni-MH) Batteries via selective extraction with cyanex 272 [cit. 2009-2-22]. Dostupné na internete: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S151770762007000100027&script=sci_arttext>
[9] Bertuol D.A., Spotrebované NiMH batérie- znovuzískavanie kovov vzácných zemín a čistenie lúhovacieho roztoku cestou selektívneho zrážania, Acta Metallurgica Slovaca, 12, 2006, (13 - 19)
[10]RARE EARTH ELEMENTS 101, [online]. [cit. 2013-04-26], Dostupné na internete: < http://www.iamgold.com/files/REE101.pdf >

VYUŽITIE BIOPALÍV PRE KOGENERÁCIU

THE BIOFUELS EXPLOITATION IN COGENERATION

Salahedeen Mohammed Salem Elayeb, Ladislav Lukáč
Technical university of Kosice, Faculty of Metallurgy
Department of furnaces and thermal technology

ABSTRACT
Become a saving energy in general and electricity in particular has become a major concern given the growing global population, numerous fast developing nations and depleting fossil fuel reserves. Further, the excessive use of fossil fuels with their attributed carbon dioxide emissions has lead to changes in the global ecosystem with negative consequences for life on earth. Than necessary the use of renewable energy sources is, if we are to achieve the changes required to address the impacts of global warming.The most important of the energy biofuel and Conversion of biomass into a gas. Wood gasifier takes wood chips, sawdust and burned. The wood gas can then be filtered from tars and soot/ash particles and cooled and directed to an engine or fuel cell.

INTRODUCTION
The availability of energy was a prerequisite for the development of mankind, its culture and technology. After the discovery of fossil fuels, the development has strongly accelerated. The emissions of CO_2 attributed to the combustion of fossil fuels have thus reached levels impacting negatively on the ecosystem, and also irreversibly altering the climate conditions on earth. It comes as no surprise then that renewable energy sources such as biofuels and wood gas have gained increased interest recently given their time unlimited abundance and global availability. In the ongoing and often controversial debates between citizens, governments, industry and scientists regarding the energy problem, the electricity generation has al-ways played a key role and will continue to gain significance in the near future [1].

BIOFUEL vs. FOSIL FUEL
Biofuel is a type of fuel whose energy is derived from biological carbon fixation. Biofuels include fuels derived from biomass conversion, as well as solid biomass, liquid fuels and various biogases. Biofuels are gaining increased public and scientific attention, driven by factors such as oil price hikes and the need for increased enter types of biofuels include:

a.) Liquid fuel - Extracted from some oil crops such as sunflower and soybeans (biodiesel) or crops containing sugars such as wheat, corn and sugar cane (bioethanol).
b.) Solid fuels - The remnants of plants, including wood.
c.) Gaseous fuels - Produced from the decomposition of organic material in landfills and animal manure (biogas), wood gas produced by gasification of wood waste.

Advantages of biofuels compared with other forms of energy fossil of fuel are that biofuels are neutral about carbon dioxide, it is a renewable resource, fossil fuels will continue only for 40 or 50 years. With the biofuels could be the production of a wide variet. Biofuels are used to produce gas for burning, or the means to fill the reservoirs and sales at the stations, or you can use biofuels to produce items such

as charcoal. Fuel may be only the primary alternative to oil in transport packaging in bags and then issued, compliant fuel in commercial transactions and end-use.
The main of advantages of this fuel is that it creates a lot of jobs. It has enormous potential for the rehabilitation of degraded land. For any degraded land could be to find a species of plants unable to revive the zone, and if this plant will be used as a fuel, this gives an additional value, which makes land reclamation process economically viable [2].

COGENERATION AND TRIGENERATION

Cogeneration or Combined heat and power (CHP) It means the use of a heat engine or power station to simultaneously generate electricity and useful heat. Trigeneration or combined cooling, heat and power (CCHP) refers to the simultaneous generation of electricity and useful heating and cooling from the combustion of a fuel or a solar heat collector. A plant producing electricity, heat and cold is called a trigeneration or polygeneration plant. Cogeneration is a thermodynamically efficient use of fuel. In separate production of electricity, some energy must be discarded as waste heat, but in cogeneration this thermal energy is put to use. All thermal power plants emit heat during electricity generation, which can be released into the natural environment through cooling towers, flue gas, or by other means. In contrast, CHP captures some or all of the by-product for heating. The principle of cogeneration is shown in Fig. 1 [2].

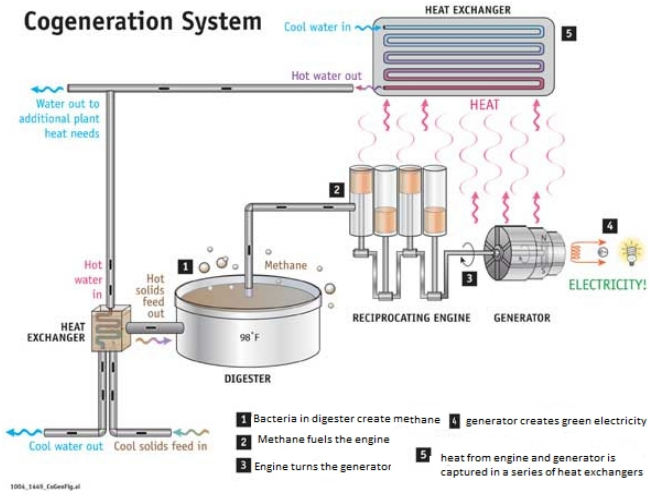


Fig. 1 Cogeneration scheme [2]

WOOD GAS

Wood gas is a syngas fuel which can be used as a fuel for furnaces, stoves and vehicles in place of petrol, diesel or other fuels. During the production process biomass or other carbon-containing materials are gasified within the oxygen-limited environment of a wood gas generator to produce hydrogen and carbon monoxide.

These gases can then be burnt as a fuel within an oxygen rich environment to produce carbon dioxide, water and heat. In some gasifiers this process is preceded by pyrolysis, where the Biomass gasification is an endothermic thermal conversion technology where a solid fuel is converted into a combustible gas. A limited supply of oxygen, air, steam or a combination serves as the oxidizing agent. The product gas consists of carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen, methane; trace amounts of higher hydrocarbons (ethane), water, nitrogen (with air as oxidant) and various contaminants, such as small char particles, ash, tars, higher hydrocarbons, alkalies, ammonia, acids [3].

GAS CLEANING

The major problem in producing an engine quality gas is that of dust removal the amount of dust that is present in the producer gas at the outlet of the gasifier depends on the design of the equipment, the load of the gasifier and the type of fuel used. The wood gas produced contains high tar too. The tar and dust concentration in the wood gas can be reduced by a primary method applied to the gasification process, or by a secondary method to remove tar from wood gas, or by combining both. In most gasifiers the direction of the gas stream is already reversed over 180° inside the apparatus, and this simple measure removes the coarsest dust. Wet purifiers such as water and oil scrubbers and bubblers are also effective but only within certain limits. The best cleaning effect is obtained by employing cloth filters. However, normal cloth filters are very sensitive to the gas temperature. In the case of wood or agricultural waste gasification, the dew point of the gas will be around 70°C. Below this temperature water will condense in the filters, causing obstruction of the gas flow and an unacceptable pressure drop over the filter section of the gasification system. At higher temperatures nth filters are likely to char and decompose in the hot gas stream. Another of their disadvantages is that they are subject to a rapid build-up of dust and so need frequent cleaning if not used in conjunction with a pre-filtering step. The disadvantages of cloth filters can be partly offset by using woven glass wool filter bags. This material can be used at temperatures up to 300°C [3]. Fixed bed gasification is shown in Fig. 2.

Fig. 2 Fixed bed gasification [4]

GAS COOLING

Major factors to be taken into consideration are the sensible heat in the gas, the water vapour content of the gas and its heat of condensation and the effects of fouling of the cooler. Generator gas coolers come in three broad categories: natural

convection coolers, forced convection coolers and water coolers. Natural convection coolers consist of a simple length of pipe. They are simple to use and clean and require no additional energy input. They can be rather bulky, though this problem can be partly offset by using fined pipe in order to increase the conductive surface. Forced convection coolers are equipped with a fan which forces the cooling air to flow around the gas pipes. This type of cooler can be much smaller than the natural convection coolers. Its disadvantages are the extra energy input to the fan and the necessity to use gas cooling pipes of small diameters, which can lead to fouling problems. The former can in some cases be offset by using the cooling air supplied by the engine fan. It is also possible to cool the gas by means of a water cooled heat exchanger. This is a suitable method in case a source of fresh water is continuously available and the extra investment and power consumption of a suitable water pump can be justified [3].

CONCLUSION

Biomass offers the most attractive alternative energy system for agricultural purposes. Most best fuels for gasification have been charcoal and wood. NO_x carbon dioxide (CO_2) emissions can be controlled both by primary emission reduction measures, and/or by secondary emission reduction measures. The removal ammonia from gas produced is the most appropriate method of secondary. Depend on the elemental composition of the biomass material other impurities may create problems in downstream equipment or emissions like sulphur, chloride , alkalies and heavy metals. Scrubbers are the most simple and effective method to clean the gas [1].

REFERENCES

[1] NAGEL F.-P.: Electricity from wood through the combination of gasification and solid oxide fuel cells, ZURICH, 2008 [online]. [cit.2013-04-12]. Dostupné na internete: <http://e-collection.library.ethz.ch/eserv/eth:41553/eth-41553-02.pdf>

[2] Cogeneration [online]. [cit.2013-04-03]. Dostupné na internete: <http://www.vetacafe.com/forum.php?action=view&id=7606>

[3] KNOEF: Handbook Biomass Gasification, BTG Biomass Technology Group, 2008

[4] LIU YONG: Introduction of Small-scale Biomass Gasification – Electricity Generation Systems. International Conference on Bioenergy Utilization and Environment Protection 6 th LAMNET Workshop – Dalian, China 2003[online]. [cit.2013-04-23]. Dostupné na internete: <http://www.bioenergy-lamnet.org/publications/source/chi2/Session2-LIuYong-Intro-LAMNET-WS-Dalian-0309.pdf >

TRANSFER VÝROBY DODÁVATEĽA V AUTOMOBILOVOM PRIEMYSLE

AUTOMOTIVE SUPPLIER PRODUCTION TRANSFER

Jana Balaščíková
Technická univerzita v Košiciach, Faurecia Components System

ABSTRACT
The goal of this paper is the basic literature survey and study of production transfer in serial production in the automotive industry. Paper talks about key principles, related documents and it is oriented especially on the transfer process. Who is its own, who does it lead and transfer, and what all is important to carry out for this transfer. Described Core Procedure defines the preparation and validation steps of a production transfer during the series production phase.

ÚVOD

Transfer produkcie v sériovej výrobe v automobilovom priemysle, nie je vôbec ľahkou záležitosťou manažmentu. Je náročný hlavne z hľadiska času, nákladov, obstarávania materiálov, plánovania ľudských zdrojov, preskúmania výroby a požiadaviek zákazníkov. Často krát, je takýto transfer výroby sprevádzaný mnohými problémami, či už zo strany inžinieringu, kde sa z časového hľadiska nedostatočne dopracoval proces po technologickej stránke, ale aj zo strany kvality, kde proces nie je na nové podmienky výroby dostatočne spôsobilý. Ovplyvňujú ho rôzne riziká [1], [2], ktoré najčastejšie vznikajú v technologickej oblasti, kedy je dosť náročné reagovať „*just in time*“ [3], prísť na „*root cause*“ [4] problému a stabilizovať proces, ale aj doplniť nedostatočné znalostí a zručností operátorov pri SOP (Start of Production) – štarte výroby [4] a súvisiacej kontrole. Zákazník odhaľuje vo svojom procese príliš mnoho nezhodných produktov (nokov) a cíti sa byť ohrozený v oblasti naplnenia svojich cieľov, ako aj v uspokojení požiadaviek voči svojim zákazníkom. Preto často krát pristupuje k radikálnym nástrojom riešenia problémov a nekompromisnej komunikácii.

TRANSFER PRODUKCIE

Sériová produkcia je transferovaná z vydávajúceho do prijímajúceho závodu. Hlavnými dôvodmi presunu takejto výroby sú: (1) Žiadne produktové alebo procesné zmeny; (2) Znižovanie nákladov na objem produkcie; (3) Nízko-ziskový závod; (4) Politická stratégia; (5) Požiadavky zákazníka.

Proces a jeho kroky

Každý transfer v sériovej výrobe musí byť odsúhlasený zákazníkom. Musí byť vopred jasné za akých podmienok, kým, ako a v akom časovom slede bude realizovaný. Kroky „*step by step“* v projekte premiestňovania výroby sú znázornené na obrázku 1.

Obr. 1 Proces a jeho postupnosť (pripravené podľa internej dokumentácie organizácie)

Tento proces pozostáva zo štyroch fáz:
Fáza A: nazývaná ako *realizovateľnosť,* zahŕňa kroky od identifikácie transferu, až po menovanie „Launch“ spúšťacieho tímu a jeho manažéra.
Fáza B: *príprava* – spočíva v príprave transferu, schvaľovaní požiadaviek zákazníkom, uvoľnením zákazníkom a prehodnotením rozhodnutia.
Fáza C: *Implementácia* ako už vyplýva zo samotného pomenovania, je rozbehu transferu v pravom zmysle slova, kde sa už výroba a aj zákazník stretáva s prvými vzorkami produktu, na základe ktorých sa čiastočne uvoľňuje daný transfer.

Fáza D: *spustenia výroby,* z ktorých vyplývajú určité závery a konvergenčné plány, ale v prvom rade proces musí byť ohodnotený zákazníkom na min. na 81%, t. zn. závod je schopný produkovať vo vyžadovanom množstve, kvalite a načas.

Fáza A

1) Identifikácia transferu: Transfer produkcie môže vychádzať z požiadaviek zákazníka, alebo môže byť definovaný ako výhoda produktivity. V tejto etape musí byť identifikovaný ***vlastník transferu***. Jedná sa o fyzickú osobu, ktorá je zodpovedná za plnenie a dodržiavanie všetkých potrebných náležitostí od identifikácie až po ukončenie spomínaného transferu.
2) Nominácia a odsúhlasenie tímu: Nomináciu a odsúhlasenie tímu validuje vyššie spomínaný vlastník. Práve on je kľúčovou osobou, ktorá rozhoduje o tom, aké zloženie tímu bude viesť tento transfer.
3) Štúdia realizovateľnosti transferu: Validovaný tím vykonáva štúdiu uskutočniteľnosti transferu a pripravuje *maticu* posúdenia rizík, teda FMEA procesu [3]. Hlavné výstupy týchto krokov zahŕňajú: hlavnú matricu transferu a vplyvy transferu v súčasných situáciách, pričom sú zohľadnené sociálne podmienky, produkt, zákazník, zdroje tak ako aj dobré rozloženie nákladov.
4) Predbežný súhlas: Predbežný súhlas je ďalším krokom transferu, v ktorej hrá hlavnú rolu osoba - kontakt zodpovedajúci za vyjednávanie podmienok transferu so zákazníkom.
5) Súhlas zákazníka: V prípade nutnosti, poskytuje tento kontakt potrebné informácie a špecifikácie, ktoré môžu byť potrebné k súhlasu zákazníka.
6) Súhlas manažmentu najvyššej divízie.
7) Súhlas manažmentu závodu.

Kladné a záporné rozhodnutia sú vykonávané vlastníkom transferu, pripravené transferovým tímom a vychádzajú z celej fázy A.

Fáza B

8) Menovanie „*Launch*" manažéra a jeho tímu: Fáza B začína menovaním Launch manažéra a jeho tímu, z dôvodu toho, že práve prijímajúci závod nesie hlavnú zodpovednosť za transfer celej produkcie.
9) Príprava transferu: Transferový tím sa v hlavnej miere podieľa na príprave transferového plánu. Plán transferu odkazuje na záznam fázy B, ktorý zahŕňa ale nelimituje: požiadavky kvality, potreby IT, identifikáciu zdrojov, záznamy údržby, procesný *layout, PC&L požiadavky, oceňovanie prostriedkov.*
10) Uvoľnenie schválených požiadaviek zákazníka: Ak je požadovaná zákaznícka zmluva, je zodpovednosťou kontaktu vyjednávajúceho hlavné podmienky transferu so zákazníkom predložiť plán transferu zákazníkovi skôr, než začne fyzický proces transferu. Procedúry v tomto pláne sú upravované a prejednávane priamo podľa potrieb zákazníka.
11) Uvoľnenie zákazníkom: V tomto kroku ide o schválenie a uvoľnenie predchádzajúceho kroku, t. j., uvoľnenie prepracovaných požiadaviek zo strany zákazníka.

Fáza C

12) Prehodnotenie rozhodnutia: Rozhodnutie začiatku fyzického transferu je schválené vlastníkom transferu, pripravené Manažérom transferu teda Launch manažérom a založené na predchádzajúcej fáze B.
13) Implementácia transferu: Začiatok spustenia implementácie odobruje Mana-

žér transferu a ten ho po celý čas aj vedie. Každý automobilový závod ma na to svoju špeciálnu smernicu a postupnosť krokov, ktoré je potrebné dodržať a zachovať.

14) Odsúhlasenie PPAP zákazníkom: Manažér kvality zaisťuje v spolupráci so zákazníckym kontaktom a inžinierom kvality výrobu prvých produktov tzv. PPAPov, ktoré predkladá zákazníkovi s požadovanou dokumentáciou. Manažér kvality taktiež zaisťuje, že počiatočné dodávky spĺňajú požiadavky zákazníka a to práve na základe zákazníkom odsúhlasených PPAPov.

Odsúhlasenie launch tímom: Dostávame sa k poslednému kroku implementačnej fázy, kedy vlastník procesu na základe kontrolného záznamu splnenia týchto bodov, rozhoduje o spustení celej výroby.

Fáza D

15) Spustenie: SOP – *Start of Production* - v tomto kroku ide o finálne spustenie sériovej výroby, kedy závod je schopný vyrábať kusy v požadovanom čase a kvalite.

16) Záver Transferu: Koniec transferu je uzatvorený opäť vlastníkom procesu a na základe výstupu údajov vyhodnotený.

ZÁVER

Globálnym cieľom článku bolo predstaviť v stručnej podobe teóriu transferu produkcie v sériovej výrobe v automobilovom priemysle a bližšie ozrejmiť jeho postupnosti a kroky. Jedná sa o teoretické a praktické východiská a pohľady na danú problematiku, nadobudnuté počas ročnej praxe autorky v danej oblasti.

POĎAKOVANIE

Týmto sa chcem poďakovať mojej školiteľke prof. Ing. Kristíne Zgodavovej, PhD. za rady a pomoc pri písaní článku. Článok je riešený v rámci projektu KEGA 009TnUAD-4/2011 Kreatívne laboratórne vyučovanie na technických fakultách „CRELABTE“ podporovaného MŠSR.

LITERATÚRA

[1] TERWIESCH CH., BOHN, R., CHEA, K. (2002): International product transfer and production ramp-up: a case study from the data storage industry Article first published online: 17 DEC 2002, DOI: 10.1111/1467-9310.00230.

[2] NEMBHARD, H. B., KAO, M. S. (2001): A forecast-based monitoring methodology for process transitions", Quality and Reliability Engineering International, Volume 17, Issue 4, pages 307–321, July/August 2001, DOI: 10.1002/qre.403.

[3] ZGODAVOVÁ, K., LINCZÉNYI, A., NOVÁKOVÁ, R., SLIMÁK, I. (2002): *Profesionál kvality*, Technická univerzita v Košiciach, Košice.

[4] LENGYEL, Ľ., ZGODAVOVÁ, K., BOBER, P. (2011): *Modeling and Simulation of Relocation of a Production in SIMPRO-Q Web Based Educational Environment*, DOI: http://dx.doi.org/10.3991/ijac.v5i1.1878.

VPLYV DREVENÉHO UHLIA NA GRANULOMETRIU AGLOMERÁTU

INFLUENCE OF WOOD COAL ON GRANULOMETRY OF AGGLOMERATE

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

ABSTRACT
Emission problem in metallurgy industry is very actual worldwide theme. The greatest source of creation of greenhouse gases is metal production and agglomeration. One of the possibilities is using of solid biomass in these processes. But its usage is very limited. The replacement of powder coke with wood coal we must research the quality of agglomerate, which is important for blast furnace process. Quality of so produced agglomerate changes in accordance to percentual amount of replacement.
Keywords: sinter, sintering of iron ore, biomass, wood coal, quality sinter

ÚVOD

Aglomerácia je dôležitou súčasťou vysokopecného závodu, z dôvodu potrebnosti skusovania železnej rudy. Dnešné rudy sú chudobnejšie na obsah železa než v minulosti. Problémom je metalurgický koks, ktorý je potrebný pri výrobe aglomerátu a je zdrojom vzniku skleníkových plynov. Proces aglomerácie železnej rudy produkuje až 10% z celkového množstva CO_2 pri výrobe železa a ocele.[1]
V hutníckych závodoch vo svete môžeme pozorovať trend znižovania týchto plynov, pomocou alternatívnych palív. Z procesu aglomerácie nie je možné vysokopecný koks ako palivo úplne vylúčiť, ale možnosť čiastočnej náhrady existuje. Východiskom je použitie palív na báze biomasy, ktorá má neutrálnu uhlíkovú bilanciu. Dôležité je však optimalizovať možnosť náhrady a to spôsobom, aby sa koks používal v minimálnom potrebnom množstve a objem palív na báze biomasy maximalizoval. To môžeme uskutočniť, len na základe poznania chemicko-fyzikálnych vlastností tuhej biomasy použitej v procese aglomerácie, pretože tuhá biomasa ovplyvňuje výslednú kvalitu vysokopecného aglomerátu. Aglomerát pre vysokopecný proces musí spĺňať požiadavky z hľadiska chemického zloženia, fyzikálnych a metalurgických vlastnosti. V tomto príspevku sa zameriavam na granulometriu študovaného materiálu. Granulometrické zloženie aglomerátu, stanovuje norma STN 441814, tzv. metóda sitového rozboru. Z hľadiska efektivity aglomerácie je dôležité vyrábať čo najviac nadsitného aglomerátu, ktorý predstavujú zrnitostné triedy nad 25 mm, 10 – 25 mm a 5 – 10 mm a čo najmenej podsitného aglomerátu, ktorý predstavuje zrnitostná trieda pod 5 mm.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Za účelom možnosti použitia tuhej biomasy v aglomerácii boli realizované spekania aglozmesi namiešanej z aglorudy, koncentrátu, bazických prísad a paliva na katedre KMŽaZ HF TUKE v Košiciach. Vychádzajúc z teoretických poznatkov vplyvu jednotlivých typov tuhej biomasy na proces aglomerácie a kvalitu aglomerátu bolo ako alternatívne palivo vybrané drevené uhlie, ktoré bolo pridávané v rôznych percentuálnych podieloch.

Realizovaných bolo 5 spekaní. Prvé so 100% obsahom prachového koksu, ďalšie s 14, 20, 44, 50% náhradou prachového koksu dreveným uhlím.

Získané aglomeráty boli podrobené sitovému rozboru a výsledky sú uvedené v tabuľke č.1.

Z každého spekania bol urobený sitový rozbor aglomerátu podľa normy STN 441814. Použité boli sita 25, 10 a 5 mm. Dosiahli sme tak zrnitostné triedy nad 25 mm, 10 až 25 mm, 5 až 10 mm a pod 5 mm. Rozsev aglomerátu bol realizovaný na vibračnom kyvadlovom triediči KVT-U-2. Zo získaných výsledkov bol vypočítaný stredný priemer zrna d_{str}, podľa nasledujúceho vzťahu:

$$d_{str} = \frac{A.a + B.b + C.c + D.d}{100} (mm)$$

kde d_{str} je stredný priemer zrna aglomerátu v (%)

A , B, C, D - podiel zrnitostnej triedy nad 25, 10 – 25, 5 – 10 a pod 5 mm (%)

a, b, c, d - priemerná okatosť sít [2]

Tab. 1 Granulometria vyrobeného aglomerátu

podiel dreveného uhlia (%)	Granulometria aglomerátu								
	+25mm		10-25 mm		5-10 mm		-5 mm		d_{STR}
	kg	%	kg	%	kg	%	kg	%	mm
0%	25,9	40,1	14,8	22,9	9,4	14,6	14,4	22,3	16,7
14%	19,4	35,5	16,2	29,6	7,9	14,4	11,2	20,5	16,5
20%	31,2	50,2	10,6	17,0	8,2	13,2	12,2	19,6	18,3
44%	28,5	48,9	12,3	21,2	6,8	11,6	10,7	18,4	18,5
50%	22,6	38,4	10,5	17,9	8,8	14,9	16,9	28,8	15,5

Kvalitatívne parametre vyrobeného aglomerátu s prídavkom dreveného uhlia a nežiaduce množstvo podsitného aglomerátu sú zapísané v tabuľke č.1 spolu s hodnotami d_{str}.

Na základe rozsevu aglomerátu bol zistený podiel jednotlivých zrnitostných tried. Najväčší podiel zrnitostnej triedy nad 25 mm bol zistený pri spekaní s 20% náhradou prachového koksu dreveným uhlím (50,2%). V zrnitostnej triede 10 – 25 mm bol najväčší podiel pri spekaní so 44% náhradou prachového koksu dreveným

uhlím (21,2%) a v zrnitostnej triede 5 – 10 mm pri spekaní s 50% náhradou prachového koksu dreveným uhlím (28,8%). Granulometriu pozitívne ovplyvnilo množstvo tuhej biomasy pri 20% a 44% náhrade dreveným uhlím, kde bolo množstvo vyrobeného nadsitného aglomerátu najväčšie. Množstvo podsitného aglomerátu bolo najväčšie pri 50% náhrade dreveného uhlia.
Podiel nadsitného aglomerátu udáva v praxi koeficient výrobnosti (k_v). Na základe údajov z tabuľky č.1 boli vypočítané hodnoty koeficientu výrobnosti pre jednotlivé spekania. Koeficient výrobnosti sme vypočítali podľa vzťahu:

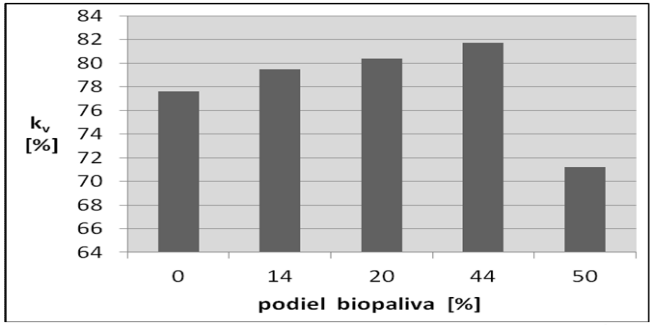
$$k_v = a + b + c \ (\%)$$

kde a je zrnotostná trieda nad 25 mm (%), b – zrnitostná trieda 10 – 25 mm (%), c – zrnotostná trieda 5 – 10 mm (%)

Tab. 2 Koeficient výrobnosti aglomerátu

podiel dreveného uhlia (%)	koeficient výrobnosti %
0%	77,6
14%	79,5
20%	80,4
44%	81,7
50%	71,2

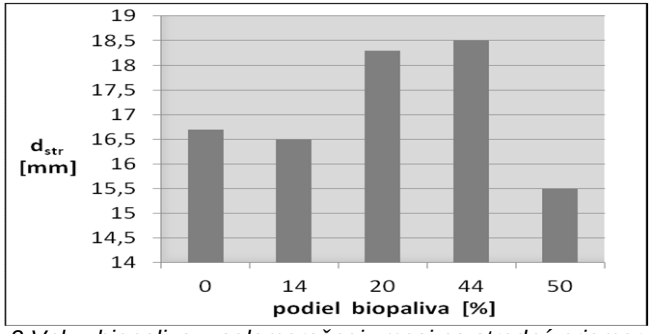
Prepočítaný koeficient výrobnosti v tabuľke č. 2, pri 20% a 44% náhrade dreveného uhlia v procese aglomerácie, dosahoval najvyššie hodnoty a to 80,4% a 81,7%. Pri týchto hodnotách bol najvyšší aj podiel zrnitostnej triedy nad 25 mm. Grafická závislosť vplyvu biopaliva - dreveného uhlia na koeficient výrobnosti je na obrázku č.1.



Obr. 1 Vplyv biopaliva v aglomeračnej zmesi na koeficient výrobnosti

D_{str} charakterizuje veľkostné parametre vyrobeného aglomerátu a udáva priemer medzi sitami k naváženému množstvu. Poskytuje nám celkový obraz o vhodnej granulometrii aglomerátu pre vysokú pec. Čím je hodnota d_{str} vyššia, tým aglomerát vykazuje vyššie hodnoty nadsitného podielu a tým je aglomerát vhodnejší pre vy-

sokopecný proces. Najvýraznejší vplyv na hodnotu d_{str} mal podiel zrnitostnej triedy nad 25 mm t.j. so zvyšovaním množstva zrnitostnej triedy nad 25 mm sa zväčšovala aj hodnota d_{str} a to nám potvrdzuje aj grafická závislosť na obrázku č.2. Zo všetkých spekaní najväčšia hodnota d_{str} bola zistená pri aglomeráte s 44% podielom dreveného uhlia v aglomeračnej zmesi (18,5 %).



Obr. 2 Vplyv biopaliva v aglomeračnej zmesi na stredný priemer zrna

ZÁVER

Vhodnosť aglomerátu pre vysokú pec sa posudzuje okrem iného, na základe jeho granulometrie – zrnitostnej skladby. Snahou pri výrobe je dosiahnuť, čo najnižší podiel podsitnej zrnitostnej triedy pod 5mm, vtedy je výroba aglomerátu efektívna. Pri 50% náhrade dreveným uhlím sa výrazne znížil podiel zrnitostnej triedy nadsitného aglomerátu a naopak podiel pod 5 sa zvýšil. Potvrdilo to aj štúdiu United states Steel Comporation ktorá uvádza, že najvhodnejšia náhrada dreveným uhlím je do výšky 40%. So zvyšujúcim podielom dreveného uhlia sa podiel znitostnej triedy pod 5mm zväčšuje, vyrobený aglomerát nespĺňa základnú požiadavku na granulometriu pre vysoké pece.[3] Otázka granulometrie aglomerátu je dôležitá, kvôli zložitosti redukčných a plynodynamických podmienok vo vysokej peci. Vhodná kusovosť aglomerátu sa prejaví na redukovateľnosti, a tým sa zvýši výrobnosť procesu.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja (APVV), Slovenská republika, č APVV-0405-11.

LITERATÚRA

[1]OOI, T.CH. et al.: The effect of charcoal combustion on iron-ore sintering performance and emission of persistent organic pollutants, 2011, in: ELSEVIER

[2]MAJERČÁK, Š. – MAJERČÁKOVÁ, A.: Vysokopecná vsádzka. VŠU, ALFA, Bratislava/SNTL, Praha 1989

[3]THOMAS, S. J. - MCKNIGHT, E. - SERRANO, J. - MAŠLEJOVÁ, A.- ŽELINSKÝ, R. - TOMÁŠ, J. – VLAŠIČ, P.: Laboratory Evaluation of Biomass Usage for Coke and Sinter Production, 2011, in: Alternative fuels in iron - and steelmaking

SIMULÁCIA PLASTICKEJ DEFORMÁCIE HLINÍKOVEJ PENY

SIMULATION PLASTIC DEFORMATION OF ALUMINIUM FOAM

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

ABSTRACT
The present paper deals with an application of a software product (Deform) in order to a mathematical simulation of the deformation process. As an experimental material, there was used an aluminium foam commercially called Alulight®. As an input for mathematical simulations, stress – strain curves constructed from compression tests of foam samples were used. Consequently, the energy absorption was measured.

ÚVOD

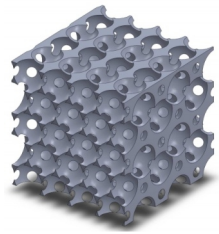
Kovové peny síce nie sú materiálom, s ktorým sa v bežnom živote stretávame v miere porovnateľnej s kompaktnými kovovými materiálmi, no ich výnimočné vlastnosti im predurčujú zásadné postavenie medzi progresívnymi materiálmi. Medzi najvýznamnejšie vlastností hliníkových pien patrí absorpcia nárazovej energie. Keďže sa hodnota absorpcie energie v praxi meria bežne deštrukčnými skúškami (crash testy, Hopkinsonov test, a pod.), možnosť matematického simulovania by mohla byť pre prax prínosom. Numerickými simuláciami plastických deformácií hliníkových pien sa zaoberali autori, ktorí používali vlastné softwérove produkty. Predmetom práce je aplikácia štandardného softwérového produktu DEFORM, ktorý bol doteraz prednostne aplikovaný na numerické simulácie bulk kovových materiálov [3-6].

Materiál a použité metodiky

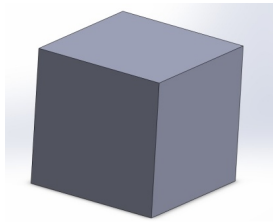
Pre simulovanie plastickej deformácie hliníkovej peny bola použitá hliníková pena Alulight®. Cieľom bolo overiť možnosť aplikovania programu Deform pri simulovaní plastickej deformácie penového hliníka, resp. možnosť simulovania absorpcie energie hliníkovej peny. Z dôvodu zjednodušenia výpočtu a následného vyhodnotenia simulácií sme zvolili jednoosové zaťaženie v tlaku (pechovacia skúška). Na penových vzorkách bola fyzikálne realizovaná pechovacia skúška ktorej výstup bol porovnávaný s matematickou simuláciou programu Deform. Vzhľadom na špecifiká penových materiálov a možnosti programu Deform, poli použité dva prístupy simulovania.

1. Simulácia geometricky preddefinovanej (ideálnej) pórovitej vzorky vytvorenej v CAD programe (Obr. 3)
2. Simulácia pechovania kompaktnej vzorky zadefinovanej v programe Deform ako pórovitý materiál s hodnotou pórovitosti odpovedajúcej pórovitosti použitej vzorky peny Alulight (Obr. 4).

Model v prvom prístupe (Obr. 3) bol z dôvodu skrátenia výpočtového času zjednodušený na teleso s guľovými pórmi konštantnej veľkosti (2mm), s otvorenou pórovitosťou. Veľkosť pórov bola stanovená ako stredná hodnota priemerov pórov odčítaných v dvoch osiach z priečneho rezu penovej vzorky a hodnota prekrytia pórov bola zvolená tak, aby sa výsledná pórovitosť modelu zhodovala z pórovitosťou Al reálnej peny.



Obr. 3 Ideálny model peny nakreslený v CAD programe



Obr. 4 Kompaktný model so zadefinovanými vlastnosťami peny

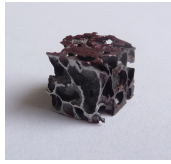
Pórovitosť použitých penových vzoriek bola počítaná ako prevrátená hodnota relatívnej hustoty a tá ako hmotnostný podiel materiálu stien vzorky voči hmotnosti plnej vzorky. V druhom prístupe bol využitý výpočet deformácií pórovitých materiálov ktorou disponuje program Deform. Pri tejto funkcií je možné zvoliť relatívnu hustotu materiálu ktorá bola vypočítaná na skúšobných penových vzorkách (Tab. 2)

Experimentálne skúšky

Pri experimente boli použité tri skúšobné telesá (Obr. 5) odobrané z rovnakej vzorky. Smer zaťaženia skúšobných telies pri pechovacej skúške bol pri všetkých telesách totožný s vertikálnou osou vzorky pri vypeňovaní. Skúšobné telesá boli zo vzoriek odoberané pomocou drôtovej rezačky. Snímanie sily a dráhy bolo zabezpečené pomocou meracej ústredne Spider32, z ktorých boli počítané napäťovo-deformačné krivky spevnenia.

Tab. 2 Vlastnosti skúšobných telies pred skúškou.

	rel. hustota	pórovitosť [%]	rozmer [mm]
teleso 01	0,19	80,58	8x8x8
teleso 02	0,19	80,04	8x8x8
teleso 03	0,18	81,72	8x8x8

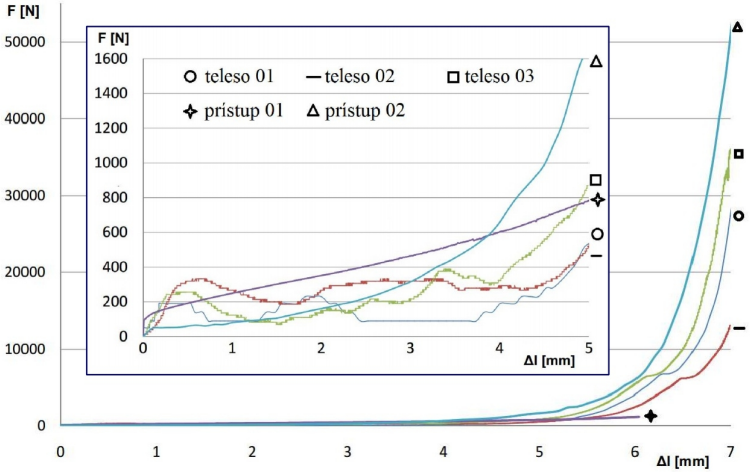


Obr. 5 Teleso 01

Výsledky a diskusia

Ako je možné vidieť na deformačných diagramoch detailu plató oblasti (Obr. 6), oba prístupy matematického simulovania nedostatočne simulujú počiatočnú pevnosť stien bunkovej štruktúry, ktorá sa u experimentálnych vzoriek prejavuje prvotným nárastom sily potrebnej na deformáciu buniek (cca 200 – 300N). Pri tejto sile sa steny deformujú, v dôsledku čoho sila klesá. Túto časť diagramu vhodnejšie

opisuje prvý prístup simulovania, pri ktorom sú tieto sily väčšie. V ďalšej etape zaťažovania penovej vzorky dochádza k spevňovaniu stien, ich deformácií prípadne bortením stien čo sa prejavuje tzv. „plató“ oblasťou. V tejto oblasti sa zároveň absorbuje najviac nárazovej energie [1].



Obr. 6 Porovnanie deformačných diagramov experimentálnych skúšok a matematických simulácií, a detail plató oblastí diagramu

Následne boli porovnávane aj hodnoty absorpcie razovej energie medzi laboratórnou a počítačovou simuláciou. Absorbovaná energia je podľa autorov [2] definovaná nasledujúcim vzťahom:

$$W = \int_0^{\varepsilon_0} \sigma d\varepsilon + \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon^1} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon$$

Keďže nosný prierez penovej vzorky (potrebný pre výpočet skutočného napätia) nie je možné počas experimentu presne merať ani počítať, uvedený vzťah bol upravený pre výpočet absorbovanej energie priamo z deformačnej krivky (sila–zmena dĺžky).

$$E = \int_0^l F \, dl$$

Absorpcia bola počítaná v intervale deformácie 0 – 62,5% (0 - 5mm). Táto hodnota bola graficky stanovená ako približná hodnota konca plató oblasti.

Tab. 3 Porovnanie absorpcie energie laboratórnej a počítačovej simulácie.

	Teleso 01	Teleso 02	Teleso 03	Prístup 01	Prístup 02
W [Nm]	0,606	1,662	1,540	2,11	1,935

Výsledky v Tab. 3 síce poukazujú na presnejší výpočet druhého prístupu simulácie, no ako je vidieť na Obr. 6, sily pri tomto prístupe v prvej tretine plató oblasti najnižšie a v tretej tretine najvyššie. Na druhej strane prvý prístup vhodnejšie popisuje plató oblasť, no ako zobrazuje Obr. 6, tento prístup do 75% deformácie (cca 6mm)

nezohľadňuje zvyšujúcu sa hustotu telesa pechovaním ktorá sa prejavuje na konci plató oblasti výrazným nárastom sily (ako je to v prípade ostatných kriviek). Po dosiahnutí 75%-nej deformácie program DEFORM nebol schopný z dôvodu nevhodného tvaru výpočtovej siete ďalej v simulovaní pokračovať, preto sa v tomto kroku simulácia zastavila.

Dôvodom odchýliek vo výsledkoch simulácií je že výrobné technológie hliníkových pien, využívajú určité fyzikálne deje, ktoré penám predurčujú ich štruktúru popísanú tvarom a veľkosťou pórov, druhom pórovitosti (otvorená, uzavretá), hrúbkou stien, prípadne ich charakteristickými poruchami (trhliny diery a pod.). Keďže každá z týchto charakteristík svojím spôsobom vplýva na výsledné mechanické vlastnosti [1], presnosť výslednej simulácie závisí práve na presnosti ich popísania pri definovaní modelu pred simulovaním. Tu však narážame na problém kedy DEFORM neumožňuje presné popísanie všetkých týchto charakteristík čo má za následok ich zanedbanie pri výpočte a odlišnosti v deformačnej krivke oproti experimentu. Tento problém by bolo možné riešiť prvým prístupom, teda presným zadefinovaním pórovitej štruktúry, no ako bolo spomínané pri tomto riešení dochádza pri deformácií bunkových stien (už aj pri zidealizovanom tvare peny) k problémom tvaru výpočtovej siete čo spôsobuje časté presieťovanie a predĺženie výpočtového času až na niekoľko desiatok hodín (v našom prípade aj predčasné ukončenie simulácie), zatiaľ čo výpočtový čas druhého prístupu sa pohybuje v rozsahu 3-4h.

Záver

Na základe výsledkov je možné potvrdiť možnosť simulovania plastických deformácií a absorpcie nárazovej energie Al pien. Pri výpočte však treba počítať s určitými odchýlkami spôsobenými vplyvom štruktúry peny ktoré je pri výpočte v programoch určených na matematické simulovanie náročné zohľadniť.

Poďakovanie

Táto práca vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: Kompetenčné centrum pre priemyselný výskum a vývoj v oblasti ľahkých kovov a kompozitov, s kódom ITMS: 26220220154, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja, ako aj za podpory projektu VEGA No. 1/0359/11

LITERATÚRA

[1] GIBSON, L.J., ASHBY, F.A.: Cellular solids: Structure and properties – Second edition. United Kingdom: Cambridge University Press, 1997. 490 s. ISBN 0521499119.

[2] MAITI, S.K., GIBSON, L.T., ASHBY, M.F.: Deformation and energy absorption diagrams for cellular solids. Acta Metallurgica. roč.32, 1984, č. 11, s.1963-1975

[3] BELLA, P., HAŠAN, J., et. Al.: Acta Metallurgica Slovaca, Vol. 17, 2011, No. 3 , p. 200-206

[4] KOČIŠKO, R., BACSÓ, J., BIDULSKÁ, J., et.al.: Chemické Listy, Vol. 105, 2011, No. 17, p. s822-s823

[5] TIŽA, J., KVAČKAJ, T., LUPTÁK M.: Acta Metallurgica Slovaca, Vol. 15, 2009, No. 4, p. 241-247.

[6] KOVÁČOVÁ, A., KVAČKAJ, T., KVAČKAJ, M., POKORNÝ, I. MARTIKÁN, M. et. al.: Acta Metallurgica Slovaca, Vol. 16, 2010, No. 2, p. 91-96.

ZLOŽITOSTI V KINETIKE REKRYŠTALIZÁCIE VYSOKOPEVNÝCH IF OCELÍ

COMPLEXITY OF THE RECRYSTALIZATION KINETICS IN HIGH STRENGTH IF STEEL

Gabriel Dúl, Štefan Nižník
Hutnícka fakulta Technickej Univerzity v Košiciach,
Katedra náuky o materiáloch

ABSTRACT
The main aim of this paper is the determination of the time - temperature dependence of recrystalization processes in high strength IF steel. Cold rolled samples after high cold deformation (74%) were annealed at various temperatures (650 - 900˚C). At lower recrystallization temperatures around 650 ° C when a proportion of recrystallized volume Xv = 20%, the significant retardation of recrystallization lasted about 70 min was found. This phenomenon was not observed at higher temperatures. Completely recrystallizad state i.e. Xv = 100% at different temperatures was achieved under the following conditions: 650 ºC / 130 min., 700 ºC / 50 min., 750 ºC / 5 min., 800 ºC / 130 sek., 850 ºC / 60 sek., 900 ºC / 50 sek..

ÚVOD
IF (Interstitial Free) ocele patria do skupiny EDDQ (Extra Deep Drawing Quality) – extra hlbokoťažných ocelí. Vyznačujú sa nízkou medzou pevnosti ~ 280 MPa, veľmi nízkou medzou klzu ~ 165 MPa a nadpriemernou ťažnosťou > 41 % [1]. Tieto vlastnosti majú aj svoju negatívnu stránku najmä v prípade automobilových karosérií. Jednotlivé dielce zostávajú mäkké aj po vylisovaní čo sa prejavuje ľahkou stratou stability a nízkou odolnosťou proti vtláčaniu. Z toho dôvodu sa v súčasnosti rieši problém spevňovania IF ocelí za predpokladu zachovania extra hlbokoťažných vlastností. Podmienke najlepšie vyhovuje substitučné spevnenie fosforom v kombinácii s mangánom. Nedostatkom tohto postupu je však vysoká náklonnosť fosforu segregovať na hraniciach feritických zŕn a tiež jeho precipitácia vo forme FeTiP. Naviac, tieto precipitáty zhoršujú textúru [2].
Medzi vplyvy na finálnu štruktúru a textúru tejto ocele patrí spracovanie oceľových pásov za tepla, zvinovacia teplota, veľkosť redukcie hrúbky pri valcovaní za studena a podmienky rekryštalizačného žíhania [3]. Z vymenovaných technologických uzlov výroby zohráva pri tvorbe optimálnej štruktúry najvýznamnejšiu úlohu práve rekryštalizačné žíhanie. Pri rekryštalizačnom žíhaní okrem uzdravovacích pochodov vďaka intenzívnej difúzii, prebiehaju aj segregačné a precipitačné procesy. Kinetika rekryštalizácie pri izotermických podmienkach vie najlepšie odhaliť možné vnútorné procesy, pri ktorých sa buď vylepšujú alebo zhoršujú očakávané vlastnosti plechov [4].
Cieľom príspevku je stanoviť a popísať kinetiku rekryštalizačných procesov fosforom mikrolegovaných IF ocelí pri rôznych časovo-teplotných intervaloch izotermického žíhania.

MATERIÁL A METODIK A EXPERIMENTOV

V experimente boli použité tri druhy IF ocelí. Materiál bol odobratých po valcovaní za tepla. Bol redukovaný valcovaním za studena o 74 % na hrúbku 1,15mm. Označenie ocelí a chemické zloženie oceľových plechov použitých v experimentálnej časti sú uvedené v Tab. 1.

Tab. 1 Chemické zloženie experimentálnych materiálov (hm.%) [1]

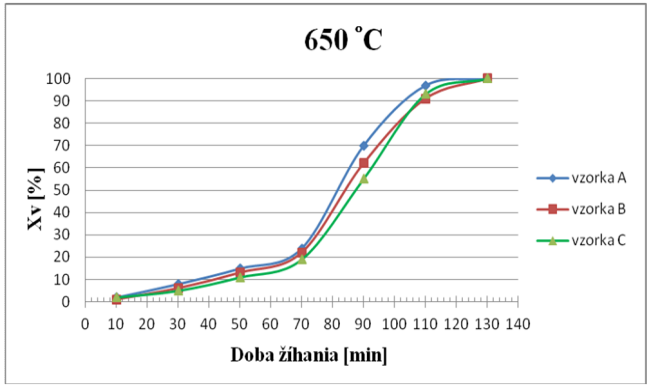
Označenie	C	Mn	Si	P	S	Al	N	Ti	Nb
A	0,0043	0,664	0,009	0,102	0,0042	0,026	0,0046	0,032	0,039
B	0,0044	0,556	0,009	0,066	0,0061	0,036	0,0046	0,029	0,037
C	0,0032	0,295	0,006	0,050	0,0055	0,029	0,0027	0,033	0,036

Z parametrov valcovania za tepla sa menila iba dovalcovacia teplota. Pri vzorke A mala hodnotu 994 ºC, pri vzorke B 940 ºC a pri vzorke C= 914 ºC. Teplota zvinovania bola pri všetkých vzorkách 660 ºC, úber pri valcovaní za studena 74 %. Konečná hrúbka skúmaných plechov dosahovala 1,19 mm.
Pre stanovenie kinetiky rekryštalizačného žíhania boli vzorky žíhané v laboratórnej trubkovej peci: HT40 AL. Pred žíhaním bola každá vzorka natretá ochranným náterom Tinderex. Rekryštalizácia ocelí prebehla pri teplotách: 650 ºC, 700 ºC, 750 ºC, 800 ºC, 850 ºC, 900 ºC. Z teploty rekryštalizačného žíhania boli vzorky prudko ochladené vo vode.

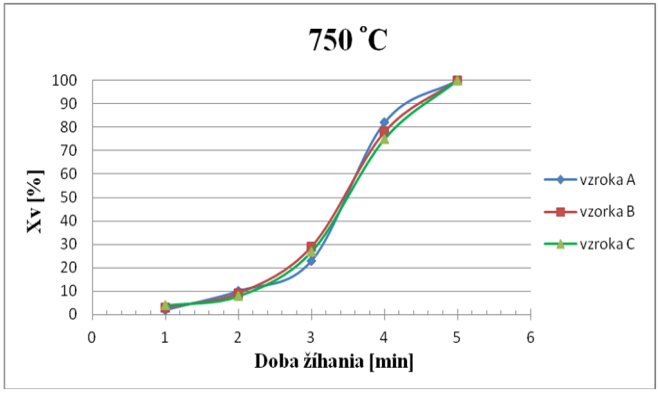
VÝSLEDKY EXPERIMENTOV A ICH ROZBOR

Na obr. 1 a 2 môžeme vidieť kinetické krivky v závislosti rekryštalizovaného podielu X_v od doby žíhania t. Pri 650 ºC sa rekryštalizácia najprv rozbehne a pri objemovom podieli Xv = 20 % sa zastaví na cca 70 min. Toto možno považovať za výrazné brzdenie rekryštalizácie. Ako ďalej vidíme, po dosiahnutí Xv = 50% sa objavuje časový posuv medzi jednotlivými vzorkami. Najskôr rekryštalizuje vzorka A s najvyšším obsahom fosforu. Vzorka s najnižším obsahom rekryštalizuje o cca 10 min neskôr. Ku koncu procesu sa tieto rozdiely vyrovnajú a rekryštalizácia je dokončená takmer v rovnakom čase žíhania. Všetky kinetické krivky žíhania nad teplotou 750 ºC sú úplne zhodné. Posúva sa iba časová os ich konania smerom ku kratším časom. Zrekryštalizovaný stav t.j. Xv = 100 % bol dosiahnutý pri nasledovných podmienkach: 650 ºC / 130 min., 700 ºC / 50 min., 750 ºC / 5 min., 800 ºC / 130 sek., 850 ºC / 60 sek., 900 ºC / 50 sek..

Zaujímavý pohľad na kinetiku rekryštalizácie poskytuje obr. 3, na ktorom je zvýraznená úloha, ktorú zohráva teplota izotermického žíhania pre vzorku A. Ako je zreteľne vidieť, rozdiel medzi teplotami žíhania v závislosti rekryštalizovaný podiel verzus doba žíhania predstavuje viac ako 2 hodiny. To významne zasahuje do štruktúro- a textúrotvorných procesov.

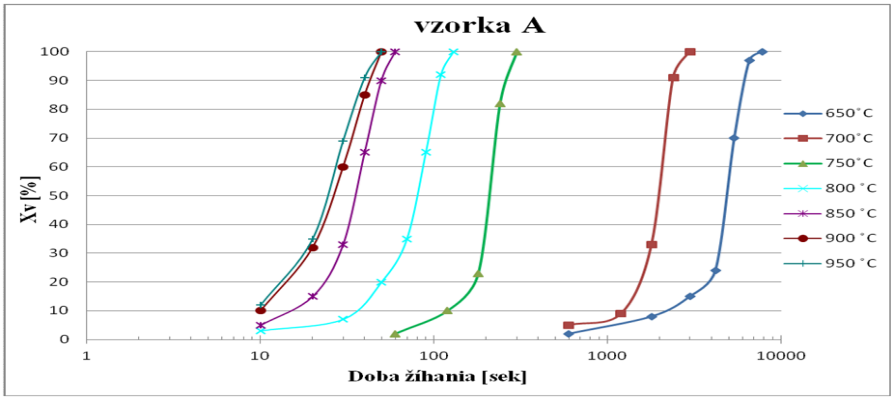


Obr. 1 Závislosť rekryštalizovaného podielu na dobe žíhania pri teplote 650 ºC



Obr. 2 Závislosť rekryštalizovaného podielu na dobe žíhania pri teplote 750 ºC

Získané kinetické krivky významnou mierou odkryli charakter vnútorných procesov pri rekryštalizácií. Výsledky naznačujú, že bude potrebné študovať najmä precipitačné procesy, ktoré majú na svedomí brzdenie počiatočných štádií rekryštalizácie pri nižších teplotách okolo 650 ^{o} C. Ďalej je potrebné odhaliť príčinu posunu kinetických kriviek rekryštalizácie v závislosti od rôzneho obsahu fosforu.



Obr. 3 Kinetické krivky rekryštalizácie pri rôznych teplotách izotermického žíhania

ZÁVER

2. Pri nižších teplotách okolo 650 ºC ešte v počiatkoch rekryštalizácie pri Xv = 20 % bolo pozorované dosť výrazné brzdenie rekryštalizácie, ktoré trvalo do 70 min. Tento jav nebol pozorovaný pri vyšších teplotách nad 750 ºC.
3. Zvýšenie teploty skrátilo inkubačnú dobu a urýchlilo kinetiku procesu. Zrekryštalizovaný stav t.j. Xv = 100 % bol dosiahnutý pri jednotlivých teplotách pri nasledovných podmienkach: 650 ºC / 130 min., 700 ºC / 50 min., 750 ºC / 5 min., 800 ºC / 130 sek., 850 ºC / 60 sek., 900 ºC / 50 sek., 950 ºC / 50 sek.
4. Najrýchlejší proces rekryštalizácie bol pozorovaný pri oceli 10, ktorý má najvyšší obsah fosforu.

LITERATÚRA

[1] ZIMOVČÁK, P.: Vývoj novokoncipovaných pozinkovaných ocelí pre automobilové aplikácie. Dizertačná práca. Košice: Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, 2009.

[2] GHOSH, P. – RAY, R. K. – BHATTACHARYA, B. – BHARGAVA, S..: Precipitation and texture formation in two cold rolled and batch annealed interstitial-free high strength steels. In: Scripta Mater., Volume 55, Issue 3, August 2006, Pages 271-274

[3] RODRIGUES TORRES, C.E., et. al: Study of the kinetics of the recrystallization of cold-rolled low-carbon steel. In: Metallurgical and materials transactions A, Vol.33A (2002), No.1, pp. 25-31(7)

[4] HUMPHREYS, F.J., HATHERLY, M.: Recrystallization and related annealing phenomena, Pergamon Press, Oxford , 1995, 186, ISBN: 0-08-041884-8

TVORBA DUSIKATÝCH ZLOŽIEK POČAS SPLYŇOVANIA DREVNEJ BIOMASY A V PROCESE SPAĽOVANIA DREVNÉHO PLYNU

FORMATION OF NITROGENOUS COMPONENTS DURING GASIFICATION OF WOOD BIOMASS AND IN THE COMBUSTION PROCESS OF WOOD GAS

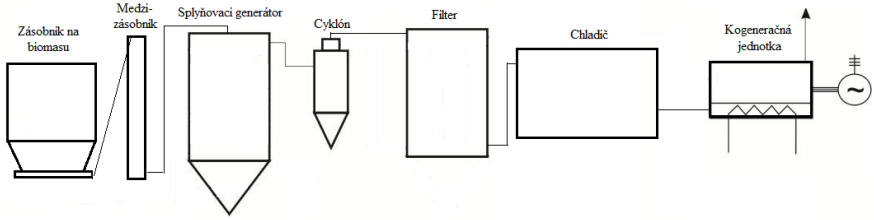
Slávka Kočanová, Ladislav Lukáč
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta,
Katedra pecí a teplotechniky

ABSTRACT
The paper deals with woody biomass gasification and subsequent combustion of wood gas in the cogeneration unit. Thermal gasification is a prospective technology to converting waste wood chips at the low-calorific gas and therefore suitable for cogeneration of electricity and heat. The purpose of article is nitrogen components mechanics formation in the gasification of wood chips and NOx emission in the combustion process of wood gas.

ÚVOD
Splyňovaním drevnej biomasy, hlavne odpadovej drevnej hmoty vo forme štiepky, sa dosiahne transformácia tuhej horľaviny biomasy na plynné palivo – drevný plyn, nazývaný tiež generátorový plyn, ktorý je následne možné využiť v systéme kombinovanej výrobe elektriny a tepla. Splyňovanie drevnej biomasy prebieha v splyňovacom generátore.
Počas splyňovacieho procesu je nízka koncentrácia kyslíka, ktorá zabraňuje tvorbe oxidov dusíka a dominantne finálny produkt dusíka je N_2 alebo NH_3.
Obsah amoniaku v procesnom plyne je 1000 – 5000 ppm a závisí od typu použitej drevnej biomasy, rovnako ako aj od parametrov splyňovača a podmienok prevádzky. Väčšina dusíka, ktorá je obsiahnutá v biomase skončí hlavne ako NH_3, N_2, a niektoré HCN, HNCO a NO_x počas procesov splyňovania.
Až 60-80 % dusíka v drevnej biomase sa premení na NH_3 počas splyňovania a až 50-90 % z NH_3 tvorí NO, prostredníctvom komplexného radikálneho mechanizmu, v kogeneračnej jednotke v procese spaľovania generátorového plynu [1].
V neposlednom rade musia byť, podľa zákona č. 137/2010 Z.z. o ovzduší vyplývajúce z transpozície smernice 2001/81/EÚ o národných emisných stropoch pre určité látky znečisťujúce ovzdušie, splnené emisné limity pre emisie NO_x.

POPIS ZARIADENIA
Technológia pre energetické využitie drevnej biomasy je znázornená na Obr. 1. Drevná hmota zo zásobníka vstupuje do medzizásobníka s váhou a odtiaľ do splyňovača, v ktorom dochádza k termochemickej premene. Potrebná tepelná energia pre splyňovanie je dodávaná čiastočným spálením dreva. Produktom splyňovania s

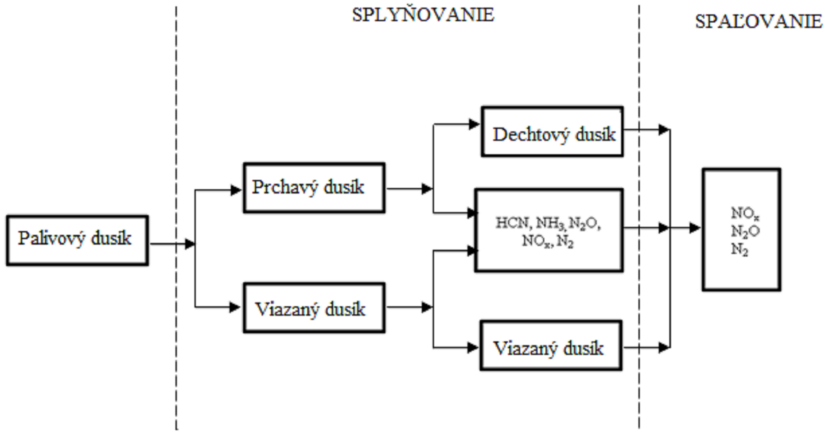
atmosférickým vzduchom je drevný plyn, ktorého hlavnou horľavou zložkou sú vodík, oxid uhoľnatý, metán a iné nehorľavé produkty (dusík, oxid uhličitý). Celý proces prebieha pri čiastočnej oxidácii drevnej biomasy v redukčnej oblasti. Vzniknutý plyn má nízku výhrevnosť a to 4 až 5 ($MJ.m^{-3}$). Vyrobený drevný plyn sa spaľuje v kogeneračnom jednotke – agregát na výrobu tepla a elektriny. Predpokladaný elektrický výkon kogeneračného zariadenia je 35 kW_e.



Obr. 1 Schéma splyňovania biomasy a spaľovania drevného plynu

CHEMICKÉ ZLOŽENIE DUSÍKATÝCH ZLOŽIEK PRI SPLYŇOVANÍ

Analýza reakčných ciest palivového dusíka v splyňovačoch je komplikovaná skutočnosťou, že niektoré reakčné fázy sa prekrývajú a v každom procese existujú rôzne rozloženia teplôt, tlakov, atď. Schematické reakčné kroky palivového dusíka sú uvedené na Obr.2



Obr. 2 Správanie dusíkatých zložiek pri splyňovaní [2]

Časť prchavého dusíka je uvoľnený ako ťažké aromatické zlúčeniny nazývané dechty. Viazaný dusík je uvoľnený počas splyňovacej fázy.
Reakcie viazaného dusíka v tuhom uhlíku počas splyňovania za vzniku NH_3 sú:

$H_2 + (C) + (CN) \rightarrow (CN) + (CHN)$,
$(CH) + (CN) \rightarrow HCN + (C)$,

(CHN) → HCN + (*),
H_2 + (CHN) → NH_3 + (C).

Tepelne menej stabilný dusík (N) - obsahujúci štruktúry je zodpovedný za vznik HCN. Tepelne stabilnejší (N) - obsahujúci štruktúry môže pomaly hydrogenovať s H radikálmi na NH_3 .Hlavný prekurzor k tvorbe NO_x v biomase je práve amoniak (NH_3) [1].

POPIS PALIVA POUŽITÉHO PRI SPLYŇOVANÍ BIOMASY

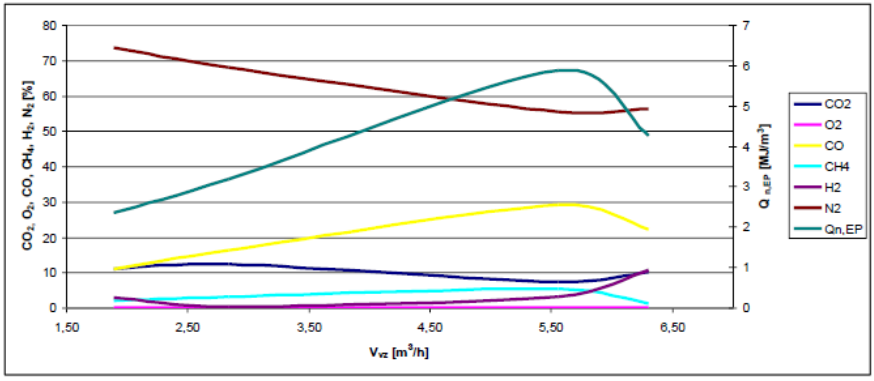
Ako vsádzka bola použitá drevná biomasa presnejšie drevná štiepka o veľkosti 10 až 20 mm. Pri splyňovaní biomasy je dôležitým parametrom prvkové zloženie drevnej biomasy. Charakteristiku a zloženie použitého paliva znázorňuje Tab.1.

Tab.1 Charakteristika a zloženie paliva

Parametre	C [%]	H [%]	O [%]	N [%]	vlhkosť [%]	popol [%]	syp.hm. [kg/m^3]	zrnitosť paliva [mm]	výhrevnosť [MJ/kg]
Drevná štiepka	46	5,56	39,5	0,27	8	0,67	220	10 – 20	16,84

ZLOŽENIE GENERÁTOROVÉHO PLYNU ZO SPLYŇOVANIA BIOMASY

Hlavný produktom splyňovania je generátorový plyn. Generátorový plyn je zmes horľavých a nehorľavých plynov. Generátorový plynu sa skladá hlavne zo zložiek CO, CO_2, CH_4, H_2, H_2O, N_2 a vyšších uhľovodíkov. Zloženie značne závisí od typu generátora, druhu paliva a použitého splyňovacieho média (kyslík, oxid uhličitý, vodná para). V tomto prípade bol ako splyňovacie médiu použitý vzduch. Obr. 2 popisuje zloženie generátorového plynu v závislosti na spotrebe vzduchu.



Obr. 2 Zloženie generátorového plynu a výhrevnosť v závislosti na spotrebe splyňovacieho vzduchu [3]

SPAĽOVANIE GENERÁTOROVÉHO PLYNU

Vyrobený generátorový plyn je vždy sprevádzaný znečisťujúcimi látkami, ktoré je nutné z plynu odstrániť. Jedná sa o pevné častice, decht, alkálie, dusík (NH_3 a HCN) a iné [5].

Spaľovanie generátorového plynu z generátora s pevným lôžkom je obmedzené, súvisí to s jeho relatívne nízkou výhrevnosťou a vysokým obsahom dechtov [4].
Až po dôkladnom vyčistení môže byť generátorový plyn spaľovaní v kogeneračnej jednotke. Pri použití plynového motora sú na čistotu plynu kladené výrazne nižšie požiadavky než pri použití plynovej turbíny. Pri predpokladanom výkone kogeneračnej jednotky 35 kW_e je orientačná účinnosť 20%.

EMISIE NO_x SO SPAĽOVANIA GENERÁTOROVÉHO PLYNU

Tvorba oxidov dusíka (NO_x) vychádza z troch zásadných mechanizmov, ktoré sú charakterizované pôvodom dusíka a prostredím, v ktorom dochádza ku reakcii [6]:

- *termické* oxidy dusíka – pochádzajú z reakcie medzi kyslíkom a dusíkom zo vzduchu,
- *palivové* oxidy dusíka – vznikajú z dusíka, ktorý je obsiahnutý v palive,
- *promptné* oxidy dusíka – vznikajú premenou molekulárneho dusíka v prednej časti plameňa za prítomnosti medziproduktov uhľovodíkových zlúčenín.

Tvorba palivových oxidov dusíka (NO_x) závisí od obsahu dusíka v palive a koncentrácii kyslíka v reakčnom prostredí. Množstvo oxidov dusíka (NO_x) vznikajúce mechanizmom okamžitých oxidov dusíka je zvyčajne podstatne nižšie než množstvá, ktoré vznikajú inými typmi reakcií [2].
Merania koncentrácií emisii NO_x za motorom budú realizované pomocou dostupného analyzátora, ktorým disponuje KPaT.
Emisný limit pre NO_x emisie v prípade spaľovania drevného plynu je 200 $mg.m^{-3}$ (štandardné podmienky, prepočítané na referenčný obsah 3% O_2 v suchých spalinách).

ZÁVER

Za účelom získania NO_x emisii zo spaľovania generátorového plynu budú realizované merania na zariadení znázornenom na Obr. 1.
Cieľom práce je získanie poznatkov o tvorbe (nežiadúcich) emisií pri slyňovaní drevnej biomasy a spaľovaní drevného plynu v kogeneračnej jednotke za účelom dosiahnutia ich limitných hodnôt.
Sledovať vplyv kvality drevného plynu na tvorbu NO_x emisii v procese jeho spaľovania bude hlavnou úlohou meraní. V neposlednom rade bude cieľom meraní overiť splnenie emisných limitov NO_x podľa legislatívy a v prípade presiahnutia emisných limitov navrhnúť opatrenia zamerané na redukciu emisii v priebehu spaľovania drevného plynu.

LITERATÚRA

[1] CHUN ZHU LI. : Formation of NO_x and SO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part 3. Further discussion on the formation of HCN and NH_3 during pyrolysis. Fuel, 2000. 79: p. 1899-1906
[2] LEPPLLAHTI J., STIHLBERG P., SIMELL P.: Nitrogen compounds in peat and wood gasification and gas combustion. In: A.D. Bridgewater and J.L. Kuester (Eds.), Proc. Symp. Research in Thermochemical Biomass Conversion, 2-6 May 1988. Phoenix, AZ. Elsevier,
[3] JABLONSKÝ G. :Návrh a optimalizácia zariadenia na splyňovanie biomasy: Dizertačná práca, Košice, TU HF, 2012, s.77

[4] JABLONSKÝ G., VARGA A., KIZEK J., LUNKIN V., FURKA F. : Návrh zariadenia na splyňovanie biomasy s energetickým potenciálom využitia energoplynu, In:Energie z biomasy 11: sborník příspěvků ze semináře : Brno, 2010, Vysoké učení technické v Brně, 2010 p. 63-68., ISBN 978-80-214-4243-6
[5] POHOŘELÝ M., JEREMIÁŠ M., KAMENÍKOVÁ P., SKOBLIA S., SVOBODA K., PUNČOCHÁŘ M. : Zplyňováni biomasy, In: Chemické Listy *106*, p.264-274 (2012)
[6] KOPPEJAN J., VAN LOO S.: The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing, London, 2008. ISBN: 978-1-84407-249-1

MECHANICKÉ VLASTNOSTI HLINIKOVÝCH ZLIATIN Al-Cu4MgSi, AlSi1MgMn, AlZn5.5MgCu.

MECHANICAL PROPERTIES OF ALUMINIUM ALLOYS Al-Cu4MgSi, AlSi1MgMn, AlZn5.5MgCu.

Petra Lacková
TUKIE HF Katedra Náuky o materiáloch, Park Komenského 11, Košice

ABSTRACT
The aim of this paper was to examination the mechanical properties by a static tensile test at room temperature (yield strength, tensile strength, elongation, contraction) according STN EN ISO 6892-41 and Vickers hardness of aluminium alloys EN AW 2017, EN AW 6082 and EN AW 7075. The fracture surfaces has observed and documented by scan electron microscopy.

ÚVOD
Hliníkové zliatiny typu 2XXX, 6XXX a 7XXX patria v súčasnosti medzi najpoužívanejšie zliatiny v leteckom a automobilovom priemysle [1]. Tieto zliatiny sa vyznačujú nízkou mernou hmotnosťou pri vysokých hodnotách pevnostných charakteristík, odolnosťou voči korózii, výbornou tepelnou a elektrickou vodivosťou. Študované hliníkové materiály patria medzi precipitačne a tepelne vytvrditeľné zliatiny. V zliatinách typu 2XXX je hlavnou binárnou zložkou Al-Cu. Zliatina je ďalej legovaná niklom a horčíkom. Hlavnú zliatinu typu 6XXX tvorí AlMgSi a 7XXX AlZn, ktorá je legovaná horčíkom [2-4].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ
Na experimenty boli použité tri typy hliníkových zliatin dodané v tvare kruhových tyčí s tepelným spracovaním T3 a T4. Chemické zloženie zliatin EN AW 2017 (Al-Cu4MgSi), EN AW 6082 (AlSi1MgMn) a EN AW 7075 (AlZn5.5MgCu) je uvedené v Tab.1.

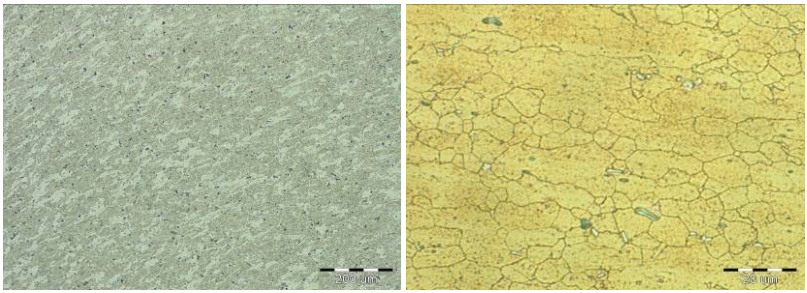
Tab. 4 Chemické zloženie hliníkových zliatin v hmot. %

Materiál	Al	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Zn
EN AW 2017	93,16	0,04	4,34	0,29	0,70	0,61	0,59	0,20
EN AW 6082	95,2	0,25	0,10	0,50	0,60	0,40	0,70	0,20
EN AW 7075	89,47	0,19	1,80	0,14	2,49	0,02	0,06	5,74

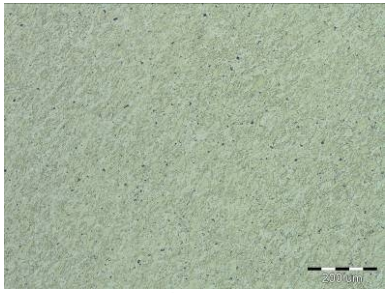
T3- rozpúšťacie žíhanie, tvárnenie za studena a prirodzené starnutie
T4- rozpúšťacie žíhanie a prirodzené starnutie

Metalografická analýza:
Výbrusy boli pripravené štandardným metalografickým postupom: brúsením (na brúsnych papieroch o zrnitosti 800 až 1200), leštením diamantovou pastou a emulziou OP-S Suspension. Na leptanie bol použitý roztok Kroll: 92 ml destilova-

ná voda, 6 ml HNO_3, 2 ml HF. Mikroštruktúra hliníkových zliatin je dokumentovaná na Obr.1 a Obr. 2.



Obr. 1 Mikroštruktúra zliatin EN AW 2017, EN AW 6082



Obr. 2 Mikroštruktúra zliatin EN AW 7075

Stanovenie mechanických vlastností vybraných hliníkových zliatin:
Mechanické vlastnosti boli stanovené jednoosým ťahom pri teplote okolia na trhacom stroji ZWICK 1387 podľa normy STN EN ISO 6892-41 [5]. Výsledkom skúšky boli základné mechanické charakteristiky: medza klzu $R_{P0,2}$, medza pevnosti R_m, ťažnosť A_5 a kontrakcia Z. Modul pružnosti bol meraný pomocou extenzometra WN2 52497. Tvrdosť podľa Vickersa bola hodnotená v priečnom reze pri zaťažení 10 a 30 N. Skúšky sa vykonali na šiestich vzorkách. Priemerné namerané hodnoty sú uvedené v Tab. 2 a Tab. 3.

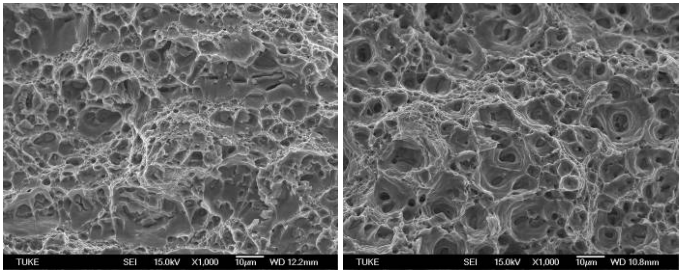
Tab. 5 Mechanické vlastnosti hliníkových zliatin stanovené jednoosým ťahom

Materiál	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A_5 [%]	Z [%]	G [GPa]
EN AW 2017	445	511	13,2	15,8	76
EN AW 6082	190	298	21,9	51,7	70
EN AW 7075	574	644	8,5	8,1	74

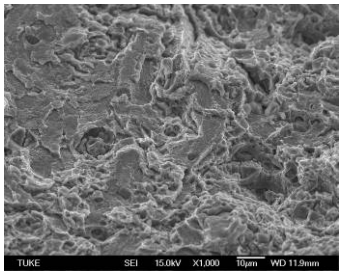
Tab. 6 Skúška tvrdosti podľa Vickersa

Materiál	HV10	HV30
EN AW 2017	143	139
EN AW 6082	83	80
EN AW 7075	165	170

Ako je vidieť v Tab. 2 najvyššie hodnoty pevnosti mala zliatina EN AW 7075. Naopak najnižšie hodnoty pevnosti boli zaznamenané na zliatine EN AW 6082. Lomové plochy hliníkových zliatin po skúške v ťahu boli zdokumentované rastrovacím elektrónovým mikroskopom Jeol JSM-7000F Obr.4 a Obr. 5. Charakter lomu bol s prevládajúcou jamkovou morfológiou.

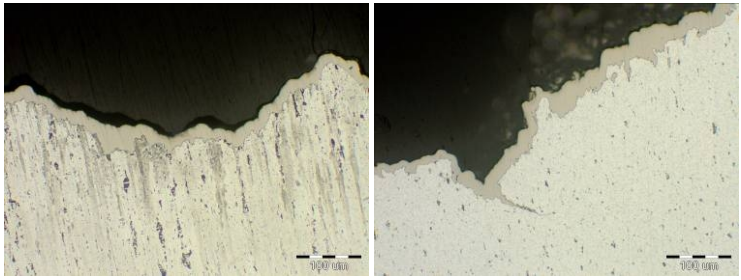


Obr. 4 Lomová plocha zliatin EN AW 2017, EN AW 6082

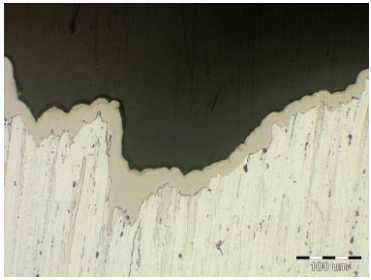


Obr. 5 Lomová plocha EN AW 7075

Lomové čiary, ktoré ohraničujú lomové plochy vzoriek po ťahovej skúške, boli pozorované svetelným mikroskopom po priereze vzoriek. Priebeh lomových čiar zodpovedá transkryštalickému tvárnemu porušeniu. Lomové plochy, ktoré boli poniklované z dôvodu zabránenia zaoblenia lomových čiar sú zdokumentované na Obr. 6 a Obr. 7.



Obr. 6 Lomové čiary zliatin EN AW 2017, EN AW 6082



Obr. 7 Lomová čiara zliatiny EN AW 7075

ZÁVER:

Na základe experimentálnych výsledkov je možné konštatovať: Skúška jednoosým ťahom pri teplote okolia ukázala, že zliatina EN AW 7075 má najvyššie pevnostné vlastnosti pričom medza pevnosti R_m dosiahla hodnotu 644 MPa. Na uvedenej zliatine bola nameraná najvyššia tvrdosť, a to 165 HV10 a 170 HV30. Naopak zliatina EN AW 6082 mala najnižšiu pevnosť, a to 298 MPa a najnižšiu tvrdosť pri zaťaženiach HV10 a HV30. Fraktografická analýza lomových plôch preukázala, že na všetkých troch zliatinách prevládala jamková morfológia s transkryštalickým tvárnym porušením. Na lomových čiarach sú viditeľné trhliny, ktoré spôsobili porušenie materiálu.

LITERATÚRA

[1] HAZLINGER, M. et al.: Degradačné procesy a predikcia životnosti materiálov. 1. vyd. 2010, ISBN 978-80-227-3334-2

[2] OLIVA, A. I. et al.: AlCu alloy films prepared by the thermal diffucion technique. In Materials characterization, 2010,

[3] DRÁPALA, J. Vybrané binárni diagramy hliník-příměs. In Encyklopedie hliníku, 2005, ISBN 80-89041-88-4

[4] CRISTINA ENESCU, M. et al.: Experimental reseaeches on the corrosion behavior and microstructurel aspects of heat treater Al-Zn-Mg-Cu alloys. In International Journal of Energy and Environment. 2010, s. 122-130

[5] STN EN ISO 6892-1 420310: 2010. Kovové materiály. Skúška ťahom pri teplote okolia

Poďakovanie:

Za poskytnutie experimentálneho materiálu ďakujeme: Doc. M. Škrobianovi a Ing. M. Bajcurovi.

VPLYV ŽELEZNATÝCH IÓNOV NA BIOLÚHOVANIE LÍTIA Z LÍTIOVÝCH AKUMULÁTOROV

INFLUENCE OF FERROUS IONS ON LITHIUM BIOLEACHING FROM SPENT LITHIUM-ION BATTERIES

Renáta Marcinčáková, Jana Kaduková
Katedra náuky o materiáloch, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach

ABSTRACT
The influence of ferrous ions and bioleaching medium composition on lithium recovery from spent lithium-ion batteries by mixed acidophilic bacterial culture was investigated. Lithium bioleaching processes were performed in three different kinds of bioleaching media (nutrient medium for mixed bacterial culture in the presence and absence of ferrous ions and bioleaching medium composed of sulphuric acid). The pH of the media were adjusted to 1.5. The presence of ferrous ions seems to be important factor in lithium bioleaching process. Compared to the results of bioleaching in three different media the highest lithium efficiency, 85% of Li, was reached in the bioleaching medium containing ferrous ions.

ÚVOD
Za posledné desaťročie význam a využitie lítiových batérií a akumulátorov, ktoré sú neodmysliteľnou súčasťou mnohých elektronických zariadení rapídne vzrástol. Vzhľadom na narastajúcu cenu ropy a zemného plynu a striktné opatrenia týkajúce sa ochrany životného prostredia sa tento zdroj elektrickej energie stáva čoraz viac zaujímavý pri výrobe elektromobilov a hybridných vozidiel. Až 25% z celkového vyprodukovaného lítia vo svete sa využíva práve pri výrobe lítiových batérií a akumulátorov. Podľa Goonana [1] spotreba lítia vo svete vzrástla zo 71 200 ton v roku 2000 na 113 000 ton v roku 2008 a zároveň predpokladá, že počas nasledujúcich piatich rokov dopyt po tomto kove stúpne takmer o 60%. Vzhľadom na to, že množstvo lítia, ktoré sa nachádza v lítiových akumulátoroch je vyššie ako v primárnej rude, stávajú sa hodnotných sekundárnym zdrojom daného kovu. Len pre porovnanie, v lítiovom akumulátore sa nachádza 5-7% Li vo forme $LiCoO_2$ pričom v lítiovej rude akou je napr. lepidolit sa nachádza približne 2-3% vo forme Li_2O. Priemyselné spracovanie a následná extrakcia lítia konvenčnými technológiami z primárnych surovín je energeticky a investične veľmi náročný proces, preto sa hľadajú nové, alternatívne technológie, ktoré budú účinné, ale najmä finančne nenáročne a prijateľné pre životné prostredie. Jednou z takýchto technológií je aj biolúhovanie. Biologické procesy môžu byť považované za jedny z vhodných spôsobov získavania kovov z odpadov [2. 3]. Väčšina acidofilných mikroorganizmov zohráva kľúčovú úlohu pri biolúhovaní kovov z rúd a koncentrátov. Produkujú lúhovacie činidlá a vytvárajú priestor, v ktorom prebiehajú bio-oxidačné procesy rozpúšťania substrátu [4, 5]. Acidofilné baktérie *Acidithiobacillus ferrooxidans* a *A. thiooxidans* sa využívajú aj komerčne na získavanie kovov (Ni, Zn, Cu) z nízkokvalitných sulfidických rúd [6]. Cieľom nášho štúdia bolo aplikovať zmiešanú kultúru acidofil-

ných baktérií *Acidithiobacillus ferrooxidans a Acidithiobacillus thiooxidans* na získavanie lítia z odpadovej suroviny, akou sú použité lítiové akumulátory, v ktorých je lítium prítomné vo forme podvojného oxidu a zároveň sledovať vplyv železa a rôznych typov biolúhovacích médií (živná pôda s prítomným železom, živná pôda bez železa a zriedená kyselina sírová) na uvoľňovanie tohto kovu z daného zdroja.

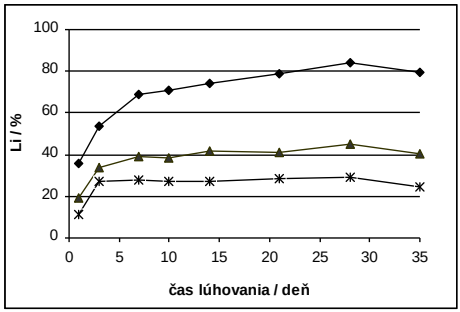
MATERIÁL A METODIKA EXPERIMENTOV

Lítiové akumulátory boli ručne rozobraté, oddelená bola katódová časť, ktorá bola potom použitá v experimentálnej časti. Acidofilné baktérie *Acidithiobacillus ferrooxidans a Acidithiobacillus thiooxidans* boli získané z internej zbierky bakteriálnych kultúr Oddelenia minerálnych biotechnológií, Ústavu Geotechniky SAV v Košiciach. Pre ich rast bolo použité živné médium [7]. Baktérie boli pred samotným experimentom kultivované v živnom médiu pre zmiešanú bakteriálnu kultúru s pH = 1,5, ktoré bolo zložené z K_2HPO_4 – 0.1 g, $(NH_4)_2SO_4$ – 2.0 g, KCl – 0.1 g, $MgSO_4.7H_2O$ – 4.0 g, $FeSO_4.7H_2O$ – 44.2 g, práškovej síry– 4 g/l, and destilovanej vody 1000 ml. Následne boli 3 týždne adaptované na daný odpad a použité pri biolúhovaní. Ako biolúhovacie médium bola použitá živná pôda pre zmiešanú bakteriálnu kultúru, potom živná pôda pre zmiešanú bakteriálnu kultúru, ale bez pridaného $FeSO_4.7H_2O$ a kyselina sírová. Hodnota pH biolúhovacích médií bola upravená na pH = 1,5 pomocou 10% H_2SO_4. Do 190 ml biolúhovacieho média sa naočkovalo 10 ml adaptovaných baktérií, nechali sa 4-5 dní pomnožiť a potom sa do daného média pridalo 2 g odpadu. Celý experiment prebiehal pri t = 30°C. V pravidelných intervaloch bolo merané pH a odoberané vzorky na AAS analýzu.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

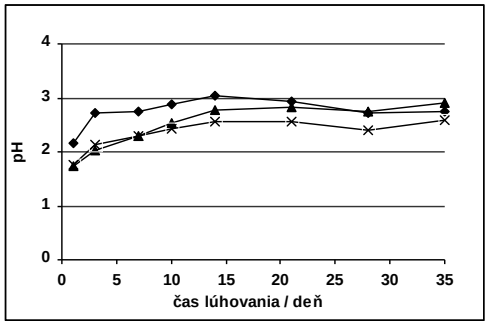
Priebeh biolúhovania lítia z lítiových akumulátorov pomocou zmiešanej bakteriálnej kultúry, ktorá bola adaptovaná na daný odpad je znázornený na Obr.1. Najvyššia účinnosť biolúhovania lítia, a to 85% sa dosiahla v médiu, v ktorom bolo prítomné železo vo forme $FeSO_4.7H_2O$. V médiu, v ktorom boli zastúpené všetky živiny, avšak okrem Fe^{2+} iónov bola pozorovaná podstatne nižšia účinnosť biolúhovania lítia, a to približne 45%. Použitím len samotnej zriedenej kyseliny sírovej bola účinnosť tohto procesu najnižšia, a to 30%. Zároveň aj rýchlosť biolúhovania Li bola najvyššia v médiu s prítomnými železnatými iónmi. Už na 7. deň biolúhovania sa uvoľnilo do roztoku 70% tohto kovu, kým v biolúhovacom médiu bez Fe^{2+}, to bolo len 40%.

Zmena hodnôt pH počas jednotlivých biolúhovacích procesov je znázornená na Obr. 2. Počas biolúhovania lítia vo všetkých typoch biolúhovania pH sa zvyšovalo významnejšie do 14. dňa biolúhovania a potom bolo viac-menej stabilné. Najrýchlejšie sa zvyšovalo práve v lúhovacom roztoku s prítomnými Fe^{2+}, kedy pH vzrástlo z počiatočnej hodnoty 1,5 až na hodnotu 3 na 15. deň. Najnižšie pH bolo namerané v zriedenej kyseline sírovej, a to 2,3 na 14.deň biolúhovania.



*Obr. 1 Priebeh biolúhovania lítia v rôznych typoch médií (◊ - s Fe^{2+}, ▲- bez Fe^{2+}, *- v H_2SO_4)*

Z týchto výsledkov je zrejmý určitý vzťah medzi spotrebou H^+ iónov a uvoľňovaním Li, čo potvrdzuje aj predpoklad Xina a kol. (2012), že rozpúšťanie Li z $LiCoO_2$ je závislé od kyseliny. Napriek tomu, že pH počas biolúhovania v biolúhovacom médiu s Fe^{2+} bolo najvyššie v porovnaní s ostatnými typmi biolúhovania, účinnosť uvoľňovania Li bola tiež najvyššia. Na základe výsledkov biolúhovania sa dá predpokladať, že okrem kyslého prostredia aj prítomnosť Fe^{2+} iónov zohráva dôležitú úlohu pri lúhovaní lítia z lítiových akumulátorov.



*Obr. 2 Zmena pH počas biolúhovania lítia v rôznych typoch médií (◊ - s Fe^{2+}, ▲- bez Fe^{2+}, *- v H_2SO_4)*

ZÁVER

V tejto práci sa sledoval a vyhodnocoval vplyv železnatých iónov na účinnosť biolúhovania lítia z lítiových batérií a zároveň aj vplyv zloženia biolúhovacieho média na uvoľňovania tohto kovu zo skúmaného odpadu. Z výsledkov biolúhovania lítia v troch rôznych biolúhovacích médiach možno konštatovať, že nielen kyslé prostredie, ale taktiež aj prítomnosť dvojmocného železa je významným faktorom potrebným pre biolúhovanie lítia z daného odpadu.

POĎAKOVANIE

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

LITERATÚRA

[1] GOONAN, T. Lithium use in batteries, U.S.Geolocical Survey [online]. Reston, Virginia, 2012, Circular 1371, [cit.2013-04-20]. Dostupný z WWW: ‹http://pubs.usgs.gov/circ/1371/›.

[2] BRANDL, H., FARAMARZI, M. Microbe-metal interactions for the biotechnological treatment of metal-containing solid waste, *China Particuology,* 2, 2006, p.93-97.

[3] LEE, J., PANDEY, B. Bio-processing of solid wastes and secondary resources for metal extraction – Review, Waste Management*,* 22, 2012, p.3-18.

[4] SAND, W., GEHRKE, T., JOZSA, P-G., SCHIPPERS, A. 2001. (Bio)chemistry of bacterial leaching – direct vs. indirect bioleaching, Hydrometallurgy 59, 159-175

[5] LUPTÁKOVÁ, A., KUŠNIEROVÁ, M., FEČKO, P. 2002. Minerálne biotech nológie II. Sulfuretum v prírode a priemysle, Ostrava, 152 s. ISBN 80-248-0114-0.

[6] KADUKOVÁ, J., ŠTOFKO, M., MRAŽÍKOVÁ, A. Základy biometalurgie, Biolúhovanie kovov autotrofnými mikroorganizmami, Equilibria, Košice, 2012, ISBN 978-80-8143-004-6.

[7] KADUKOVÁ, J., LUPTÁKOVÁ, A., HORVÁTHOVÁ, H., PENCÁK, V. Návody na cvičenia zo Základov biotechnológií, TU Košice, 2011, ISBN 978-80-553-0722-0.

NAMÁHANIE ŽIARUVZDORNEJ VÝMUROVKY V PROCESE SPAĽOVANIA BIOMASY

STRESS OF REFRACTORY LINING IN BIOMASS COMBUSTION PROCESS

Dávid Medveď, Pavol Vadász
Katedra keramiky, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, Košice

ABSTRACT
This work pertains to stress of refractory lining inbiomass combustion process. In detail, refractory materials used in combustionprocess are mentioned, as well as basic actions which usually stress the linings.

ÚVOD

Jedným z obnoviteľných zdrojov energie je biomasa, v ktorej je chemicky zakonzervovaná slnečná energia. Túto energiu môžeme získať napr. jej priamym spaľovaním. Spaľovanie prebieha v agregátoch vyložených žiaruvzdornou výmurovkou, ktorá je vystavená rôznym prevádzkovým podmienkam.

ŽIARUVZDORNÉ VÝMUROVKY PRE ZARIADENIA NA SPAĽOVANIE BIOMASY

Na výrobu výmuroviek týchto zariadení môžeme použiť širokú škálu žiaruvzdorných materiálov z klasických pálených, cez netvarované až po rôzne druhy izolácií. Pri malých kotloch (do 200 kW) konštrukčne riešených ako pre priame spaľovanie biomasy, tak aj splyňovanie a následné spaľovanie drevoplynu používame predovšetkým tvarovaný materiál. Vzhľadom na zložité tvary prevládajú tvarovky zo žiarobetónu, najmä pri splyňovacích kotloch. Pri stredných kotloch (od 200kW do 2MW) vo výmurovkach prevažujú tvarovky, pre jednoduché tvary prevláda pálená keramika, komplikované a veľkorozmerové formáty sú riešené zo žiarobetónových tvaroviek. Pri veľkých kotloch (výkon viac ako 2 MW) konštrukcia stavebných materiálov vychádza z typu a veľkosti zariadení, tu už naberajú na dôležitosti monolitické žiaruvzdorné výmurovky, ktoré sú inštalované priamo na mieste [1].

DOPORUČENÉ ŽIAROBETÓNOVÉ ZMESI PRE OHNISKO NA BIOMASU

V tabuľke 1 sú zhrnuté základné typy žiarobetónových zmesí, ktoré sú používané v rôznych častiach výmuroviek tepelných zariadení spaľujúcich biomasu. Všeobecne platí, že nie je možné pre danú oblasť navrhnúť jednu univerzálnu výmurovku. S ohľadom na prevádzkové podmienky, zaťaženie výmurovky, spaľované palivo a tiež ekonomiku prevádzky je potrebné voliť pre rôzne agregáty a rôzne miesta odlišný žiaruvzdorný materiál[2].

NAMÁHANIE ŽIARUVZDORNEJ VÝMUROVKY

Pri spaľovaní biomasy je žiaruvzdorná výmurovka vystavená pôsobeniu rôznych vplyvov, ktoré môžeme rozdeliť na termické, mechanické a chemické. Intenzita

pôsobenia týchto faktorov ovplyvňuje vedľa ekonomických hľadísk výber vhodných žiaruvzdorných materiálov pre výmurovky spaľovacích pecí.
Dôvodom chemických reakcií sú anorganické zvyšky biomasy, ktoré ostávajú obsiahnuté v popole alebo v rôznych nálepoch, atď. V nasledujúcej tabuľke č.2 je uvedené chemické zloženie popola z niektorých rastlinných palív. Chemická analýza sa vzťahuje na vyžíhaný stav, pretože získaný popol obsahuje ešte určitý podiel nespálených organických látok [1].

Tab. 1 Základné typy žiarobetónový zmesi pri spaľovaní biomasy [2]

Žiarobetón		1450	1450-RA	1500-SIC-10-RA	U-1700-ZM
Typ žiarobetónu		LCC	LCC	LCC	ULCC
Materiálová báza		AS	AS	AS, SiC	zirkonmullit
Klasifikačná teplota	°C	1450	1450	1500	1700
Al_2O_3	%	46	40	43	63
SiO_2	%	47	50	41	24
CaO	%	1	1,8	1,8	0,7
SiC	%			10	
ZrO_2	%				9,5

Použité skratky a symboly: AS alumosilikát

Tab. 2Chemické zloženie popola (hm %) [1,2]

Popol	Obilné zbytky	Pšenica	Tritikale	Drevný odpad	Repková slama
SiO_2	17,1	7,0	32,1	32,9	1,5
TiO_2	0,1	0,1	0,1	0.6	0,1
Al_2O_3	1,3	0,8	2,0	9.3	0.6
Fe_2O_3	4,3	0,7	1,0	3.0	0.3
CaO	8,2	4,8	33,5	42,7	24,6
MgO	12,2	15,9	4,0	3.2	2.8
K_2O	38,3	34,9	13,0	2.1	44,1
Na_2O	0,6	0,3	0.4	0.5	0,5
Σ	82,1	64,5	86,1	94,3	74,5

Údaje z chemických analýz popolov ukazujú vysoké percento látok znižujúcich teplotu topenia, hlavne draslík a vápnik. Podľa chemického zloženia sa mnohé popoly podobajú nízkotaviteľným sklám.

KORÓZIA VÝMUROVIEK REAKCIAMI S ALKALICKÝMI ZLÚČENINAMI

Pri prevádzke spaľovacích zariadení na biomasu sú pozorované poškodenia výmuroviek, kedy dochádza k odlupovaniu povrchovej vrstvy a rozpraskávaniu. Tieto

poškodenia sa zvyčajne vyskytujú len v niektorých oblastiach s teplotou v rozmedzí 800-1100 °C. Príčinou sú reakcie alkalických zlúčenín (hlavne draslíka) s niektorými zložkami (minerálmi) v žiaruvzdornej výmurovke. Počas týchto reakcií vznikajú nové zlúčeniny, ktoré majú väčší objem ako pôvodné zlúčeniny, tým vzniká vo vrstve výmurovky napätie, ktoré ďalej vedie k poruchám. Nárast je ovplyvnený mnohými faktormi a podľa uverejnených údajov sa pohybuje medzi 7 až 30% [3]. Alkálie často migrujú v podobe pár čo znamená, že poškodená časť výmurovky dokonca nemusí byť ani v priamom kontakte s popolom.
Riešenie tohto problému je výber a rozvoj žiaruvzdorných materiálov, ktoré vykazujú dobrú odolnosť voči reakciám s alkáliami, najmä takých ktoré netvoria zlúčeniny, ktorých vznik je sprevádzaný nárastom objemu.

POŠKODENIE VÝMUROVIEK KORÓZIOU TAVENINAMI POPOLA

Z údajov chemického zloženia popola uvedených v tabuľke 3 vyplýva, že podstatná časť nespáliteľných zvyškov z rôznych palív sú látky topiace sa pri nízkych teplotách s vysokým podielom zlúčenín alkalických kovov a kovov alkalických zemín (hlavne K_2O, Na_2O). Ak sa vyskytujú v tepelnom zariadení vo forme taveniny, reagujú veľmi agresívne s keramickou výmurovkou, ktorú v relatívne krátkom čase rozkladajú.
Výrobcovia týchto zariadení sa snažia udržať teplotu v spaľovacom priestore pod teplotou tavenia popola alebo aspoň na úrovni pokiaľ je popol veľmi viskózna látka kvôli predĺženiu životnosti výmuroviek. Vychádza sa zo známych faktov, že s rastom teploty sa viskozita taveniny znižuje a zvyšuje sa rýchlosť korózie žiaruvzdorného materiálu [5]. V mnohých prípadoch to ale nie je možné napríklad z dôvodov konštrukčných, alebo kvôli častým zmenám v kvalite predovšetkým odpadových palív.
Pri voľbe výmurovky je potom potrebné voliť žiaruvzdorný materiál s vyššou odolnosťou voči korózií taveninami. Pri výbere vhodného žiarobetónu sa musí brať do úvahy aj ekonomické hľadisko, pretože suroviny na výrobu korózii odolnejších výmuroviek sú podstatne drahšie. Roztaveným popolom sú najviac odolné žiarobetónové zmesi väčšinou typu ULCC, vysokohlinité s podielom zirkónia, prípadne oxidu chromitého.

Tab. 3 Chemické zloženie nálepov na výmurovkách [1,2]

Popol	Kotol na slamu	Splyňovací kotol na drevo	Kotel na drevný odpad
SiO_2	6,1	7,0	36,2
TiO_2	0,2	0.1	4,6
Al_2O_3	5,0	0,8	27,1
Fe_2O_3	0,5	0,7	1,8
CaO	47,3	4,8	14,2
MgO	4,3	15,9	3,9
K_2O	24,6	34,9	10,6
Na_2O	0,6	0,3	0,4
Σ	88,1	64,5	98,8

POŠKODENIE VÝMUROVIEK PRUDKÝMI ZMENAMI TEPLÔT

Žiaruvzdorné výmurovky sú často vystavené striedaniu teplôt. Pri veľkých teplotných rozdieloch dochádza k vzniku mechanického napätia vo výmurovke čo vedie k vzniku, rozširovaniu trhlín a následnej deštrukcii výmurovky. Vzhľadom k tomu že napätie závisí na veľkosti celistvej plochy a na celkovej hrúbke výmurovky je tento problém dôležitejší pri monolitických výmurovkách ako pri výmurovkách stavaných z pálených tvarovaných stavív. Veľmi dôležitú úlohu zohráva návrh výmurovky s vhodne umiestnenými dilatačnými špárami prípadne obmedzenie veľkosti monolitických blokov[4].

V zariadeniach spaľujúcich biomasu nie je tento problém tak výrazný pri výkonovo veľkých agregátoch pretože ako súčasti veľkých kotlov pracujú väčšinou nepretržite. Kolísanie ich výkonu a tým aj teploty výmurovky je pozvoľné. Okrem toho veľká hmotnosť výmurovky akumuluje značné množstvo tepla, takže pri prípadnej odstávke dochádza k pomalému ochladzovaniu a pozvoľnému uvoľňovaniu napätia vo výmurovke.

Ďaleko náročnejšie podmienky prevládajú pri malých kotloch predovšetkým pri splyňovacích kotloch malých výkonov. Prevádzka kotla je regulovaná zapínaním a vypínaním prívodu primárneho vzduchu vzhľadom na nastavenú maximálnu teplotu rozvádzanej horúcej vody. Spaľovanie drevoplynu je veľmi často prerušované, čo vedie k trvalému kolísaniu teplôt v okolí trysky a v spaľovacej komore rádu niekoľko stoviek stupňov Celzia behom krátkeho časového úseku. Naviac sa často takýto kotol v priebehu dňa vypína i na niekoľko hodín, čím dochádza k výraznému ochladnutiu výmurovky.

LITERATÚRA

[1] Henek M., ŽÁROBETONOVÉ VÝZDÍVKY TEPELNÝCH ZAŘÍZENÍ PRO SPALOVÁNÍBIOMASY, , Průmyslová keramika, spol. s r.o., Rájec-Jestřeby
[2] HENEK M., PÁVKOVÁ N., Vývoj žárobetónuprozařizenízspalujúcich biomasu, Zborník Referátov, Žiaromateriály, pece a tepelné izolácie, 20 – 22 april 2010, Vysoké tatry Slovensko
[3] Baatz, E.O.: Refractoryconceptforalkalistressendkilns, ZKG Int.57, 2004, č.12, s. 64-70
[4] Pávková N., ZVYŠOVÁNÍ ODOLNOSTI PROTI NÁHLÝM ZMĚNÁM TEPLOTY U NÍZKOCEMENTOVÝCH ŽÁROBETONŮ, Průmyslová keramika, spol. s r.o., Rájec-Jestřebí
[5] Kutzendörfer,J.: Korozežárovzdornýchmateriálů, Silikátová společnost Praha, 1998

CHARAKTERISTIKA A POROVNANIE SALMIAKOVÝCH STEROV VZNIKAJÚCICH V PROCESE MOKRÉHO ŽIAROVÉHO ZINKOVANIA

CHARACTERIZATION AND COMPARATION OF FLUX SKIMMINGS ORIGINATED DURING WET HOT-DIP GALVANIZING PROCESS

Jana Pirošková, Jarmila Trpčevská
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta,
Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov

ABSTRACT
Flux skimming as the specific waste forms on the surface of molten zinc in a separate section of kettle during the wet batch hot-dip galvanizing. After the certain hot dip galvanizing time flux becomes less effective and loses its function.
According to the Ministry of Environment Decree No. 284/2001 Z.z., witch defines *Catalog waste* flux skimmings placed in the category „ **hazardous waste**“. This hazardous waste contains considerable ammont of zinc. For experimental purposes, flux skimming samples was supplied from company Kovotvar v.d., Kúty and ALKA Holding Chotěboř, spol s.r.o..

ÚVOD
Technológia žiarového zinkovania v oblasti povrchovej úpravy patrí k moderným trendom ochrany oceľových konštrukcií. V procese zinkovania sa zinok nanáša na povrch oceľových dielcov vo vrstve, ktorá vzniká na základe reakcie medzi roztaveným zinkom a oceľovým dielcom. Spôsobov vytvárania zinkového povlaku je niekoľko ale najviac využívaným spôsobom vytvárania zinkového povlaku patrí *žiarové zinkovanie ponorom.* Tento proces sa uskutočňuje v oceľových vaniach, kedy roztavený zinok dosahuje teplotu 450°C - 470°C. Podľa technológie sa žiarové zinkovanie ponorom rozdeľuje na *kontinuálne a kusové*. Súčasťou zinkovania je aj predbežná úprava, ktorej hlavnou úlohou je vyčistiť povrch oceľového dielca pred samotným procesom zinkovania. Dôležitou operáciou je nanášanie tavidla, ktoré rozdeľuje kusové žiarové zinkovanie na *suché a mokré*.
Pri *mokrom kusovom žiarovom zinkovaní (MKŽZ)* oceľové dielce po predbežnej úprave postupujú na proces zinkovania ešte mokré z morenia [1-3].

1.1

FUNKCIA TAVIDLA V PROCESE MKŽZ
Pri mokrom spôsobe zinkovania sa na hladine roztaveného zinku v oddelenej časti vanie nachádza napenené tavidlo. Zinkovanie oceľových dielcov sa vykonáva práve v tejto časti vane, kedy výrobky ešte mokré z procesu morenia vstupujú do roztaveného zinku cez vrstvu tavidla. Hlavným cieľom tavidla je rozpúšťať povrchové oxidy tvoriace sa na oceli po morení a aktivovať povrch ocele pred procesom tvorby povlaku. Dokonalé očistenie povrchu oceľových dielcov od oxidov železa a hr-

dze pred zinkovaním, zabezpečí dokonalú reakciu medzi roztaveným zinkom a železom, čo má za následok vytvorenie rovnomerného zinkového povlaku. V procese MKŽZ je tavidlo tvorené NH_4Cl s malým prídavkom peniaceho činidla - glycerínu. Prídavok peniaceho činidla prispieva k dosiahnutiu požadovanej výšky tavidla, ktorá má pozitívny vplyv dosiahnutie dokonalého vyčistenia oceľového povrchu [4,5].

PRODUKCIA ODPADOV V PROCESE MKŽZ

V procese zinkovania dochádza k tvorbe odpadov z charakterom kvapalným, plynným a tuhým. Kvapalné odpady tvoria vody s oplachov, odmasťovacie a moriace roztoky z predbežnej úpravy. Plynné odpady obsahujú výpary z HCl a NH_4Cl. Medzi odpady, ktoré obsahujú značné množstvá zinku patria tuhé odpady a to konkrétne: zinkový popol, spodný ster a zinkové úlety [2,3].

Špecifickým odpadom vznikajúcim len pri MKŽZ je ***salmiakový ster***. Ide o opotrebované, neaktívne tavidlo vznikajúce na hladine zinkového kúpeľa v oddelenej časti vane. Vzniká reakciou medzi roztaveným zinkom a tavidlom.

Podľa *Vyhlášky MŽP SR 284/2001 Z.z.,* ktorou sa ustanovuje „*Katalóg odpadov*" je salmiakový ster zaradený do kategórie „*nebezpečný odpad*" [6]. Tavidlo je tvorené chloridom amónnym, ktorý sa v priebehu zinkovania stráca odparovaním, ale aj reakciami medzi zinkom, oxidom zinku a železom.

Neaktívne tavidlo sa z hladiny roztaveného zinku odstraňuje v pravidelných časových intervaloch približne každé 4 - 8 hod. Odstraňovanie musí byť dôsledné, aby sa minimalizovalo zachytenie zinku v stere.

Salmiakový ster podľa autorov Kunhalmi [7], Krištofová [8] je vo forme chloridu amónneho, oxidov, sulfidov a pod. Okrem pôvodných solí: NH_4Cl, $ZnCl_2$ a $ZnCl_2.2NH_4Cl$, obsahuje aj 18 - 22% Zn v kovovej forme, 30 – 35% ZnO a nečistoty hlavne Fe_2O_3. Sjoukes [9] uvádza, že chemické zloženie salmiakových sterov je: 48,1% $ZnCl_2$; 5,6% Zn v kovovej forme; 27,4% ZnO; 3,1% chloridy hliníka a iné chloridy, oxidy hliníka, železa a kadmia. Zdroj [5] uvádza, že celkový obsah zinku v salmiakovom stere je približne 40%.

1.2 V SR sa procesom MKŽZ zaoberá jediná spoločnosť Kovotvar v.d., Kúty, ktorá ročne vyprodukuje približne 30 ton tohto odpadu. V ČR tento proces zinkovania používajú tri spoločnosti**.**

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

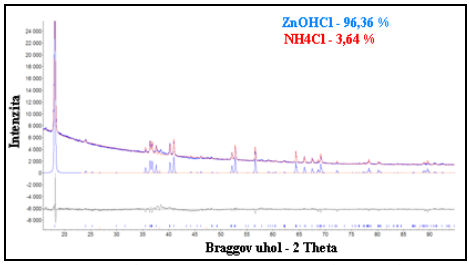
Na experimentálne účely boli poskytnuté vzorky salmiakového steru z prevádzky Kovotvar v.d., Kúty (SR) a ALKA Holding, Chotěboř (ČR).

Dodané vzorky salmiakového steru boli po úprave a homogenizácií podrobené chemickej analýze **(tab.1)** metódou AAS s cieľom kvantitatívneho stanovenia prvkov. Vzorka **A** - Kovotvar v.d. a vzorka **B** - ALKA Holding s.r.o..

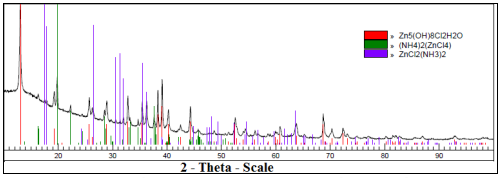
Tab. 1 Chemické zloženie dodaných vzoriek salmiakového steru

Vzorka	Obsah stanovených prvkov [%]					
	Zn	**Cl^-**	**Fe**	**Al**	**Si**	**Pb**
Vzorka **A**	46,78	22,7	0,03	0,12	-	-
Vzorka **B**	43,86	31,92	0,15	0,19	1,49	0,02

Výsledok chemickej analýzy poukazuje na prítomnosť zinku v steroch, ktorý je nasledovný 46,78% (vzorka A) a 43,86% Zn (vzorka B). Značný rozdiel bol zistený pri stanovení Cl^- , pričom vyšší obsah bol dosiahnutý vo vzorke B. Prítomnosť Si, Pb, Al vo vzorkách sú výsledkom technologického procesu, pretože sú súčasťou zinkovej taveniny.
Následne bola realizovaná fázová RTG difrakčná analýza vzoriek s cieľom identifikácie prítomných fáz zinku **(obr.1, obr.2).**



Obr. 1 Kvantitatívna RTG difrakčná analýza (vzorka A)



Obr. 2 Kvalitatívna RTG difrakčná analýza (vzorka B)

Z kvantitatívneho RTG difrakčného záznamu **(obr.1)** vyplýva, že vzorka **A** pozostáva z 96,36 % ZnOHCl (oxochlorid zinočnatý) a z 3,64 % NH_4Cl (chlorid amónny). Kvalitatívna RTG difrakčná analýza vzokry **B (obr.2)** poukazuje na prítomnosť fáz zinku: $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$, $(NH_4)_2(ZnCl_4)$ a $ZnCl_2(NH_3)_2$. Tieto fázy prítomné v salmiakovom stere vznikajú z časom napr.: $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ (simonkoleit) vzniká po jednom dni za zinkovom povlaku. Zároveň sú charakterizované ako korózne produkty vznikajúce na Zn povlaku.

ZÁVER:
Príspevok stručne opisuje proces MKŽZ, funkciu tavidla a vznik špecifického odpadu t.j. salmiakového steru. V SR túto technológiu využíva jediná spoločnosť a v ČR sú tri spoločnosti. Ster obsahuje značné množstvo zinku avšak v súčasnosti končí na skládke nebezpečného odpadu.
V experimentálnej časti práce bolo určené prvkové a fázové zloženie dodaných vzoriek odpadu.

POĎAKOVANIE:
Táto práca bola plne podporovaná grantom zo Slovenskej národnej grantovej agentúry v rámci projektu VEGA 1/0235/12.

LITERATÚRA

[1] KUFFA, T.: Hutníctvo neželezných kovov. VŠT Košice, 1982, s. 314-37

[2] MASS P. – PEISSKER P. Handbuch Feuerverzinken. 3. vyd., Weinheim, Germany, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, ISBN**:** 978-3-527-31858-2, s. 475

[3] ERIKSSON H. HIRNOVÁ A. Příručka žárového zinkování, Ostrava, 2009, s.9-12

[4] WILFRED SPRANG. Technologie šetříci životní prostředí čelí legislativie EU v průmyslu žárového zinkování.,11.konference žárového zinkování, Nové Město na Moravě., s.48 – 54

[5] ZACLON Incorporated. Galvanizing wet. [online]. [cit. 2010-11-08]. Dostupné na internete: <http://www.zaclon.com/pdf/zaclon_galvanizing_handbook.pdf

[6] Vyhláška MŽP SR 284/2001 Z.z., Katalóg odpadov. [online]. [cit. 2012-11-19]. Dostupné na internete: <http://www.zakon.sk/>

[7] KUNHALMI G., Hutníctvo druhotných neželezných kovov, Edičné stredisko VŠT Košice, 1. Vydanie, 1984, s. 136, 85-632-84

[8] KRIŠTOFOVÁ D., Recyklace neželezných kovů. Ostrava, 2003, USB-Toustrava, s. 24-26, ISBN 80-248-0485-9

[9] SJOUKES, F. Chemical reactions in fluxes for hot dip galvaniznig.,1990,s.12-13

PREKONCENTRÁCIA A STANOVENIE STOPOVÝCH PRVKOV VO VZORKÁCH PRÍRODNÝCH VÔD

PRECONCENTRATION AND DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN ENVIRONMENTAL WATER SAMPLES

Jana Semančíková, Dagmar Remeteiová
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta,
Katedra chémie, Letná 9, Košice

ABSTRACT
The main aim of this paper is to study the possibility of trace elements preconcentration from natural water samples by utilizing the solid phase extraction (SPE) and determination by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). Iron, as frequently occurring trace element in water samples, was chosen as referent element on which the preconcentration was studied.

ÚVOD
V laboratórnej praxi sa často stáva, že dostupná metóda nie je postačujúca na kvantitatívne stanovenie stopových obsahov analytov vo vzorkách prírodných vôd s požadovanou presnosťou. V takýchto prípadoch je nutné pred samotným stanovením do procesu zaradiť vhodne zvolenú metódu úpravy vzorky prírodnej vody tak, aby bolo možné pôvodnou metódou stanoviť aj tie obsahy prvkov, ktoré sú vo vodách pod jej hranicou dôkazu (LoD), resp. stanoviteľnosti (LoQ). V súčasnosti dochádza k spájaniu rôznych analytických postupov, predovšetkým separačných techník a stopových analýz, pričom existuje snaha vyvinúť nové postupy separácie a prekoncentrácie analytov, ktoré by boli bezpečné, rýchle, spoľahlivé, časovo a finančne nenáročné. Najväčší záujem je predovšetkým venovaný rozvoju techniky extrakcii na tuhú fázu (Solid phase extraction – SPE)

TEORETICKÁ ČASŤ
Extrakcia na tuhú fázu je efektívna metóda pre izoláciu analytov z relatívne veľkých objemov roztokov, napríklad prírodných vôd. Táto metóda je efektívna aj napriek tomu, že nami sledované látky sa vo vzorkách vôd nachádzajú v extrémne nízkych obsahoch (ppb). Takýmto spôsobom môže byť následne prekoncentrovaný roztok podrobený spektroskopickej analýze, pričom sa docieli spoľahlivé stanovenie aj tých obsahov prvkov, ktoré sa pôvodne nachádzali pod LoD. Autori uvádzajú spojenia SPE metódy s rôznymi analytickými metódami, najčastejšie však s FAAS [1] a ICP-OES [2]. Procedúra SPE môže byť vykonaná v podobe kolónového alebo tzv. „kúpeľového“ (batch) prevedenia. V prvom prípade sú na prekoncentráciu používané buď sklenené kolóny alebo komerčne vyrábané jednorázové plastové kolónky naplnené rôznymi druhmi tuhých sorbentov. V prípade kúpeľového prevedenia sa tuhý sorbent pridáva do roztoku vzorky. [3] Tento spôsob je využívaný

hlavne v tých prípadoch keď neexistuje komerčne vyrábaný typ SPE kolónky obsahujúci požadovaný sorbent.
Tuhé sorbenty používané v SPE môžu byť anorganickej alebo organickej povahy. Sorbenty anorganickej povahy sú prevažne na báze silikagélu, ale aj na báze iných anorganických oxidov kovov (TiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, MgO). Výhoda silikagélových sorbentov je v ich mechanickej, teplotnej a chemickej stabilite za rôznych podmienok ako aj v ich vysokej selektivite pre konkrétny ión. Tieto sorbenty, majú ale aj rôzne chemické obmedzenia napríklad sú stabilné iba v úzkej oblasti pH. Sorbenty organickej povahy môžeme rozdeliť na polymérne a nepolymérne sorbenty. Polymérne sorbenty môžu byť oproti silikagélovym použité v rámci celej pH škály. Ich nevýhodou je však časovo náročný krok kondiciovania, keďže potrebujú viac čistenia pred samotným použitím. Medzi nepolymérne sorbenty radíme sorbenty na báze naftalénu a uhlíku [3].

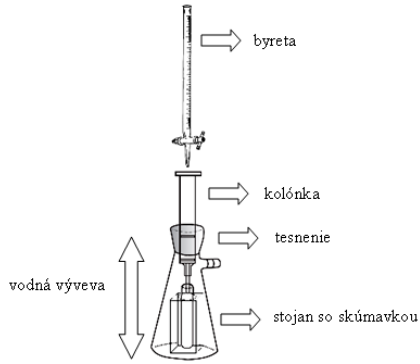
EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Odber a úprava vzorky

Na experimentálne účely bola použitá vzorka prírodnej vody odobraná na jeseň roku 2011 z rieky Hornád v lokalite Ťahanovce dedina. Odber bol realizovaný do vopred premytej PE nádoby s objemom 1 dm^3. Vzorka vody bola následne po odbere zakonzervovaná prídavkom 5 cm^3 kyseliny dusičnej a až do analýzy uskladnená v tme pri teplote 4-8 °C.

Prístroje a zariadenia

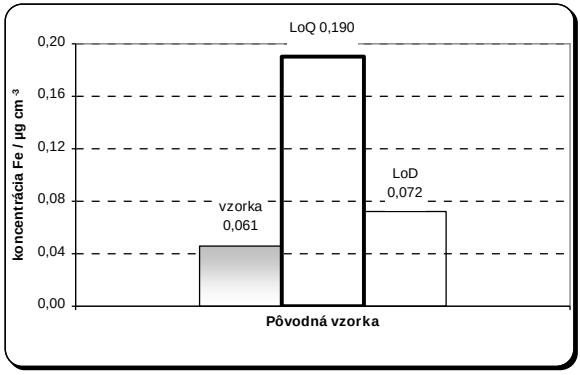
Na prekoncentráciu obsahov železa zo vzorky vody boli použité komerčne vyrábané 6 cm^3 SPE kolónky od firmy Strata s 1g tuhého sorbentu na báze silikagélu vhodného pre silnú katiónovú výmenu SCX (Strong Cation Exchange). Aparatúra na prekoncentráciu bola zostavená z byrety slúžiacej na pridávanie činidiel do kolónky, odsávacej banky s tesnením napojenej na vodnú vývevu a stojana s polypropylénovou zbernou nádobou (Obr.1). Obsah železa v pôvodnej vzorke vody ako aj vo vzorkách po prekoncentrácii bol stanovený metódou atómovej absorpčnej spektrometrie s plameňovou atomizáciou na prístroji PERKIN ELMER 3030.



Obr. 7 Aparatúra na SPE prekoncentráciu

Výsledky a diskusia

Obsah železa vo vzorke vody sme metódou FAAS stanovili s relatívnou štandardnou odchýlkou 34,8 %, ktorá bola pre tento typ metódy nevyhovujúca a nasvedčovala tomu, že obsah Fe sa vo vode nachádzal pod hranicou dôkazu. Na výpočet LoD a LoQ sme použili štatistické vyhodnotenie 10-tich opakovaných meraní obsahu železa v destilovanej vode odobranej do rovnakej PE fľaše ako vzorka, v tzv. „slepom" pokuse pre vzorky vôd. Obsah Fe, vyjadrený ako priemerná hodnota 10-tich opakovaných meraní obsahov vo vzorke prírodnej vody, spolu s hranicou stanoviteľnosti a hranicou dôkazu je graficky znázornený na Obr. 2.



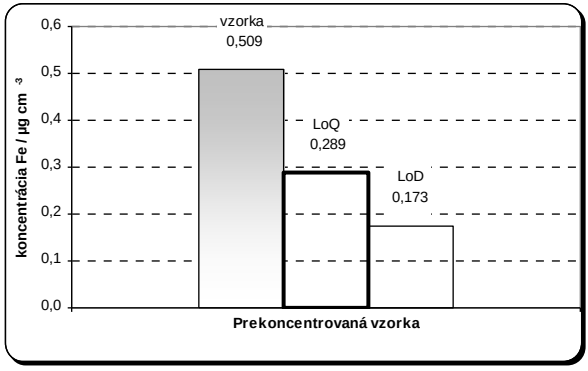
Obr. 2 Obsah Fe vo vzorke prírodnej vody, LoQ a LoD

Výsledky potvrdili predpoklad, že vzhľadom na svoju dôkazuschopnosť, použitá metóda FAAS nie je vhodná na priame stanovenie Fe v študovanej vzorke vody. Pre presnejšie stanovenie týchto obsahov sme do procesu zaradili krok prekoncentrácie vzorky vody metódou SPE s katiónovovýmenným sorbentom (SCX). Postup prekoncentrácie sme zvolili nasledovný:

- Kondiciovanie SCX kolónky - 10 cm^3 4 mol dm^{-3} HNO_3, 10 cm^3 destilovanej H_2O a 10 cm^3 destilovanej H_2O s pH upraveným na hodnotu 4,7.
- Dávkovanie - 100 cm^3 vzorky prírodnej vody.

- Elúcia - 10 cm^3 8 mol dm^{-3} HNO_3.

Takýmto postupom sme získali prekoncentračný faktor 10 (objem vzorky : objemu eluátu). Rovnaký postup prekoncentrácie sme aplikovali aj na vzorku „slepého“ pokusu (100 cm^3 destilovanej vody). Podmienky prekoncentrácie boli zvolené na základe predchádzajúcich štúdií prekoncentrácie stopových obsahov kovov z vodných modelových roztokov [4]. Výsledky merania obsahov železa v extraktoch po prekoncentrácii a hranice stanoviteľnosti i dôkazu (vypočítané z 10-tich opakovaných meraní obsahu Fe v prekoncentrovanom „slepom“ pokuse) sú graficky znázornené na Obr. 3.



Obr. 8 Obsah železa v extraktoch po prekoncentrácii, LoQ a LoD

Obsah Fe v eluáte sa nachádzal nie len nad hranicou dôkazu ale aj nad hranicou stanoviteľnosti, pričom priemerná relatívna štandardná odchýlka dvoch paralelných stanovení bola len 2,9 %, čím sme dosiahli zlepšenie presnosti stanovenia. Po predelení nameranej hodnoty prekonenctračným faktorom sme získali obsah železa v pôvodnej vzorke prírodnej vody, ktorý činil 0,051 µg cm^{-3} Fe.

ZÁVER

Stanovenie stopových obsahov prvkov nachádzajúcich sa pod hranicou dôkazu, respektíve hranicou stanoviteľnosti dostupnej metódy býva v laboratórnej praxi častým problémom. Jedným z riešení je použitie metódy s nižšou LoD, avšak tieto bývajú často krát finančne náročnejšie. Alternatívou k tomuto riešeniu je použitie cenovo prijateľnejšej, jednoduchšej a dostupnejšej metódy SPE na prekoncentráciu prvkov pred ich samotným stanovením. V tejto práci sme sa zamerali na aplikáciu optimalizovaného SPE prekoncentračného postupu na reálnu vzorku prírodnej vody s cieľom prekoncentrovať a metódou FAAS stanoviť obsah železa.

LITERATÚRA

[1] XIAO J., ZHOU Q., BAI H.: Preconcentration of copper with multi-walled carbon nanotubes pretreated by potassium permanganate cartridge for solid phase extraction prior to flame atomic absorption spectrometry. In Chinese Chemical Letters, 2007, vol. 18, s. 714–717.

[2] XIONG CH., He M., Hu B.: On-line separation and preconcentration of inorganic arsenic and selenium species in natural water samples with CTAB-modified alkyl silica microcolumn and determination by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. In Talanta, 2008, vol. 76, s. 772–779.
[3] CAMEL, V.: Solid phase extraction of trace elements. In Spectrochimica Acta Part B, 2003, vol. 58, s. 1177–1233.
[4] PEKARČIKOVÁ, J.: Možnosti využitia extrakcií v environmentálnej analýze. Diplomová práca, Košice : Technická univerzita v Košiciach, 2011.

POĎAKOVANIE
Táto práca bola podporovaná projektmi grantovej agentúry VEGA č. 1/0685/11.

VYUŽITIE HR-CS AAS V ANALYTICKEJ KONTROLE ZLOŽENIA NOSIČOVÝCH KATALYZÁTOROV

USE OF HR-CS AAS IN ANALYTICAL CONTROL OF SUPPORTED CATALYSTS COMPOSITION

Miroslava Smrčová, Dagmar Remeteiová
Katedra chémie, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, Košice

ABSTRACT
The aim of this study is to highlight the benefits of HR-CS AAS spectrometer contrAA 700 compared to standard LS spectrometers with emphasis on its aplication options in analytical control of heterogeneous hydrogenation process. The experimental part of the work is devoted to the determination of palladium in liquid samples with organic matrix (mainly aniline) derived from testing of Pd/C catalysts in hydrogenation reactions.

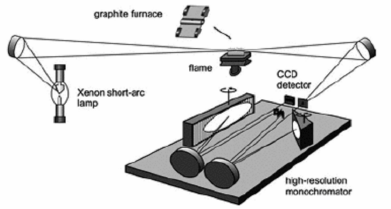
ÚVOD

Vzhľadom na úzku súvislosť medzi charakterom a obsahom aktívnej fázy nosičových katalyzátorov a ich aktivitou v konkrétnom type chemickej reakcie vyvstáva potreba hľadania vhodných metód na stanovenie ich prvkového zloženia. Okrem stanovenia katalyticky aktívnych zložiek je často krát nevyhnutné sledovanie prítomnosti kontaminantov (S, V, Fe,...), ktoré môžu pochádzať priamo z katalytického cyklu alebo zo samotného procesu prípravy katalyzátora a negatívnym spôsobom ovplyvňovať jeho účinnosť. Z uvedeného dôvodu predstavuje zavedenie techniky HR-CS AAS významný prínos pre oblasť heterogénnej katalýzy. Uplatnenie nachádza taktiež v sledovaní možnosti opakovaného použitia katalyzátora vo viacerých katalytických cykloch bez straty špecifickej aktivity.

HR-CS AAS SPEKTROMETER CONTRAA 700

Optický systém duálneho atómového absorpčného spektrometra s vysokým rozlíšením a kontinuálnym zdrojom žiarenia (HR-CS AAS), contrAA 700, obsahuje vysoko moderné prvky (Obr. 1). Zdrojom kontinuálneho žiarenia je patentovaná *xenónová výbojka*, ktorej emisné spektrum pokrýva celý pracovný rozsah AAS, t.j. interval vlnových dĺžok od 190 do 900 nm. *Dvojitý „echelle" monochromátor* so synchronizovane sa pohybujúcim optickým hranolom a mriežkou umožňuje dosiahnuť rozlíšenie 2 pm. Monochromátor je stabilizovaný zabudovanou neónovou lampou. Správne nastavenie požadovanej vlnovej dĺžky je dosiahnuté kalibráciou a kontrolou monochromátora na spektrálne čiary neónu [2]. *CCD fotodetektor* tvorí súbor 588 malých polovodičových pixelových detektorov, z ktorých je pre analytické účely využívaných 200 (z toho 3 pre stanovenie intenzity požadovanej

spektrálnej čiary a ostatné pre monitorovanie okolia do 1 nm). Zvyšných 388 pixelov slúži napr. na korekciu kolísania intenzity lampy [2][3].



Obr. 9 Experimentálne usporiadanie HR-CS AAS [1]

ANALYTICKÁ KONTROLA HYDROGENAČNÉHO PROCESU

Hranica dôkazu na úrovni ppm predurčuje HR-CS FAAS ako metódu vhodnú pre stanovenie obsahu katalyticky aktívnej zložky v pripravenom katalyzátore, ktorý však musí byť pred samotnou analýzou podrobený rozkladu. Uvedenú metódu je možné využiť aj pre stanovenie obsahov kovových súčastí v nosiči.
Vzhľadom na vyššiu citlivosť HR-CS GFAAS s hranicou dôkazu na úrovni ppb je táto metóda vhodná pre stanovenie stopových obsahov prímesových kovov prítomných v katalyzátore, a to buď v roztoku po jeho rozklade, alebo priamou analýzou v tuhom stave. HR-CS GFAAS s priamym dávkovaním tuhej vzorky do kyvety predstavuje rýchlu a efektívnu alternatívu pre analýzu katalyzátorov s elimináciou rizika prípadnej kontaminácie v priebehu časovo náročného rozkladu.
Z priemyselného hľadiska je tiež dôležité poznať obsah katalyticky aktívnej fázy, ktorý sa v priebehu chemickej reakcie uvoľnil do reakčného prostredia, čoho dôsledkom je neželané ochudobnenie príslušného katalyzátora.

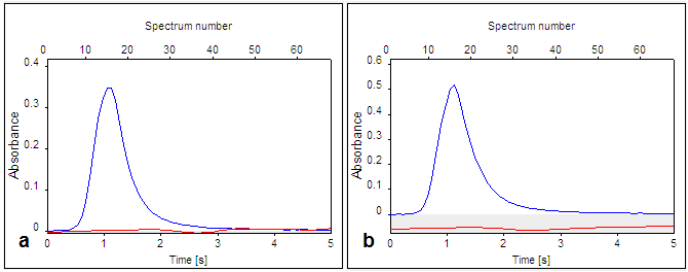
EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Cieľom experimentálnej práce bolo stanoviť obsah Pd vo vzorkách reakčnej zmesi z procesu testovania vybraných Pd/C katalyzátorov (1 – 10 hm. % Pd/C) v hydrogenačnej reakcii nitrobenzénu metódou HR-CS GFAAS.

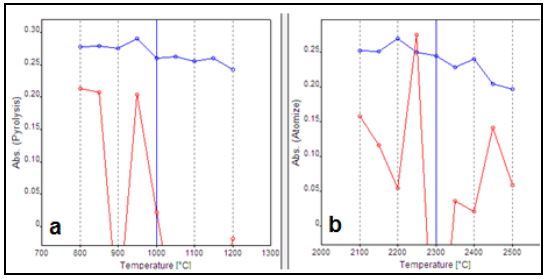
OPTIMALIZÁCIA TEPLOTNÉHO REŽIMU A KALIBRÁCIA SIGNÁLOV

Prídavok anilínu do kalibračných roztokov by viedol k čiastočnej synchronizácii prostredia kalibračných roztokov a reálnych vzoriek, avšak kvôli zistenému merateľnému obsahu Pd v komerčne vyrábanom anilíne, ktorý sa prejavil nárastom absorbančného signálu v anilínovom modelovom roztoku oproti vodnému s rovnakým obsahom Pd (Obr. 2), nebolo možné tento postup aplikovať.
Pri uskutočnení kalibrácie pomocou vodných kalibračných roztokov za rovnakých podmienok teplotného režimu, aké boli v predchádzajúcich štúdiách optimalizované na prostredie reálnych organických vzoriek, došlo k výraznému zhoršeniu parametrov kalibrácie a pre stanovenie takýchto nízkych obsahov bola nepoužiteľná. Z týchto dôvodov sme vykonali novú optimalizáciu teploty pyrolýzy a teploty atomizácie (Obr. 3) použiteľnú pre vodné kalibračné roztoky. Teplota pyrolýzy bola optimalizovaná v intervale 800 – 1200 °C s krokom 50 °C, pričom pri teplote 950 °C sme získali najvyšší absorbančný signál. Z uvedeného dôvodu sme túto teplotu zvolili za vhodnú pre etapu pyrolýzy. Atomizačná teplota bola optimalizovaná

v rozmedzí 2100 – 2500 °C. Postupovali sme analogicky a zvolili teplotu atomizácie 2200 °C.

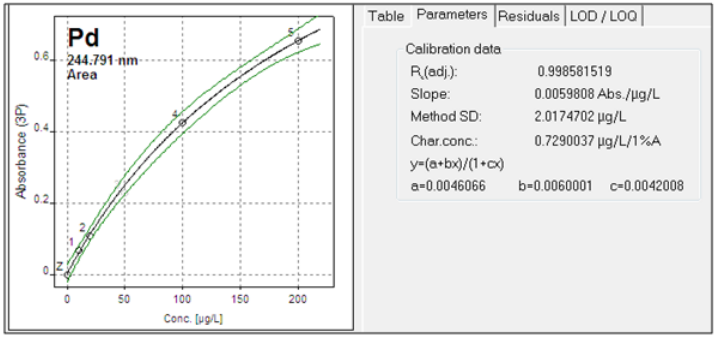


Obr. 10 Absorbančný signál 200 ppb Pd vo vodnom (a) a anilínovom (b) roztoku



Obr. 11 Optimalizácia teploty pyrolýzy (a) a atomizácie (b)

Kalibrácia bola uskutočnená do hodnoty 200 ppb Pd za podmienok: $t_{suš.}$ = 110 °C, $t_{pyr.}$ = 950 °C a $t_{atom.}$ = 2200 °C. Výsledné obsahy Pd vo vzorkách boli počítané podľa nelineárnej kalibračnej závislosti (Obr. 4), ktorá mala v porovnaní s lineárnou výhodnejšie parametre. V dôsledku nízkych hodnôt absorbančných signálov Pd v 10 µl reálnych vzoriek bola ich analýza aj kalibrácia uskutočnená s 20 µl vzorky, resp. príslušného kalibračného roztoku. Pri meraniach dochádzalo k zanášaniu kapiláry dávkovača, čo sa prejavilo v dávkovaní rozdielnych objemov vzorky (resp. kalibračného roztoku) a tým aj na nereprodukovateľných výsledkoch. Na dokonalé prečistenie kapiláry bolo najvhodnejšie použiť 50 % roztok etanolu, ktorý bol zároveň vybratý ako prídavný roztok ku vzorke o objeme 20 µl s cieľom zabrániť neželaným vplyvom organického prostredia na proces analýzy.



Obr. 12 Kalibračná závislosť pre stanovenie Pd

STANOVENIE OBSAHU PALÁDIA METÓDOU HR-CS GFAAS

Analýza vzoriek bola vykonaná za podmienok: $t_{suš.}$ = 150 °C, $t_{pyr.}$ = 900 °C a $t_{atom.}$ = 2650 °C (podmienky vhodné pre organické prostredie). Pre každú vzorku boli uskutočnené tri opakované merania. V prípade výskytu odľahlých výsledkov boli tieto zo série meraní vylúčené. Na výpočet obsahu Pd vo vzorkách (Tab. 1 - softvérový výstup) bola použitá získaná kalibračná závislosť.

Tab. 7 Obsahy Pd v reakčnej zmesi po hydrogenačnej reakcii nitrobenzénu

No.	Name	Line	Unit	Conc.1	SD1	RSD%	Cf	DF	Abs.
1	MT4 LPC 24A kat	Pd244	µg/L	5.514	0.6996	12.7	7.642	1	0.0368
2	MT5 LPC 24B kat	Pd244	µg/L	4.965	0.3585	7.2	7.700	1	0.0337
3	MT6 LPC 25A kat	Pd244	µg/L	10.40	0.4032	3.9	7.266	1	0.0642
4	MT7 LPC 25B kat	Pd244	µg/L	5.808	0.1852	3.2	7.613	1	0.0385
5	MT8 LPC 26A kat	Pd244	µg/L	2.637	0.3055	11.6	7.981	1	0.0202
6	MT9 LPC 26B kat	Pd244	µg/L	5.254	0.1794	3.4	7.669	1	0.0354
7	MT10 LPC 27A kat	Pd244	µg/L	4.460	0.4454	10.0	7.756	1	0.0308
8	MT11 LPC 27B kat	Pd244	µg/L	2.904	0.1563	5.4	7.945	1	0.0218
9	MT12 LPC 28A	Pd244	µg/L	8.230	1.243	15.1	7.404	1	0.0522
10	MT1 DUSLO kat RZ	Pd244	µg/L	4.757	1.453	30.5	7.723	1	0.0325
11	MT2 DUSLO kat	Pd244	µg/L	-0.5361	0.0678	12.7	8.459	1	0.0014
12	MT3 DUSLO kat	Pd244	µg/L	0.4492	1.994	443.8	8.300	1	0.0072

ZÁVER

Metóda HR-CS GFAAS je vhodná pre stanovenie stopových obsahov katalyticky aktívnej fázy uvoľnenej do reakčného prostredia v priebehu hydrogenačného procesu bez potreby úpravy vzorky pred analýzou. Z výsledkov merania vyplýva, že obsah Pd vo vzorkách reakčnej zmesi bol relatívne nízky (< 10 ppb ~ < 0,1 hm. % vzhľadom na obsah Pd na nosiči), pričom nebola pozorovaná žiadna korelácia medzi obsahom Pd v použitom katalyzátore a jeho obsahom vylúhovaným do reakčného prostredia. Uvedená skutočnosť predstavuje pozitívny výsledok z pohľadu efektivity recyklácie katalyticky aktívnej zložky po skončení hydrogenačnej reakcie.

LITERATÚRA

[1] WELZ, B. et al.: High-resolution continuum source AAS: The better way to do atomic-absorption spectrometry. In: Analytical and Bioanalytical Chemistry 381, 2005, s. 69-71.

[2] KARABEGOV, M. A.: Physicochemical measurements. New developments in atomic absorption spectrometry. In: Measurement Techniques 53, 2011, s. 1174-1181.

[3] BECKER-ROSS, H. et al.: Continuum source atomic absorption spectrometry and detector technology: A historical perspective. In: Spectrochimica Acta Part B 61, 2006, s. 1015-1030.

Poďakovanie: *Táto práca vznikla s podporou operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja (projekt ITMS 26220220144 "Hydrogenácie v kvapalnej fáze").*

VPLYV RÔZNEJ TEPELNEJ VODIVOSTI ZEMINY NA PRIEBEH TEPLÔT Z TRANZITNÉHO PLYNOVODU CEZ ZEMINU NA POVRCH ZEME

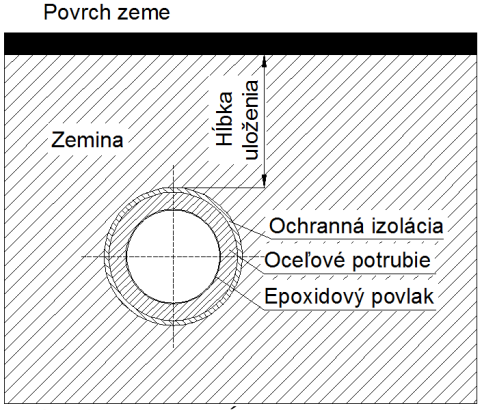
EFFECT OF DIFFERENT THERMAL CONDUCTIVITY OF SOIL TEMPERATURE OF RUNNING THROUGH TRANSIT PIPELINES COUNTRIES ON EARTH´S SURFACE

Dávid SZÉPLAKY [1], Augustín VARGA [1], Marieta HARČÁROVÁ [2]
[1] Katedra pecí a teplotechniky, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice
[2] Ústav montánnych vied a životného prostredia, F BERG, Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice
email: david.szeplaky@tuke.sk

ABSTRACT
This paper desribes the transit pipeline system, which is used for international transportation of natural gas. Natural gas transmission pipeline consists of several layers, which is surrounded by earth. Natural gas significantly affects the temperature profile of the soil, another important factor is the thermal conductivity of the soil in each state. The paper presents the mathematical relations for the determination of the temperature of the surface of the pipeline through the soil to the surface of the earth.

ÚVOD
Pri kvázi stacionárnom prenose tepla stanovením teplotového poľa z plynovodu do okolia sa definuje tepelný tok prechádzajúci plynovodom a zeminou. Teplotové pole pomáha určiť do akej hĺbky a v akej intenzite môžu ovplyvniť parametre zemného plynu a rôzne hodnoty tepelnej vodivosti zeminy priebeh teplôt v zemine. Pri riešení priebehu teplôt je potrebné stanoviť všetky materiálové a fyzikálne vlastnosti rúrového materiálu, izolácie a zeminy.

POPIS POTRUBNÉHO SYSTÉMU
Pri preprave zemného plynu sa používajú veľkokapacitné tranzitné plynovody, ktoré sú vo väčšine vedené pod zemou. Priemer potrubia je stanovený na DN 1400 s prevádzkovým tlakom 75 bar a hĺbkou zeminy 1,2 m nad vonkajším povrchom plynovodu (obr. 1).
Tranzitný plynovod sa skladá z viacerých vrstiev, pričom základ tvorí oceľové potrubie, ktoré má na oboch stenách (vnútornej aj vonkajšej) ochranné povlaky. Typ ocele, ktorá sa používa na tranzitných plynovodoch je oceľ v zmysle americkej normy API X70 Steel, na vnútornej stene potrubia je nanesený ochranný povlak epoxidu a ako ochranná izolácia sa používa strojný nástrek polyuretánu (obr. 1). [1]



Obr. 13 Materiálové zloženie a hĺbka uloženia tranzitného plynovodu

Hrúbky jednotlivých vrstiev plynovodu:

- Polyuretánová izolácia 3 – 5 mm
- Oceľové potrubie 15 mm
- Epoxidový povlak 1 mm

PRIEBEH TEPLÔT V ZEMINE

Teplotný profil v zemine je ovplyvňovaný geologickými, hydrologickými a klimatickými podmienkami. Na tepelný režim pôdy vplýva vo veľkej miere typ a stav pôdy, to znamená či je pôda suchá, vlhká alebo zamrznutá, kedy sa menia teplotechnické súčinitele ako merná tepelná kapacita a tepelná vodivosť pôdy (tab. 1). Ďalšie faktory ovplyvňujúce teplotové pole sú množstvo prepravovaného zemného plynu a jeho teplota, teplota ovzdušia, ročné obdobie. [2]

Tab. 8 Namerané súčinitele mernej tepelnej kapacity a tepelnej vodivosti

Typ zeminy	Merná tepelná kapacita [J.kg^{-1}.K^{-1}]			Koeficient tepelnej vodivosti [W.m^{-1}.K^{-1}]		
	Stav zeminy			Stav zeminy		
F6	suchá	vlhká	zamrznutá	suchá	vlhká	zamrznutá
	1756	2104	1485	0,63	1,93	1,63

MATEMATICKÝ POPIS RIEŠENIA

Tepelný odpor vrstvy zeminy medzi vonkajším povrchom potrubia a povrchom zeme sa určí z rovnice tepelného odporu zeminy obklopujúcej potrubie v tuhom prostredí. Tepelný odpor z vonkajšieho povrchu potrubia cez zeminu:

$$R_{TL} = \frac{1}{\alpha_1 . D_1} + \frac{1}{2\lambda_1} . \ln\frac{D_2}{D_1} + \frac{1}{2\lambda_2} . \ln\frac{D_3}{D_2} + \frac{1}{2\lambda_3} . \ln\left[\frac{4}{D_3} . \left(H + \frac{\lambda_3}{\alpha_2}\right)\right] \left[\mathrm{m.K.W^{-1}}\right] \quad (2)$$

kde α_1 – súčiniteľ prenosu tepla z plynu na vnútornú stenu potrubia [W.m^{-2}.K^{-1}]
α_2 – súčiniteľ prenosu tepla z povrchu zeme do ovzdušia [W.m^{-2}.K^{-1}]
$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ – súčiniteľ tepelnej vodivosti potrubia, izolácie, zeminy [W.m^{-1}.K^{-1}]
D_1, D_2, D_3 – priemer potrubia, izolácie, zeminy [m]
H – hĺbka uloženia potrubia [m]

Pre výpočet tepelného toku q z plynu prúdiaceho v potrubí cez zeminu na povrch zeme sa stanoví vzťahom:

$$q = \frac{\pi.(t_1 - t_2)}{R_{TL}} \left[\mathrm{W.m^{-1}}\right] \tag{3}$$

kde t_1 – teplota prepravovaného zemného plynu [°C]
t_2 – teplota ovzdušia [°C]
R_{TL} – celkový tepelný odpor [m.K.W^{-1}]

Súčiniteľ prenosu tepla α závisí na vlastnostiach tekutiny, jej pohybovom stave, použitej izolácie. Vzťahy pre výpočet α pre nútené obtekanie plynu rýchlosťou väčšou ako 1 m.s^{-1} a pre vnútorný priemer väčší ako 0,3 m [3]:

$$\alpha_1 = 11{,}63.\frac{v^{0,7}}{D^{0,3}} \left[\mathrm{W.m^{-2}}.K^{-1}\right] \tag{4}$$

$$\alpha_2 = c.\frac{\left(\frac{t_1 + 273{,}15}{100}\right)^4 - \left(\frac{t_2 + 273{,}15}{100}\right)^4}{t_1 - t_2} \left[\mathrm{W.m^{-2}}.K^{-1}\right] \tag{5}$$

kde v – rýchlosť prúdiaceho plynu [m.s^{-1}]
D – vnútorný priemer potrubia [m]
c – konštanta 5,68 [W.m^{-2}.K^{-4}]

Výpočet teplôt na jednotlivých miestach styku vrstiev potrubia, v zemine a na povrchu zeme (obr. 2).

Výpočet teploty t_{s1} (vnútorná stena potrubia)

$$\Delta t_1 = \frac{q}{\alpha_1.\pi.D_1} \left[°\mathrm{C}\right] \qquad t_{s1} = t_1 - \Delta t_1 \left[°\mathrm{C}\right] \tag{6}$$

Výpočet teploty t_{s2} (potrubie – izolácia)

$$t_{s2} = t_{s1} - \frac{q}{2.\pi.\lambda_1}.\ln\frac{D_2}{D_1} \left[°\mathrm{C}\right] \tag{7}$$

Výpočet teploty t_{s3} (vonkajší povrch izolácie)

$$t_{s3} = t_{s2} - \frac{q}{2.\pi.\lambda_2}.\ln\frac{D_3}{D_2} \left[°\mathrm{C}\right] \tag{8}$$

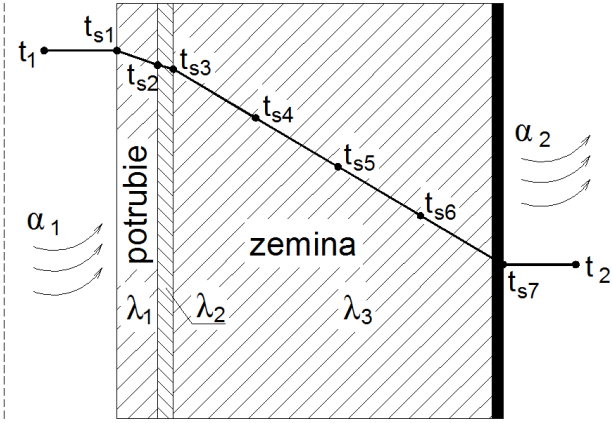
Výpočet teploty v zemine (každých 0,3 m)

$$t_{s4} = t_{s3} - \frac{q}{2.\pi.\lambda_3}.\ln\frac{D_4}{D_3}\,[°C] \qquad (9)$$

pri teplotách t_{s5} a t_{s6} sa budú meniť len priemery

Výpočet teploty t_{s7} (povrch zeme)

$$\Delta t_2 = \frac{q}{\alpha_2.\pi.D_7}\,[°C] \qquad t_{s7} = t_2 - \Delta t_2\,[°C] \qquad (10)$$



Obr. 14 Miesta pre stanovenie priebehu teplôt výpočtom

VÝSLEDKY VÝPOČTOV

Tab. 9 Vypočítané hodnoty tepelných odporov a hustoty tepelných tokov

Stav pôdy		
suchá	vlhká	Zamrznutá
Tepelný odpor [m.K.W^{-1}]		
R_{TL1}	**R_{TL2}**	**R_{TL3}**
1,127189986	0,470779376	0,529981364
Hustota tepelného toku [W.m^{-1}]		
q_1	**q_2**	**q_3**
22,29681025	53,38539135	47,42193393

Tab. 10 Vypočítané hodnoty teplôt v jednotlivých vrstvách potrubia a zeminy

	Teplota [°C]	Teplota vzduchu 18 °C Teplota zemného plynu 26 °C		
		Stav pôdy		
		suchá	vlhká	zamrznutá
potrubie	t_{s1}	25,97243021	25,93398949	25,94136325
	t_{s2}	25,97174259	25,93234312	25,93990079
	t_{s3}	25,34587817	24,43383205	24,6088492
zemina	t_{s4}	24,26571133	23,58961567	23,72091597
	t_{s5}	24,443981963	23,72569195	23,86403881
	t_{s6}	24,56551419	23,828392992	23,96736394
povrch zeme	t_{s7}	17,53564783	16,88819871	17,01239335

ZÁVER

Príspevok stručne charakterizuje tranzitný plynovod, ktorého hlavnou úlohou je medzinárodná preprava veľkého množstva zemného plynu. Teplotný profil okolitej pôdy závisí od teploty prepravovaného plynu a fyzikálnych veličín. Ďalším faktorom je stav pôdy, to znamená, či je pôda suchá, vlhká alebo zamrznutá. V každom stave sa mení súčiniteľ tepelnej vodivosti, čo vplýva na celkový priebeh teplôt. Výsledky výpočtov priebehu teplôt sú v tab. 3, kde je vidieť rozdiel medzi jednotlivými stavmi. Najvyššia teplota v zemine a na povrchu zeme je pri suchej pôde pri tepelnej vodivosti 0,63 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

LITERATÚRA

[1] ŠKVAREKOVÁ, E., MARCIN, M., STEHLÍKOVÁ, B.: influence of the wire strenght variation on the carrying capacity fo the stel wire ropes, In: Sborník vědeckých prací, ISSN 1210-0471

[2] FRESTL, K., MASARYK, M.: Prenos tepla. STU Bratislava, 2011, ISBN 972-80-227-3534-6

[3] KNÍŽAT, B., RAJZINGER, J.: východiská pri stanovovaní energetickej náročnosti tranzitních plynárenských sústav. In: Setkáni kateder hydromechaniky a termomechaniky: Seznam abstraktu a článku, Blansko, 2005

VPLYV CHEMICKÉHO ZLOŽENIA A SPRACOVANIA HLINIKOVÝCH ZLIATIN AlMgSiPb A AlMg1SiCu NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI

INFLUENCE OF CHEMICAL COMPOSITION AND TREATMENT ON MECHANICAL PROPERTIES OF ALUMINIUM ALLOY AlMgSiPb AND AlMg1SiCu

Daniela Žabecká
TUKE HF Katedra Náuky o materiáloch, Park Komenského 11, Košice

ABSTRACT:
The paper is concerned with aluminium alloy EN AW 6012 and aluminium composite EN AW 6061 (matrix compostie basen on EN AW 6061). For those materials was conducted the examination the mechanical properties of static tensile test at room temperature (yield strength, tensile strength elongation, contraction) and Vickers hardness test under loads HV10 and HV30.

ÚVOD:

Hliník sa vyznačuje výbornou elektrickou vodivosťou, plastickosťou aj v oblasti záporných teplôt, odolnosťou voči korózii vďaka ochrannej vrstve oxidu hlinitého (Al_2O_3). Vzhľadom na široké možnosti využitia hliníku v chemickom, hutníckom, strojárenskom a potravinárskom priemysle sa hľadajú cesty zvyšovania jeho mechanických vlastností cestami legovania, mechanického a tepelného spracovania. Uvedené technológie spracovania umožňujú zvýšiť čistotu kovovej matrice (nečistoty ako železo a kremík znižujú ťažnosť a zvyšujú pevnosť a tvrdosť). Titán, zirkón a bór zjemňujú štruktúru hliníka a umožňujú regulovať veľkosť zrna. Nové smery legovania umožňujú vytvárať zliatiny kompozitného typu, kde hliník môže byť spevnený keramickými časticami (karbid kremíka, oxid hlinitý). V dôsledku tohto spevnenia dostávame kompozit s vyššiou tuhosťou a pevnosťou. Hliníkové kompozity s časticami SiC sa používajú na časti motorov, brzdové korúče dokonca aj golfové palice a rámy bicyklov [1-2].

METODIKA EXPERIMENTOV:

Pre skúšky boli použité hliníkové tyče s kruhovým prierezom, a to hliníková zliatina EN AW 6012 a hliníkový kompozit EN AW 6061 [3]. Materiály boli tepelne spracované pod označením T4 a T6 [4]. Mechanické vlastnosti boli sledované statickou skúškou v ťahu postupom uvedeným v norme STN EN ISO 6892-1 [5]. Skúška bola vykonaná na trhacom stroji ZWICK 1387 a moduly pružnosti sa hodnotili pomocou extenzometra WN2 52497. Vzniknuté lomové plochy po skúške boli pozorované rastrovacím elektrónovým mikroskopom. Na experimentálnych vzorkách bola vykonaná skúška tvrdosti podľa Vickersa pri zaťaženia HV10 a HV30

v priečnom a pozdĺžnom reze. Princíp skúšky spočíva vo vtlačovaní štvorbokého ihlana z diamantu do povrchu skúšaného materiálu zaťažujúcou silou F.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ:

Chemické zloženie experimentálnych materiálov je uvedené v Tab. 1. Zliatina EN AW 6012 (AlMgSiPb) s tepelným spracovaním T4 a kompozit EN AW 6061 (AlMg1SiCu) so stavom tepelného spracovania T6.

Tab. 11 Chemické zloženie zliatiny EN AW 6012 a kampozitu EN AW 6061 [wt.%]

Označenie	Al	Si	Mg	Zn	Mn	Cu	Fe	Ti
EN AW 6012	97,3	0,6	0,6	0,30	0,40	0,10	0,50	0,20
EN AW 6061*	96,76	0,6	1,0	0,25	0,15	0,28	0,70	0,20

T4 – rozpúšťacie žíhanie, tvárnenie za studena a prirodzené starnutie
"Materiál po vylisovaní bez tepelného spracovania, čiastočne prirodzene vystarnutý

Mechanické vlastnosti po skúškach v ťahu a tvrdosti sú uvedené v Tab. 2 a Tab. 3.

Tab. 2 Hodnoty mechanických vlastností ťahovou skúškou zliatiny EN AW 6012 a kompozitu EN AW 6061

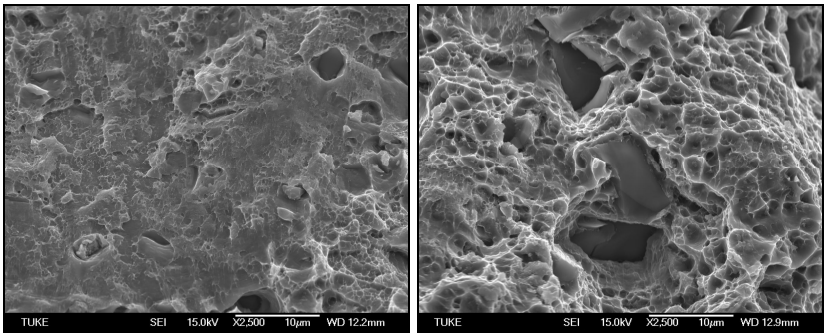
Označenie	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A_5 [%]	Z [%]	E [GPa]
EN AW 6012	309	350	18	23	75
EN AW 6061	205	274	9	9	110

Tab. 3 Namerané hodnoty tvrdosti skúškou podľa Vickersa, zliatiny EN AW 6012 a kompozitu EN AW 6061

Označenie	EN AW 6012		EN AW 6061	
Zaťaženie	**HV10**	**HV30**	**HV10**	**HV30**
Pozdĺžny rez	101	99	77	80
Priečny rez	102	100	88	80

Ako je možné vidieť najvyššie mechanické vlastnosti pri danom tepelnom spracovaní boli dosiahnuté na zliatine EN AW 6061, kde medza klzu je 309 MPa a medza pevnosti je 350 MPa. Najvyššia tvrdosť bola nameraná na uvedej zliatine v pozdĺžnom ako aj priečnom reze.

Lomové plochy dokumentované rastrovacím elektrónovým mikroskopom sú uvedené na Obr. 1. Zliatina EN AW 6012 a kompozit EN AW 6061 mali jamkový charakter porušenia.



Obr. 1 Lomová plocha zliatiny EN AW 6012 a kompozitu EN AW 6061

Ako je možné vidieť Obr. 1 na lomovej ploche kompozitu EN AW 6061 sa nachádzajú častice karbidu kremíka (SiC), ktoré tento kompozit obsahuje.

ZÁVER:

Skúškami mechanických vlastností a meraním tvrdosti na zliatine EN AW 6012 a zliatine kompozitného typu EN AW 6061 bolo zistené že:

a. Zliatina EN AW 6012 dosahuje pevnosť R_m = 350 MPa, kompozit EN AW 6061 má pevnosť R_m 274 MPa.
b. Tvrdosť zliatiny EN AW 6012 v pozdĺžnom aj priečnom reze je najvyššia pričom dosahuje hodnoty v priemere 100 pri zaťaženiach HV10 a HV30. Naopak kompozit pri oboch stavoch dosahuje nižšie hodnoty tvrdosti.
c. Modul pružnosti E zliatiny kompozitného typu EN AW 6061 vzrástol na hodnotu 110 GPa oproti 75 GPa u zliatiny EN AW 6012.

LITERATÚRA:

LITERATÚRA (ARIAL, tučné 9 b.)

[1] OLIVA, A. I. et all.: AlCu alloy films prepared by the thermal diffucion technique. In Materials characterization, 2010, s. 696-702
[2] DRÁPALA, J. Vybrané binárni diagramy hliník-příměs. In Encyklopedie hliníku, 2005, s. 162-227, ISBN 80-89041-88-4
[3] JELÍNKOVÁ, V.: Označování slitin hliníku. In Encyklopedie hliníku, 2005, s 33 - 37 ISBN 80-89041-88-4,
[4] LUKÁČ, I.: Tepelné zpracování hliníku a jeho slitin. In Encyklopedie hliníku, 2005, ISBN 80-89041-88-4, s. 379-410
[5] STN EN ISO 6892-1 420310:2010. Kovové materiály. Skúška ťahom pri teplote okolia.

Poďakovanie*:*

Za poskytnutie experimentálneho materiálu ďakujeme: Doc. M. Škrobianovi a Ing. M. Bajcurovi.

VPLYV PRÍDAVKU DREVENÉHO UHLIA NA VÝROBNOSŤ A KVALITU LABORATÓRNE VYROBENÉHO AGLOMERÁTU

INFLUENCE OF THE ADDITION OF CHARCOAL TO THE PRODUCTIVITY AND QUALITY OF LABORATORY PRODUCED SINTER

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

ABSTRACT
Declining world reserves of fossil fuels, alternative renewable energy resources become more and more used. This theme is global and extends also into the process of metallurgy. On the first place of this process there are the fosil fuel savings,using alternative forms of fuels. Its an up to date theme of many researches, which application a renewable energy source with the same amount of solid carbon into the sinter process. This alternative fuel is being aplicated by research only in laboratory conditions yet, using info using information available from the process of combustion.
Kľúčové slová: alternative fuel, charcoal, iron ore sinter

ÚVOD

Aglomerát prináša do vysokopecného procesu viac než 75% železa. Výroba kvalitného aglomerátu je dôležitým faktorom pre výrobu kvalitného surového železa, od ktorého je závislý celkový hutnícky cyklus [1].
Okrem toho, že aglomerát je hlavným nosičom železa, jeho výrobný proces patrí k najväčším producentom skleníkových plynov. Tieto plyny nepriaznivo vplývajú na životné prostredie, čo vedie k rozvoju a k intenzifikácií výrobných krokov. Jedným z krokov intenzifikácie procesu je aplikácia alternatívnych zdrojov energie, ktoré sú ľahko dostupné. Ľahko dostupným obnoviteľným zdrojom energie je biomasa.[2]
Pre aglomeračný proces je alternatívnym palivom zatiaľ drevná biomasa, ktorej vhodnosť pre aglomeračný proces je skúmaná v laboratórnych podmienkach. Drevná biomasa pridávaná do aglomeračného procesu sa do procesu nepridáva len kvôli zníženiu skleníkových plynov, ale aj kvôli úspore prachového koksu. Samozrejme, že pri úspore prachového koksu nemôžeme zabudnúť na zachovanie energetického potenciálu paliva. Tento energetický potenciál paliva sa dá dosiahnuť zatiaľ pri aplikovaní dreveného uhlia do aglomeračného procesu.
Drevené uhlie svojimi vlastnosťami sa približuje k vlastnostiam prachového koksu. Obsahuje skoro rovnaký obsah pevného uhlíka, nižší obsah popola a samozrejme v niektorých prípadoch má aj vyššiu výhrevnosť [3].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Za účelom stanovenia množstva dreveného uhlia pre aglomeračný proces bolo vykonaných 12 spekaní v laboratórnej spekacej panvičke umiestnenej na hale

KMŽaZ. Bolo pripravených 12 aglomeračných vsádzok, ktoré obsahovali rôzne množstvá dreveného uhlia (tab. 1). Pred vsadením do laboratórnej spekacej panvičky boli všetky vstupné materiály podrobené analytickému rozboru (tab. 2).

Tab. 1 – Obsah dreveného uhlia v aglomeračných vsádzkach

Označenie	BIO 1	BIO 2	BIO 3	BIO 4	BIO 5	BIO 6	BIO 7	BIO 8	BIO 9	BIO 10	BIO 11	BIO 12
Drevené uhlie	0 %		8%		14%		20%		45%		50	85

Tab. 2 - Analytický rozbor

	$Fe_{celk.}$	FeO	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Mn	C	S
	[%]								
Koncentrát	67,91	28,45	4,92	0,21	0,34	0,18	0,03	0,087	0,148
Agloruda	56,19	0,72	17,2	0,1	0,27	0,59	0,02	0,03	0,015

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	C
	[%]				
Vápenec	1,35	0,89	49,63	4,44	12
Dolomit	2,37	1,16	30,28	19,96	12,5

	W	A	V^{daf}	S^{d}	Cl^{d}	H^{daf}	C^{daf}	N^{daf}	Výhrevnosť
	[%]								[MJ/kg]
Prachový koks	0,8	14,5	3,5	0,59	0,030	0,79	96,9	0,84	28,16
Drevené uhlie	1,8	2,3	6,4	0,05	0,001	1,39	94,4	0,44	32,05

VÝSLEDKY A DISKUSIA

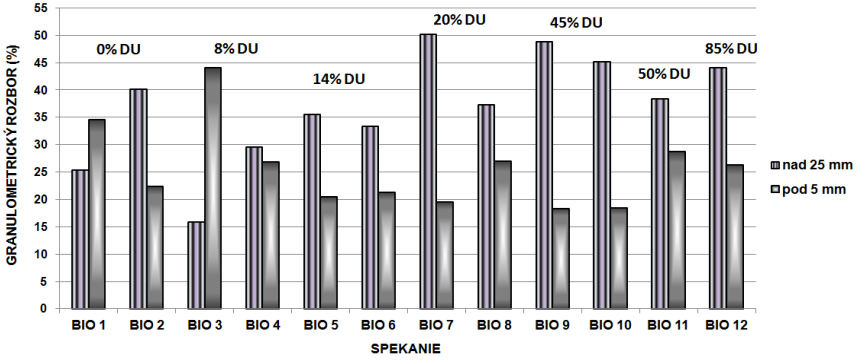
Aglomeráty vyrobené v laboratórnej spekacej panvičke boli po vyklopení z nej a následnom vychladnutí podrobené skúškam, ktorými sa stanovuje kvalita aglomerátu. Tieto skúšky boli rozdelené do dvoch skupín:

- granulometrický rozbor
- bubnová ISO skúška

Prvú skupinu tvoril granulometrický rozbor vyrobených aglomerátov, ktorý bol vykonaný podľa normy STN 44 1814. Granulometricky rozbor bol vykonaný pomocou vibračného kyvadlového triediča KVT-U-2 so sitami s veľkosťou ôk 25 mm,10 mm a 5 mm. Tieto sitá nám udávajú zrnitostné triedy aglomerátu nad 25 mm, 25 – 10 mm, 5 – 10 mm a pod 5 mm. Aglomerát zrnitostnej triedy pod 5 mm je označovaný ako vratný a je spätne vracaný do aglomeračného procesu. Z prevádzkového hľadiska sa najviac do pomeru pre porovnanie uvádza a zohľadňuje sitový rozbor nad 25 mm a pod 5 mm (obr. 1). Avšak pre stanovenie výťažnosti (kg) alebo koeficientu výrobnosti (%) sú potrebné všetky zrnitostné triedy nad 5 mm.

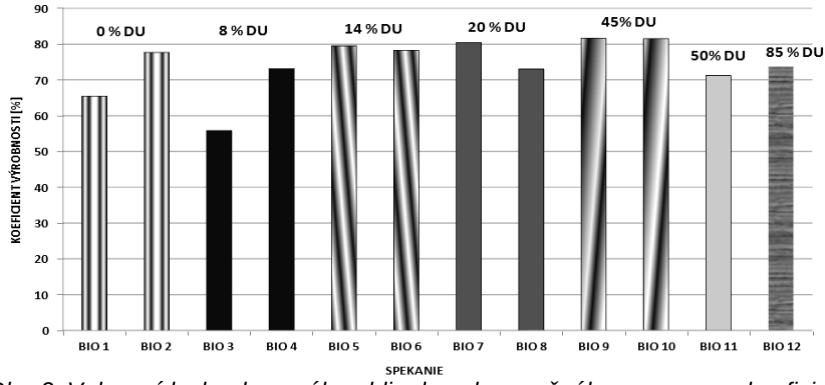
Na obr. 1 je viditeľný vplyv dreveného uhlia, ktorý bol pridaný do aglomeračných vsádzok. Ako je možné vidieť náhrada paliva s 8% dreveného uhlia u spekania BIO 3 mala nepriaznivý vplyv na granulometriu. V tomto prípade došlo k výrobe veľkého množstva podsitnej frakcie. Dôvodov pre nedosiahnutie vhodných výrobných podmienok, od ktorých sa odzrkadľuje aj kvalita aglomerátov je viacero, napr. vlhkosť vsádzky, teplota a doba spekania. Táto chyba pri spekaní BIO 3 nijako neovplyvňuje fakt, že tu vzniká možnosť uvažovať o aplikácii až 45% dreveného uhlia do vsádzky. Zvýšením obsahu dreveného uhlia v aglomeračnej vsádzke nad 45% má negatívne dopady na spekanie, ako aj na kvalitu vyrobeného aglomerátu. Tento vplyv dreveného uhlia je viditeľný pri spekaniach BIO 11 a BIO 12. Aby sa dalo hovoriť o optimálnom množstve prídavku dreveného uhlia, je potrebné vykonať ešte niekoľko spekaní v intervale od 14% - 45%. Pomocou týchto spekaní by bolo

možné určiť optimálne množstvo alebo úzky interval alternatívneho paliva pre náhradu prachového koksu. Optimalizácia je potrebná z dôvodu úspory prachového koksu ale hlavne kvôli kvalite vyrobeného aglomerátu a chodu aglomeračného procesu.



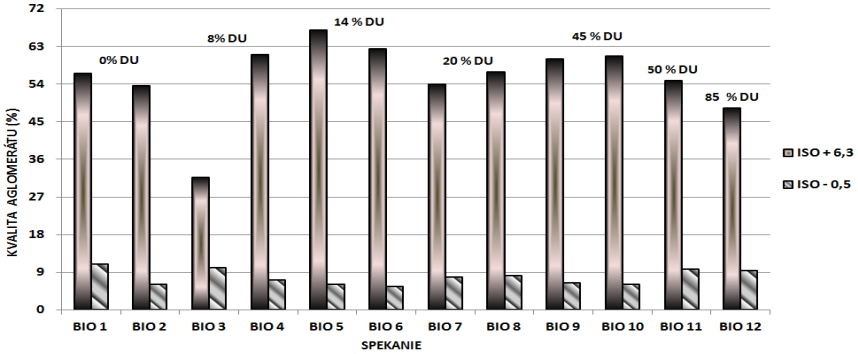
Obr. 1 Granulometricky rozbor laboratórne vyrobeného aglomerátu (nad 25 mm a pod 5 mm) s prídavkom dreveného uhlia (DU)

Prídavok dreveného uhlia mal taktiež vplyv aj na koeficient výrobnosti (obr. 2). Na obr. 2 je vidno kladný vplyv prídavku dreveného uhlia na výrobnosť. Spekanie BIO 3 a dôvody zníženia hodnôt výrobnosti sú spomenuté už vyššie.



Obr. 2 Vplyv prídavku dreveného uhlia do aglomeračného procesu na koeficient výrobnosti

Do druhej skupiny skúšok pre určenie kvality aglomerátu sa zaraďuje bubnová ISO skúška, ktorá je obsiahnutá v norme STN ISO 3271 (44 1570) a stanovuje nám pevnosť aglomerátu (obr. 3). Touto skúškou bol stanovený index pevnosti aglomerátu $ISO_{+6,3}$ – podiel frakcií nad 6,3 mm a index oderu aglomerátu $ISO_{-0,5}$ – podiel frakcií pod 0,5 mm. Rozptyl hodnôt $ISO_{+6,3}$ a $ISO_{-0,5}$ pri pozorovaných vzorkách aglomerátov nebol veľký. Pre $ISO_{+6,3}$ sa hodnoty pohybovali od 48% do 67% a u $ISO_{-0,5}$ bol rozptyl hodnôt od 5,5% do 11%. V obidvoch prípadoch sa do úvahy nebralo spekanie BIO 3.



Obr. 4 Kvalita aglomerátu podľa stanovenej pevnosti a oderu

ZÁVER:

Cieľom tejto práce bolo pomocou laboratórnych spekaní určiť možnosť náhrady prachového koksu dreveným uhlím a jeho vplyv na kvalitu a výrobnosť aglomerátu. Z laboratórnych spekaní a následného vyhodnotenia, ktoré boli vyššie spomenuté vyplýva, že vo viacerých smeroch došlo k zlepšeniu.

Zahraničné výskumy vykonané Gan a jeho kolektívom potvrdzujú možnosť pridania dreveného uhlia do aglomeračného procesu v množstve až 40%. Pri prekročení tejto hodnoty v ich aglomeračných vsádzkach došlo k zhoršeniu výrobných procesov a kvalitatívnych parametrov aglomerátov. [1]

Porovnaním ich štúdie s našimi spekaniami je tu predpoklad pre náhradu prachového koksu dreveným uhlím až na hodnotu 45%. Na základe vykonaných laboratórnych spekaní a získaných výsledkov z nich je možné konštatovať, že drevené uhlie je vhodným alternatívnym palivom pre aglomeračný proces Pre presnejšie stanovenie optimálneho množstva náhradného paliva je potrebné vykonať ešte ďalšie spekania.

POĎAKOVANIE:

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja (APVV), Slovenská republika, č APVV-0405-11.

LITERATÚRA:

[1] GAN, M. – FAN, X. – CHEN, X. – JI, Z. – LV, W. – WANG, Y. – YU, Z. – JIANG, T.: Reduction of Pollutant Emission in Iron Ore Sintering Process by Applying Biomass Fuels. Čína, Apríl 2012, ISIJ International, Vol. 52, č. 9

[2] NORGATE, T. – HAQUE, N. – SOMERVILLE, M. – JAHANSHAHI, S.: The Greenhouse gas footprint of charcoal production and of some applications in steelmaking,2011 http://www.conference.alcas.asn.au/2011/norgateetalv2.pdf

[3] LOVEL, R.R. – VINING, K.R. – DELL´AMICO, M.: The influence of fuel reactivity on iron ore sintering. Austrália, November 2008, ISIJ International, Vol. 49, č. 2

VALCOVANIE DYNAMO OCELÍ V CRYO PODMIENKACH

ROLLED DYNAMO STEEL IN CRYO CONDITIONS

Peter Bella

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

ABSTRACT
This paper focuses on the dynamo steel. Evaluated the force-deformation conditions, structure examined and compared the results rolled in classic terms and cryo condition.

ÚVOD
Elektrotechnické ocele patria do skupiny magneticky mäkkých materiálov a sú známe pre ich dobré magnetické vlastnosti, ako sú vysoký elektrický odpor a nízke magnetické straty, ktoré sa dosahujú vysokým obsahom kremíka [1,2|. Neorientované elektrotechnické ocele sa vyznačujú približne rovnakými magnetickými vlastnosťami vo všetkých smeroch roviny plechu. Z tohto dôvodu je optimálne ak smerová izotrópia magnetických vlastností v neorientovaných elektrooceliach je zabezpečená kubickou textúrou {100} <0vw> [3,4]. Zlepšenie magnetických vlastností často spôsobuje zhoršenie mechanických vlastností. Zlepšenie magnetických vlastností v elektrooceliach zahŕňa optimalizáciu viacerých dôležitých fyzikálno-metalurgických charakteristík ako sú veľkosť zrna, kryštalografická textúra, stavba hraníc zŕn a sekundárne inklúzie. Pohyb hraníc zŕn v interakcii s precipitáciou predstavujú základné fyzikálne deje pri evolúcii mikroštruktúry a textúry v priebehu termo-mechanických procesov výroby elektrotechnických ocelí [5,6]. Finalizácia výroby elektrotechnických ocelí pozostáva z valcovania za studena s následným tepelným spracovaním. Pásmo deformácie procesov valcovania sa vyznačuje náchylnosťou na tvorbu heterogénnej plastickej deformácie v objeme materiálu, ktorá závisí od vonkajších a vnútorných pomerov valcov a defomovaného materiálu [7,8,9,10]. Dynamo ocele sa vyrábajú a dodávajú zo studených valcovní v dvoch stavoch: 1. V stave finálne žíhanom; 2. Bez finálneho žíhania (tzv. semifiniš; žíhanie prebehne u výrobcu magnetických obvodov). Normy dynamo ocelí neobsahujú žiadny predpis chemického zloženia. Je na technologických možnostiach výrobcu studeného pásu aké zvolí chemické zloženie, aby dosiahol požadované magnetické resp. iné vlastnosti predpísané normou.

EXPERIMENTÁLNE METODIKY A MERANIA
Na experiment bola použitá oceľ o chemickom zložení uvedenom v tab. 1.

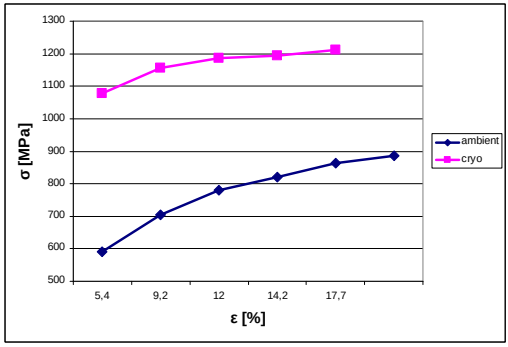
Tab. 1 Chemické zloženie dynamo ocele

Fe	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Al
95,84	<0,003	3,4605	0,233	0,009	<0,001	0,018	0,006	0,41

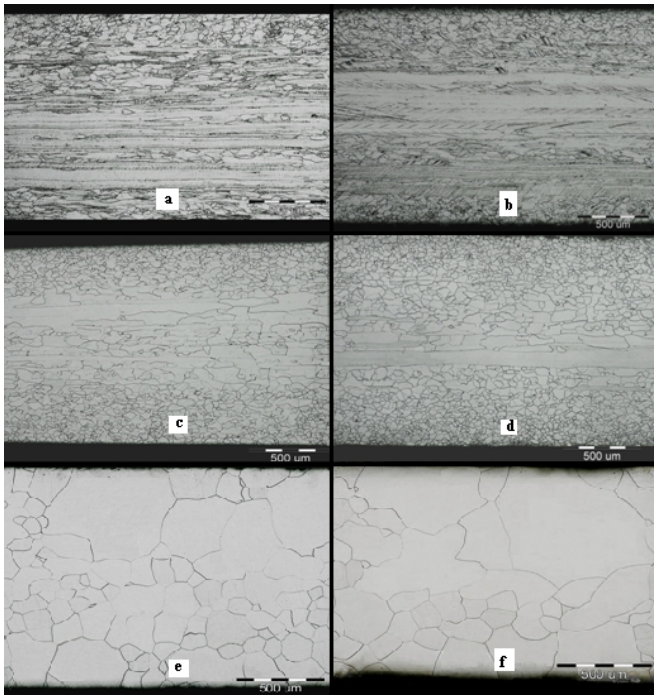
Vzorky boli valcované v dvoch teplotných režimoch. Vzorky spracované v cryo podmienkach boli ponorené do tekutého dusíka na dobu 30min a následne valcované pri rôznych stupňoch deformácie. Druhá skupina vzoriek bola valcovaná pri teplote okolia, teda za studena, taktiež pri rôznych stupňoch deformácie. Na valcovacej stolici Duo 210 boli merané valcovacie sily pomocou tenzometrických snímačov. Následne boli vzorky žíhané v peci pri teplotách 800 a 1100°C. Predmetom výskumu bolo pozorovanie vývoja štruktúry pri jednotlivých podmienkach pomocou optickej svetelnej mikroskópie.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Obr. 1 dokumentuje porovnanie napätí pri valcovaní dynamo ocelí pri cryo a klasických podmienkach. Z grafickej závislosti vyplýva, že dynamo ocele pri valcovaní v cryo podmienkach dosahujú výrazne vyššie hodnoty deformačného odporu ako pri klasických podmienkach. Je to spôsobené tým, že pri kryovalcovaní nedochádza k odpevneniu štruktúry a materiál vykazuje vyššie pevnostné vlastnosti. Na Obr. 2 je porovnaná mikroštruktúra po valcovaní v cryo podmienkach a po valcovaní za studena. Na štruktúre po valcovaní v cryo podmienkach sú viditeľné charakteristické pásy, ktoré sa vytvorili na povrchu a aj po hrúbke materiálu. Jedná sa o súbor rovnobežných sklzových rovín, na ktorých sa realizoval sklz (dislokáciami). Na miestach vzniku rovnobežných pásov v rámci zrna je možné pozorovať náznaky dvojčatenia. Na štruktúre po valcovaní za studena charakteristické pásy neboli pozorované. Pri teplote žíhania 800°C došlo ku výraznej rekryštalizácii. Pri teplote 1100°C došlo ku abnormálnemu rastu zrna aj pri cryo podmienkach a teplote okolia, avšak pri cryo podmienkach boli zrná väčšie.



Obr. 1 Porovnanie vlastností dynamo ocelí pri cryo a klasických podmienkach



Obr. 2 Štruktúry dynamo ocele po valcovaní:
1.v cryo v podmienkach:
a) bez žíhania; c) žíhané pri t =800°C; e) žíhané pri t =1100°C
2. pri teplote okolia:
b) bez žíhania; d) žíhané pri t =800°C; f) žíhané pri t =1100°C

ZÁVER

Z nameraných výsledkov je možné formulovať nasledujúce závery:

1. Dynamo ocele pri valcovaní v cryo podmienkach dosahujú výrazne vyššie hodnoty deformačného odporu ako pri klasických podmienkach. Pri valcovaní v cryo podmienkach nedochádza k odpevneniu štruktúry a materiál vykazuje vyššie pevnostné vlastnosti.
2. Pri valcovaní v cryo podmienkach bez následného žíhania sa na povrchu a aj po hrúbke materiálu vytvárajú sklzové pásy a náznaky tvorby dvojčatenia. Na štruktúre po valcovaní za studena sa charakteristické pásy, ani náznaky tvorby dvojčatenia nevyskytovali. V obidvoch prípadoch môžeme pozorovať predĺžené zrná v strede hrúbky materiálu.
3. Pri teplote 800°C došlo k výraznej rekryštalizácií po celej hrúbke materiálu.

4. Pri teplote 1100°C došlo ku abnormálnemu rastu zŕn. Väčší nárast bol zaznamenaný pri cryo podmienkach. Zrejme to bolo spôsobené potlačením dynamickej rekryštalizácie pri valcovaní v cryo podmienkach, čo sa následne prejavilo počas žíhania pri teplote 1100°C. V materiáli boli uvoľnené zabrzdené vnútorné pnutia, čo malo za následok vytvorenie nových nukleácií.

LITERATÚRA

[1]K. M. YOUSSEF, R.O. SCATTERGOOD, K.L. MURTY: Ultrahigh strength and high ductility of bulk nanocrystalline copper. In: Appl. Phys. Lett. roč. 87, 2005, č. 091904

[2]L. LU, Y.F. SHEN, X.H. CHEN, L.H. QIAN, K. LU: Ultrahigh Strength and High Electrical Conductivity in Copper. In: Science roč. 304, 2004, s. 422

[3]R. Z. VALIEV, I.V. ALEXANDROV, Y.T. ZHU, T.C. LOWE: Paradox of Strength and Ductillity Processed Bysevere Plastic Deformation. In: Journal of Materials Research. roč.17, 2002, s. 5-8

[4]Y.M. WANG, M.W. CHEN, F. ZHOU, E. MA: High tensile ductility in a nanostructured metal. In: Nature. roč. 419 , 2002, s. 912

[5]R. Z. VALIEV, I.V. ALEXANDROV, Y.T. ZHU, T.C. LOWE: Paradox of Strength and Ductillity Processed Bysevere Plastic Deformation. In: Journal of Materials Research. roč.17, 2002, s. 5-8

[6]L. M. GALANTUCCIA, L. TRICARICO: Grain Growth and Texture Evolution In:Mater. Process. Technol. roč. 494, 1999, s. 92-93

[7]X. X. HUANG, N. HANSEN, N. TSUJI: Effect of thermal annealing on mechanical properties of a nanostructured copper prepared by means of dynamic plastic deformation. In: Science, roč. 312, 2006, s. 249

[8]Y.H. ZHAO, J.F. BINGERT, ET AL: Simultaneously increasing the ductility and strength of ultra-fine-grained pure copper. In: Adv. Mater. roč. 18 , 2006, s. 22

[9]J. TIŽA, T. KVAČKAJ , M. LUPTÁK: The measurement and the interpretation of the force parameters during ECAP process. In Acta Metallurgica Slovaca, Vol. 15, 2009, No. 4, p. 241-247

[10]L. DRAGOŠEK, A. KOVÁČOVÁ, R. KOČIŠKO, J. TIŽA, J. SAS: Production and properties of aluminium foam. In: Metallurgia junior 2012, p. 113-116

ANALÝZA DEJOV PRI PRETAVOVANÍ Al - ODPADOV

ANALYSIS OF PHENOMENA OCCURING IN THE AL-WASTE REMELETING AGGREGATE

Peter Hijj, Augustín Varga
Katedra pecí a teplotechniky, Hutnícka fakulta,
Technická univerzita v Košiciach

ABSTRACT
Analysis of the phenomena which occur in the furnace aggregate is the base for the furnace optimisation process. To be able to perform such operation, it is necessary to map the temperatures distribution and assess the furnace performance based on the executed balances calculation. Present paper deals with the description of the temperature related phenomena occurring in the rotary kiln for the alumina scrap remelting.

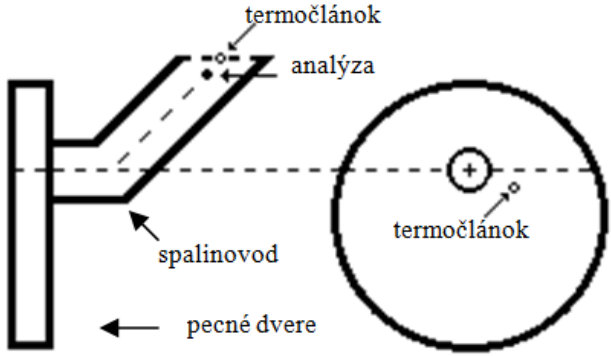
ÚVOD
V sledovanom agregáte na pretavovanie Al – šrotu sa ako zdroj paliva využíva zemný plyn, ktorý je spaľovaný so 100 percentným kyslíkom. Táto technológia umožňuje dosahovanie vysokých teplôt a zamedzuje vzniku NOx zo vzduchu. Pecné agregáty tohto typu sa využívajú k pretavovaniu menšieho množstva vsádzaného kovu o nižšej kvalite. Preto je nutné k procesu dodávať legúry vo forme soli, ktoré upravia zloženie vsádzaného kovu.
Na obrázku 1 je možné sledovať schematické znázornenie rotačnej pece na pretavovanie Al – šrotov.

Obr. 1 Grafické znázornenie pece na pretavovanie Al – odpadov [1]

ANALÝZA TEPELNÝCH DEJOV V AGREGÁTE

V pecnom agregáte je dôležité sledovanie rozmiestnenia teplotových polí. V prípade rotačnej pece je možné sledovať teplotu na výstupe zo spalinovodu a teplotu v pecnom priestore.

Na obrázku 2 je znázornené rozmiestnenie termočlánkov v sledovanej peci.



Obr. 2 Rozmiestnenie termočlánkov sledovanom agregáte

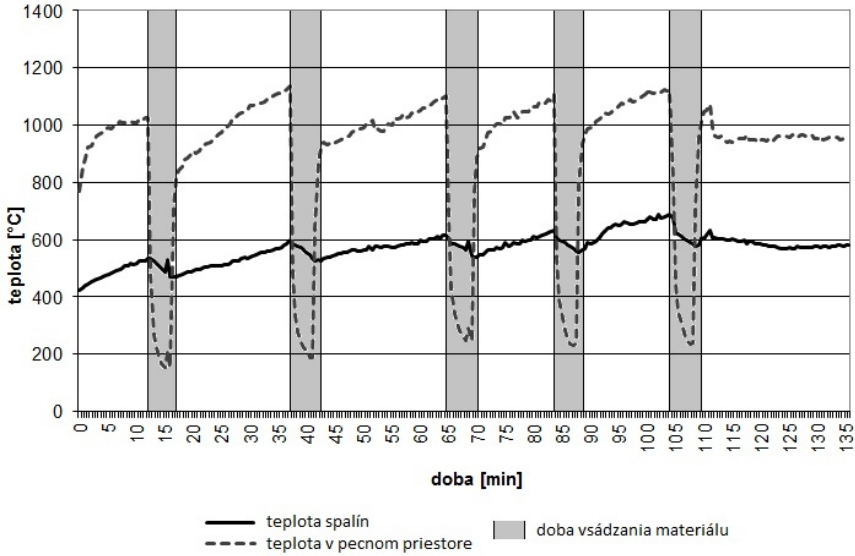
Meranie týchto teplôt sa uskutočnilo počas sledovanej tavby v minútových intervaloch. Meranie tepelno-technických parametrov pozostávalo z:

- merania teplôt v pecnom priestore termočlánkom umiestneným vo dverách agregátu – merací hrot vyčnieva cca 2 cm z dverí agregátu umiestneného ako to znázorňuje obr. 2. Hodnoty sa zaznamenávali pomocou záznamovej jednotky
- merania teplôt odchádzajúcich spalín termočlánkom na ústi spalinového kanála. Hrot termočlánku bol umiestnení v osi tohto kanála. Podobne ako v predošlom prípade sa údaje zaznamenávali pomocou záznamovej jednotky.

Dĺžka trvania tavby bola 135 minút. V nasledujúcej tabuľke sú uvedené hmotnostné pomery vsádzaného a vytaveného kovu

Tab.1 Hmotnostná bilancia sledovanej tavby

Hmotnostná bilancia			
Vstupujúce množstvá	Vsádzaný šrot	2 024	[kg]
	Soli	120	[kg]
	Množstvo zemného plynu	73,34	[N.m^3]
Vystupujúce množstvá	Vytavený hliník	1 058	[kg]
	Troska	1 086	[kg]
	Zoxidovaný hliník	64	[kg]



Obr. 3 Priebeh meraných teplôt v pecnom agregáte

Na obrázku 3 je zobrazený priebeh meraných teplôt počas jednej tavby v peci. V pecnom agregáte dochádzalo k vysokým výkyvom meraných teplôt počas periódy vsádzania. Tento efekt bol spôsobený umiestnením termočlánkov na dvierkach pece, ktoré sú v čase vsádzania kovu otvorené.
Z grafického priebehu teplôt je evidentné, že v pecnom priestore sú dosahované vysoké teploty. Tento efekt je spôsobený využívaním technológie oxy – spaľovania.

ANALÝZA TEPELNÉHO ZDROJA PECE

Privedené teplo do procesu pochádza z dvoch zdrojov a to spaľovania zemného plynu a priebehu exotermických reakcií sprevádzajúcich proces tavenia. Exo reakcie tvoria veľký podiel privedeného tepla a to až cca 30 - 40 % čo odpovedá prepalu kovu cca 6 – 10 %. Na priebeh exotermických reakcií sa spotrebuje časť hliníka, ktorý prechádza na Al_2O_3. Túto stratu hliníka je možné eliminovať nastavením prebytku oxidačného činidla a zamedzením prisávania falošného vzduchu. Toto teplo však je nutné dodať do pecného priestoru vo forme chemického tepla. Približne je možné určiť, že jeden kilogram prepáleného hliníka je nutné nahradiť cca 0,8 m^3 zemného plynu.
V tabuľke 2 sú zobrazené jednotlivé merné spotreby energií využitých v pecnom agregáte.

Tab.2 Merná spotreba energie sledovanej tavby

Merná spotreba		
Merná spotreba tepelnej energie	4,36	[GJ.t^{-1}]
Merná spotreba zemného plynu	74,47	[m^3.t^{-1}]
Merná spotreba energie zemného plynu	2,71	[GJ.t^{-1}]

V tabuľke 3 sú zobrazené jednotlivé položky využitia kyslíka v pecnom priestore.

Tab.3 Položky využitia kyslíka v pecnom agregáte

Jednotlivé položky využitia kyslíka		
Množstvo kyslíka využitého na prepal hliníka	93,33	[kg]
	65,33	[m^3]
Množstvo kyslíka využitého na spálenie zemného plynu	169,1	[m^3]
Potrebný prebytok kyslíka	1,53	[-]
Množstvo prisatého vzduchu cez štrbinu	2,08	[m^3.m^{-3}]

ZÁVER

Analýza tepelných dejov hodnotí kvalitatívnu úroveň pece. Dôležitým parametrom prevádzky zariadenia je teplota v pecnom priestore a taktiež teplota spalín. V rotačnej peci na zemný plyn s využitím technológie oxy – spaľovania sa dosahujú vyššie teploty ako pri konvenčnom spaľovaní. O čom svedčí aj merná spotreba paliva v pecnom agregáte tohto typu.

LITERATÚRA

[1] Plynová rotačná taviaca pec PR 2700 Al <Zdroj on-line: http://www.poziadavka.sk/img_users/ponuky/full/37480.gif>
[2] MICHNA, Štefan a kol.: Encyklopédie hliníku, ISBN 80-89041-88-4, Prešov, 2005.
[3] Energetická analýza rotačnej pece na spracovanie AL šrotov. Spáva TUKE, HF, Katedra pecí a teplotechniky. Košice, január 2011.
[4] VARGA, Augustín: Tepelná technika v hutníctve, ISBN 80-7099-449-5, Košice, 1999.
[5] RÉDR, M. - PŘÍHODA, M.: Základy tepelné techniky, Praha, SNTL 1991
[6] HAŠEK, P.: Tabulky pro tepelnú techniku, Ostrava, 1979

VÝBER METÓDY PRE VÝPOČET PFC EMISIÍ Z ANÓDOVÉHO EFEKTU

SELECTION OF METHOD FOR CALCULATION OF PFC EMISSIONS FROM ANODE EFFECT

Zuzana Jurčišinová
Hutnícka fakulta Technickej univerzity v Košiciach
Katedra integrovaného manažérstva

ABSTRACT
The main aim of this paper is to briefly describe methods for calculation of PFC emissions from anode effect in primary aluminium production.

ÚVOD
Pri elektrolytickej výrobe hliníka s poklesom koncentrácie oxidu hlinitého v elektrolyte rastie napätie na elektrolyzéri. Pri poklese koncentrácie pod určitú limitnú hranicu sa začne na anóde vylučovať fluór, ktorý reaguje s uhlíkom za tvorby PFC emisií. Pod anódou sa vytvorí izolujúca vrstva plynu a zmení sa i zmáčanie anódy, čím sa zvyšuje odpor elektrolyzéra. Tento jav sa nazýva anódový efekt. [1, 2]
Medzivládny panel o klimatických zmenách (IPPC - Intergovernmental Panel on Climate Change) – medzinárodná organizácia pre posudzovanie klimatických zmien vo svete zverejnila v roku 2006 metódy pre výpočet PFC emisií z výroby hliníka, ktoré sú stručne popísané v tomto príspevku. [3]

Metóda stupňa 1: Použitie štandardných emisných faktorov podľa technológie
Metóda používa štandardné emisné faktory pre štyri hlavné typy technológie (CWPB, SWPB, VSS a HSS), ktoré je možné vypočítať podľa vzorcov:

$$E_{CF4} = \sum_i (EF_{CF4,i} \times MP_i)$$

$$E_{C2F6} = \sum_i (EF_{C2F6,i} \times MP_i)$$

Kde:
E_{CF4} = emisie CF_4 z výroby hliníka (kg CF_4)
EC_2F_6 = emisie C_2F_6 z výroby hliníka (kg C_2F_6)
$EF_{CF4,i}$ = štandardný emisný faktor podľa typu technológie pecí *i* pre CF_4 (kg CF_4/ t Al)
$EF_{C2F6,i}$ = štandardný emisný faktor podľa typu technológie pecí *i* pre C_2F_6 (kg C_2F_6/ t Al)
MP_i = množstvo vyrobeného hliníka podľa typu technológie pecí *i* (t Al)

Metóda stupňa 2: Použitie emisných faktorov založených na technologicky špecifických vzťahoch medzi priebehom anódového efektu a PFC emisiami
Táto metóda je založená na použití buď technologicky špecifického koeficientu nábehu alebo prepätia pre príslušné elektrolyzéry a technológiu kontroly procesu.

Metóda stupňa 3: Emisný faktor PFC založený na špecifickom vzťahu medzi priebehom anódového efektu a PFC emisiami

Metóda je založená na špecifickom PFC koeficiente nábehu alebo prepätia pri anódovom efekte. Koeficient charakterizuje vzťah medzi priebehom anódového efektu v prevádzke a nameranými PFC emisiami z periodických alebo kontinuálnych meraní, ktoré sú konzistentné so zavedenými meracími praktikami a protokolom IAI (International Aluminium Industry).

Výber metódy
Ak chceme použiť metódu stupňa 1, musíme mať k dispozícii štatistické údaje o výrobe hliníka. Pre benchmarking je neistota v množstvách vyprodukovaného hliníka vo väčšine krajín nízka. Metódy *dobrej praxe* vyžadujú presné údaje o trvaní anódových efektov na danú jednotku [pec a deň] alebo presné údaje o prepätí pre všetky typy pecí. Ročné štatistické údaje by mali byť založené na výrobnom vážením priemere mesačných údajov o anódových efektoch.
Pre odhad CF_4 emisií podľa metód stupňa 2 a 3 sú k dispozícii dva rozličné vzorce, ktoré sú založené na vzťahu medzi anódovým efektom a výkonnosťou. Ide o vzorce s koeficientom nábehu a prepätia. Oba typy koeficientov sú založené na priamych meraniach PFC. Metóda 2 využíva priemerný koeficient z meraní vo viacerých prevádzkach, kým metóda 3 je založená na meraniach v jednom závode. Pretože procesy, pri ktorých vznikajú PFC emisie sú podobné pre CF_4 aj C_2F_6, pri odhadovaní PFC emisií by sa tieto dva plyny mali brať do úvahy spoločne. Emisie C_2F_6 sa vo všetkých opísaných metódach vypočítavajú ako frakcia CF_4 emisií.

Koeficient nábehu: Nábehový koeficient sa vyjadruje v kg CF_4 na tonu vyrobeného hliníka, delený minútami anódových efektov na pec a deň. Keďže PFC emisie sa merajú na tonu vyrobeného hliníka, tento spôsob zahŕňa účinky prúdu v peciach a prúdovej účinnosti, čo sú hlavné dva faktory určujúce množstvo vyrobeného hliníka v peci. Nasledujúca rovnica opisuje nábehovú metódu pre CF_4 aj C_2F_6.

$$E_{CF4} = S_{CF4} \times AEM \times MP$$

$$E_{C2F6} = E_{CF4} \times F_{C2F6/CF4}$$

Kde:
E_{CF_4} = emisie CF_4 z výroby hliníka (kg CF_4)
$E_{C_2F_6}$ = emisie C_2F_6 z výroby hliníka (kg C_2F_6)
S CF_4 = nábehový koeficient pre CF_4 (kg CF_4 / tonu Al) / (AE-min / pec a deň)
AEM = minúty anódových efektov na pec a deň (AE-min / pec a deň)
MP = výroba kovu (t Al)
$F_{C_2F_6/CF_4}$ = hmotnostná frakcia C_2F_6/ CF_4 (kg C_2F_6 / kg CF_4)
Poznámka: vzorec by sa mal použiť vtedy, keď sa anódové efekty zaznamenávajú v minútach na pec a deň.

Prepäťový koeficient: Anódové efekty je možné charakterizovať aj štatistickým súborom prepätia anódových efektov (AEO – anode effect overvoltage). AEO sa definuje ako „extra“ napätie pece nad cieľové prevádzkové napätie. Tento parameter sa ukázal byť ako dobrá „predpoveď“ PFC emisií. AEO sa vypočítava sčítaním času a napätia nad cieľové prevádzkové napätie a vydelením tohto čísla časom, počas ktorého sa údaje zbierali.

$$E_{CF4} = OVC \times \frac{AEO}{CE/100} \times MP$$

$$E_{C2F6} = E_{CF4} \times F_{C2F6/CF4}$$

Kde:
E_{CF_4} = emisie CF_4 z výroby hliníka (kg CF_4)
$E_{C_2F_6}$ = emisie C_2F_6 z výroby hliníka (kg C_2F_6)
OVC (overvoltage coefficient for CF_4) = koeficient prepätia pre CF_4 (kg CF_4 /tonu Al) /mV
AEO (anode effect overvoltage) = prepätie anódového efektu (mV)
CE (current efficiency) = prúdová účinnosť procesu výroby hliníka (%, napr.: 95 %)
MP = výroba kovu (t Al)
$F_{C_2F_6/CF_4}$ (weight fraction) = hmotnostný pomer C_2F_6 / CF_4 (kg C_2F_6 / kg CF_4)

Keďže emisie PFC sa stali pre hlinikársky priemysel predmetom zvýšeného záujmu až začiatkom 90-ch rokov, niektoré závody môžu mať obmedzené informácie o požadovaných údajoch o anódových efektoch na implementáciu praktík pre inventarizáciu PFC podľa Stupňa 2, alebo Stupňa 3 počas celého obdobia pokrytého inventúrou. Pri spätnej aplikácii metód Stupňa 1 pre stanovenie PFC emisií za roky, za ktoré nie sú k dispozícii údaje o aktivite, môže dôjsť k výrazným chybám a nekontinuálnosti. Vhodnosť spätnej aplikácie PFC emisných faktorov podľa stupňa 2, alebo 3 na konkrétny závod a dostupnosť podrobných údajov o procese sa odlišuje v závislosti od špecifických podmienok. Vo všeobecnosti sa pred použitím emisných faktorov podľa Stupňa 1 preferuje spätné použitie metód Stupňa 2, alebo 3 pomocou spájania alebo nahradenia údajov. Špecificky tam, kde sú k dispozícii len údaje o frekvencii anódových efektov, bez údajov o dĺžke ich trvania, je *dobrou praxou* pospájať alebo spätne doplniť PFC emisie na tonu hliníka na základe údajov o frekvencii anódových efektov. V súčasnosti väčšina prevádzok meria PFC emisie, ktoré umožňujú implementáciu metód stanovenia PFC podľa Stupňa 3. Je potrebné ale zdôrazniť, že existuje veľa faktorov, ktoré ovplyvňujú, či je PFC emisné faktory Stupňa 3 extrapolovať na minulé inventárne obdobia. Faktory, ktoré by sa mali zvážiť zahŕňajú to, či boli implementované nejaké modernizácie technológie v závode, či nedošlo k podstatnej zmene pracovných praktík, či nedošlo k zmenám vo výpočte podkladových procesných údajov a v kvalite meraní vykonaných na stanovenie koeficientov pre Stupeň 3. [3]

LITERATÚRA

[1] International Aluminium Institute: The Aluminium Sector Greenhouse Gas Protocol
[2] International Aluminium Institute: Aluminium for Future Generations Sustainibility.
[3] IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Metal Industry Emissions, Chapter 4, 2006.

NOVÁ ENERGETICKÁ LEGISLATÍVA NA SLOVENSKU

NEV ENERGY LEGISLATION IN SLOVAKIA

Nikola Kottferová ,Ján Kizek
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta
Katedra pecí a teplotechniky

ABSTRACT

New Act on Energy No. 251/2012 C. Coll. and on the change and completion of some other acts, was implemented primarily due to the necessity of the transposition of the European Directives and has brought the improvement in the knowing of the customers about the conditions of the energy supplies and review about the prices, made the process of the change of the supplier easier and shorter. On the other side, new obligations have arisen to the energies supplier. Implementation of the third liberalisation package brought several benefits for the Slovak energy sector, as the broader competition base and the transparency of the regulations of this sector as well. [1]

ÚVOD

Predmetný zákon bol pripravený najmä z dôvodu transpozície tzv. 3. energetického balíčka, ktorého legislatívne podmienky sú obsiahnuté v dvoch smerniciach a troch nariadeniach. Energetický balíček bol prijatý Európskym parlamentom a Radou Európskej únie dňa 25. júna 2009 a účinnosť nadobudol dňa 3. septembra 2009.

Pravidlá obsiahnuté v právnych aktoch energetického balíčka sú zamerané najmä na podporu liberalizácie trhu s elektrinou a plynom, na zlepšenie práv spotrebiteľov, posilnenie právomoci a nezávislosti regulačných orgánov, na podporu solidarity regiónov a regionálnej spolupráce. Energetický balíček obsahuje aj ustanovenia o vytvorení nezávislej inštitúcie - európskej Agentúry pre spoluprácu regulačných orgánov v oblasti energetiky, ktorej hlavnou úlohou bude vytvárať rámec pre spoluprácu regulačných orgánov členských štátov Európskej únie. [2]

PRÁVNE AKTY ENERGETICKÉHO BALÍČKA

- Smernica Európskeho parlamentu a Rady 2009/72/ES z 13. júla 2009 o spoločných pravidlách pre vnútorný trh s elektrinou, ktorou sa zrušuje smernica 2003/54/ES (Ú. v. EÚ L 211, 14.8.2009),
- Smernica Európskeho parlamentu a Rady 2009/73/ES z 13. júla 2009 o spoločných pravidlách pre vnútorný trh so zemným plynom, ktorou sa zrušuje smernica 2003/55/ES (Ú. v. EÚ L 211, 14.8.2009),

- Nariadenie Európskeho parlamentu a Rady (ES) č. 713/2009, ktorým sa zriaďuje Agentúra pre spoluprácu regulačných orgánov v oblasti energetiky (Ú. v. EÚ L 211, 14.8.2009),
- Nariadenie Európskeho parlamentu a Rady (ES) č. 714/2009, o podmienkach prístupu do sústavy pre cezhraničné výmeny elektriny, ktorým sa zrušuje nariadenie (ES) č. 1228/2003 (Ú. v. EÚ L 211, 14.8.2009),
- Nariadenie Európskeho parlamentu a Rady (ES) č. 715/2009, o podmienkach prístupu do prepravných sietí pre zemný plyn, ktorým sa zrušuje nariadenie (ES) č. 1775/2005 (Ú. v. EÚ L 211, 14.8.2009).

Zákon obsahuje nový režim možností, ako oddeliť výrobné činnosti a dodávateľské činnosti od prevádzky prenosovej sústavy alebo prevádzky prepravnej siete. Oddelenie výroby a dodávky elektriny od prenosovej sústavy bude realizované prostredníctvom modelu úplného oddelenia vlastníctva. Oddelenie výroby a dodávky plynu od prepravnej siete bude možné uskutočniť využitím 3 modelov – úplné oddelenie vlastníctva (OU), vytvorenie nezávislého prevádzkovateľa siete (ISO) a zriadenie nezávislého prevádzkovateľa prepravnej siete (ITO).

ZLEPŠENIE PRÁV, OCHRANY A INFORMOVANOSTI ODBERATEĽOV

Paragrafy 17, 34 a 35 priniesli zlepšenie práv a ochrany odberateľov pri nečestnom konaní dodávateľov elektriny a plynu. Zákon ustanovuje možnosť zmeniť dodávateľa elektrickej energie a plynu v priebehu troch týždňov a bez poplatkov, právo spotrebiteľa dostať konečné vyúčtovanie do šiestich týždňov po zmene dodávateľa, právo odberateľov na relevantné údaje o spotrebe elektriny a plynu, právo na informácie o spotrebiteľských právach uvedené na faktúrach a webových sídlach energetických podnikov a ďalšie. Povinnosť dodávateľa poskytujúceho univerzálnu službu mať vypracované obchodné podmienky vrátane spôsobu predaja a reklamačného poriadku schválené regulačným úradom. Tieto podmienky musia byť formulované jasne a zrozumiteľne a nesmú obsahovať ustanovenia, ktoré neprimeraným spôsobom sťažujú alebo znemožňujú výkon práv odberateľa elektriny. Následne za porušenie a zistené nedostatky môže regulačný úrad uložiť opatrenia, ktorých nevykonanie môže viest až k zrušeniu povolenia na podnikanie.

Proces liberalizácie je vo všeobecnosti jedným z predpokladov, aby fungoval zdravý trhový mechanizmus. Vytváranie prostredia blízkeho konkurenčnému prostrediu tam, kde neexistuje prirodzená konkurencia voči monopolom je podstatou štátnej regulácie v sieťových odvetviach. V rokoch 2009 až 2011 začali na slovenský trh výraznejšie vstupovať alternatívni dodávatelia elektriny, najskôr pre podnikateľov a potom aj pre domácnosti. V roku 2011 svoje služby začali ponúkať aj noví dodávatelia plynu pre segment domácnosti, ktorí ponúkali dodávky plynu pre odberateľov mimo domácnosti už skôr.

Prejavom postupujúcej liberalizácie a rozvoja na trhu s elektrinou je medziročný nárast počtu odberateľov elektriny, ktorí zmenili dodávateľa elektriny. Vývoj dokumentujú údaje v tab.č.1:

Tab.1 Nárast počtu zmien dodávateľov elektriny

Ukazovateľ/rok	*2009*	*2010*	*2011*
Počet odberateľov v domácnosti, ktorí zmenili dodávateľa	7697	17 171	40 574
Počet odberateľov mimo domácnosti, ktorí zmenili dodávateľa	2 999	4 644	2 210

Tab. 2 Zmena dodávateľa plynu v rokoch 2009 až 2011 naprieč jednotlivými odberateľskými kategóriami

Rok	2009		2010		2011	
Kategórie odberných miest odberateľov	*Počet OM*	*%*	*Počet OM*	*%*	*Počet OM*	*%*
Veľkoodber	39	4,40	84	10,12	99	12,42
Stredný odber	14	0,40	84	2,67	267	9,04
Maloodber	5	0,01	2 950	4,10	5 270	6,44
Spolu	58	0,00	3 118	0,21	5 636	1,80
Domácnosť	0	0,00	0	0	21 376	1,51

TRANSPARENTNOSŤ VZŤAHOV NA TRHU S ELEKTRINOU A PLYNOM

O zvyšovaní transparentnosti vzťahov na trhu s elektrinou a plynom hovoria §§ 15, 28, 31, 34, 37 a 96. Stanovujú povinnosť prevádzkovateľa prenosovej sústavy a prevádzkovateľa distribučnej sústavy poskytovať namerané údaje v rozsahu, kvalite a termínoch. Prechodné ustanovenie § 96 stanovuje povinnosť predmetné údaje poskytovať dodávateľovi do 31. decembra 2013 do centrálneho dátového skladu – OKTE.

Nový zákon o energetike vo svojej záverečnej časti upravuje výkon štátnej správy v energetike. Ministerstvo hospodárstva SR nie je účastníkom cenového konania a má informačné povinnosti voči Európskej komisii o opatreniach na zabezpečenie bezpečnosti dodávok elektriny a plynu. Ďalej zabezpečuje vypracovanie Správ o výsledkoch monitorovania bezpečnosti dodávok elektriny a plynu a analýzu vplyvu všeobecného hospodárskeho záujmu na účastníkov trhu. Úrad pre reguláciu sieťových odvetví má posilnenú nezávislosť od trhových záujmov a politických vplyvov a tiež vykonáva dozor nad dodržiavaním povinností účastníkov trhu s elektrinou a plynom s výnimkami Štátnej energetickej inšpekcie. [3]

SEKUNDÁRNA LEGISLATÍVA

V nadväznosti na nový zákon o energetike nadobudli účinnosť nasledovné vyhlášky MH SR:

- 269/2012 Z. z., ktorou sa ustanovujú podrobnosti o zásadách prepočtu objemových jednotiek množstva na energiu a podmienky, za ktorých sa vykonáva určenie objemu plynu a spaľovacieho tepla objemového;
- 270/2012 Z. z., o odbornej spôsobilosti na podnikanie v energetike;

- 271/2012 Z. z., ktorou sa ustanovujú podrobnosti o rozsahu technických podmienok prístupu a pripojenia do sústavy a siete a pravidiel prevádzkovania sústavy siete;
- 292/2012 Z. z., ktorou sa ustanovuje spôsob výpočtu škody spôsobenej neoprávneným odberom elektriny;
- 449/2012 Z. z., ktorou sa ustanovuje spôsob výpočtu škody spôsobenej neoprávneným odberom plynu;
- 416/2012 Z. z., ktorou sa ustanovujú podrobnosti o postupe pri uplatňovaní obmedzujúcich opatrení pri stave núdze a o opatreniach zameraných na odstránenie stavu núdze v elektroenergetike a podrobnosti o postupe pri vyhlasovaní krízovej situácie a jej úrovne, o vyhlasovaní obmedzujúcich opatrení v plynárenstve pre jednotlivé kategórie odberateľov plynu, o opatreniach zameraných na odstránenie krízovej situácie a o spôsobe určenia obmedzujúcich opatrení v plynárenstve a opatrení zameraných na odstránenie krízovej situácie.

ZÁVER

Zákon priniesol, že od roku 2009 na slovenský trh začali vstupovať alternatívni dodávatelia elektriny najprv pre podnikateľov a neskôr aj pre domácnosti a od roku 2011 začali ponúkať svoje služby aj dodávatelia plynu pre segment domácnosti. Prejavom postupujúcej liberalizácie a rozvoja trhu s elektrinou je medzinárodný nárast počtu odberateľov elektriny, ktorí zmenili dodávateľov výrazný. V roku 2011 je to 40 574 odberateľov, čo je oproti roku 2009, až 5-násobok. Najviac zmien nastalo u veľkoodberateľov 12,42 %.

Spotrebiteľ môže zmeniť dodávateľa v priebehu 3 týždňov bez poplatkov a stavuje povinnosti, ktoré musí vykonať odberateľ. Regulačný úrad získal vyššie právomoci na kontrolu dodávateľov. V nadväznosti na nový zákon nadobudli účinnosť vyhlášky MH SR, ktoré ustanovujú zásady o prepočte objemových jednotiek, spôsob výpočtu škody spôsobenej neoprávneným odberom elektriny a plynu. Zákon prináša zlepšenie práv a ochranu spotrebiteľov pri nečestnom konaní dodávateľov elektriny a plynu.

LITERATÚRA

[1] Michal Hudec: Nové zákony stoja na strane spotrebiteľa [online]. [cit.]. Dostupné na internete:
< http://www.euractiv.sk/liberalizacia-energetiky/interview/nove-zakony-stoja-na-strane-spotrebitela-019645>.

[2] Dôvodová správa zákona o energetike č. 251/2012 Z. z. a o zmene a doplnení niektorých zákonov [online]. [cit.]. Dostupné na internete:
<http://rpo.rokovania.sk/lrv/Rokovanie.aspx/HtmlFileRedirect?filePath=PublishHtmlFile%2F4c71a0f9-587e-44e3-939c-a6e8b11e8ec6.htm>.

[3] Zákon o energetike č. 251/2012 Z. z. a o zmene a doplnení niektorých zákonov [online]. [cit.]. Dostupné na internete:
<http://jaspi.justice.gov.sk/jaspiw1/htm_zak/jaspiw_mini_zak_zobraz_clanok1.asp?kotva=k1&skupina=1>.

VPLYV ZLOŽENIA POPOLOVÍN V ENERGETICKOM UHLÍ NA PREVÁDZKU VÝTAVNÝCH KOTLOV V SÚČASNOSTI

INFLUENCE OF THE STEAM COAL ASH COMPOSITION TO THE WET BOTTOM BOILERS OPERATION IN NOWADAYS

Jaroslav Merc[1)], Augustín Varga[2)]
[1)]U.S.STEEL Košice s.r.o., Katedra pecí a teplotechniky, [2)]Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, , Košice

ABSTRACT
The main aim of this paper is to study elementary composition of ash at a raw steam coal, as a base of liquification of Wet Bottom Boilers slag. It brings explanation why these kinds of boilers can´t operate within tightened emission limits since 2016 together with short view to evaluation of operational status and emission in the past. The paper compare fundamental operation condition of WBB with respect to parameters of raw coal combusted by the boilers and production of emission, mainly NO_x. In the conclusion authors consider about possible way of high pressure steam production from WBB in the future, necessity of their reconstruction or building of new source of steam.

ÚVOD

Technológia výroby vysokotlakej prehriatej pary na výtavných kotloch a elektrickej energie v kogeneračnom cykle tvorila dlhodobo spoľahlivý zdroj oboch týchto komodít. Konštrukcia výtavných kotlov pochádza z 50-tych až 60-tych rokov minulého storočia a v tomto období prebiehala intenzívna výstavba týchto zariadení aj na našom území. V priebehu rokov zariadenia výtavných kotlov prechádzali postupnou modernizáciou, či už z hľadiska systémov zabezpečujúcich spoľahlivý chod kotlov a reguláciu výroby pary, ale aj vzhľadom na sprísňujúce sa emisné limity a ochranu životného prostredia. Jedným z krokov, ktoré boli vyvolané sprísnením emisných limitov bola zmena palivovej základne, v dôsledku čoho sa začalo na kotloch používať nízko sírnaté antracitické uhlie. Zmenou palivovej základne sa zabezpečilo dodržiavanie emisií SO_x na dlhé roky. Tlak na znižovanie emisií je však v 21.storočí natoľko silný, že využívanie technológie výtavných kotlov sa dostalo na hranice možností chodu a prevádzky týchto zariadení.

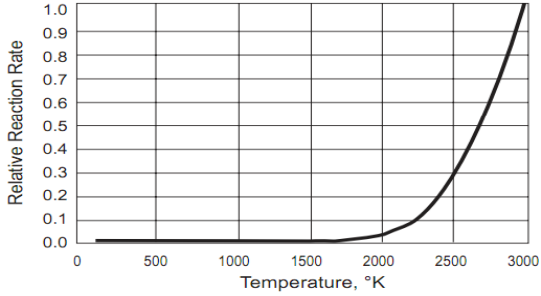
Tento príspevok prináša pohľad na oblasť, ktorá mala historicky z pohľadu prevádzky kotla iba okrajový význam, ale vzhľadom na spomínané zmeny v legislatíve emisných limitov sa stala pre výtavné kotle jednou z kľúčových – je to podiel a zloženie popolovín v energetickom uhlí.

TEORETICKÁ ČASŤ

Parný kotol je technické zariadenie na výrobu pary, ktorá sa následne využíva na energetické a vykurovacie účely. Para sa vyrába v tlakovom celku kotla z pracovnej látky, ktorou je zvyčajne chemicky upravovaná napájacia voda. V kotle sa odohrávajú dva základné deje - transformácia chemickej energie paliva spaľovacím procesom na tepelnú energiu spalín a jej prenos do pracovného média. Výsledkom je sýta alebo prehriata para požadovaných parametrov - tlaku, teploty a prietoku, zodpovedajúca požadovanej výkonnosti kotla.

Najdôležitejšou črtou výtavného parného kotla z pohľadu tohto príspevku je potreba kontinuálneho odvodu trosky z dna spaľovacej komory. Pomerne často sa stáva, že trosku odteká z kotla iba pri vysokých výkonoch. Keď výkon klesne na menej ako 60 %, troska zamrzne. Výkon sa musí zvýšiť, aby sa navrstvená troska na dne znovu roztavila a odviedla z ohniska. Energetické uhlie – základné palivo výtavného kotla, obsahuje horľavú časť – horľavinu a balast, tvorený vodou (vlhkosťou) a popolovinami – minerálnymi látkami rôzneho druhu. Pôvodné garančné palivo predmetného kotla dosahovalo teplotu tečenia popolovín 1350°C. Po spomínanej zmene palivovej základne, došlo paralelne aj k zmene skladby minerálnych látok v popolovine a v dôsledku nárastu podielu kyslých zložiek aj k nárastu teploty tečenia. Kľúčovú úlohu pre prevádzku výtavných kotlov začala táto oblasť – detailná elementárna analýza popolovín, hrať po dramatickom znížení emisných limitov NO_x v roku 2008.

Pre kvalitný spaľovací proces vo výtavnom kotle a dokonalý odtok trosky v tekutom stave sa antracitické práškové uhlie spaľuje pri vysokých teplotách, čo je priamo spojené s vysokou tvorbou emisií NO_x, predovšetkým tzv. termických NO_x. Dosahovanie nízkych hodnôt NO_x v spalinách je v podstate v rozpore s prirodzenou prevádzkou výtavných kotlov, výrazne prevádzku obmedzuje, znižuje efektívnosť výroby pary z uhlia, dokonca bez účinných optimalizačných opatrení a denitrifikačných zariadení prevádzku znemožňuje.



Obr. 1 Závislosť intenzity tvorby NOx na teplote

Vznik termických NO_x je závislý na teplote. Reakcia vzniku začne intenzívne prebiehať nad teplotou 1300°C, zvyčajne v oblasti maximálnej teploty plameňa. Hlavná časť NO_x vzniká v reakčnej zóne plameňa.

Graf na obrázku č.1 zobrazuje závislosť intenzity tvorby emisií NO_x ako funkciu teploty. Reakcia začína prebiehať pri teplote od 1230°C (1500 K) a následne výrazne akceleruje Z toho vyplýva, že zníženie spaľovacej teploty môže výrazne znížiť intenzitu tvorby emisií NO_x, ale je veľmi obmedzujúce pre výtavné kotle.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Predstavený výtavný kotol je riešený ako dvojťahový s jednopriestorovým výtavným kúreniskom, jednobubnový v polovonkajšom prevedení s medzizásobníkom uhoľného prášku a uzavretým mlecím okruhom. Vyrába prehriatu paru o parametroch 9,41 MPa a teplote prehriatia 540 °C v množstve 215 $t.h^{-1}$, čo je jeho menovitý výkon. Na výrobu pary sa ako primárne palivo používa antracitické uhlie, ako doplnkové vysokopecný plyn a koksárenský plyn ako stabilizačné palivo.

Emisný limit pre NO_x bol do roku 2008 - 1300mg/m^3, po tomto roku 600 mg/m^3, dosahuje sa pomocou doinštalovanej technológie SNCR na báze roztoku močoviny.

Príklad štandardne sledovaných parametrov uhoľného paliva je uvedený v tabuľke č.1. Popoloviny sa sledujú ako percentuálny podiel v celkovej hmote paliva. Primárne ovplyvňujú (spolu s vodou) kvalitu a použiteľnú zložku – výhrevnosť paliva. Na predikciu taviteľnosti popolovín je potrebná ich elementárna analýza, spolu s určením troch určujúcich teplôt – najdôležitejšia je teplota tečenia týchto minerálnych látok. Vzhľadom na homogenizáciu uhoľného paliva na skládkach sa nižšie uvedené analýzy vykonávali z dekádnych zosypov.

Tab. 1 Príklad základných parametrov uhoľného paliva

Druh rozboru		***Výsledky***
Celková voda	(W_t^r)	**7,30%**
Analytická voda	(W^a)	**1,50%**
Popol v bezvodej vzorke	(A^d)	**15,10%**
Prchavé látky v horľavine	(W^{daf})	**9,50%**
Síra v bezvodej vzorke	(S^d)	**0,62%**
Vodík v horľavine	(H^{daf})	**3,46%**
Uhlík v horľavine	(C^{daf})	**90,80%**
Dusík v horľavine	(N^{daf})	**1,90%**
Spalné teplo v horľavine	(Q_s^{daf})	**34,71 MJ/kg**
Výhrevnosť v suchej vzorke	(Q_i^d)	**26,57 MJ/kg**
Výhrevnosť v pôvodnej vzorke	(Q_i^r)	**28,86 MJ/kg**

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Analýza popolovín priniesla široké spektrum rozdielnych výsledkov – podielov jednotlivých zložiek, z ktorých najdôležitejšie sú uvedené v nasledujúcom vzorci pre

výpočet tzv. B/A indexu (bázicko/acidický), ich podiel určuje celkové správanie sa popolovín z pohľadu taviteľnosti – zásaditejšia troska sa taví ľahšie.

Tab. 2 B/A index – popisuje taviteľnosť trosky

$$B/A = \frac{(Fe2O3+CaO+MgO+K2O+Na2O)}{(SiO2+Al2O3+TiO2)}$$

Elementárna analýza jednotlivých vzoriek bola vykonávaná odborným , akreditovaným laboratóriom, rovnako aj určovanie teplôt tečenia. Tieto môžu mať mierne odlišné hodnoty pre rôzne druhy použitých podmienok vyhodnocovania.

Tab. 3 Silikátová (elementárna) analýza popolovín a teplota tečenia

Fe_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	*Mn*	*P*	TiO_2	Na_2O	K_2O	teplota tečenia
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	°C
15,16	**38,94**	**9,98**	**1,89**	**20,46**	0,09	0,46	0,69	0,84	1,80	**1319**
10,87	**49,50**	**4,11**	**2,27**	**20,80**	0,15	0,20	0,80	0,80	2,64	**1353**
19,41	**46,02**	**2,83**	**1,66**	**22,67**	0,15	0,23	0,80	0,87	1,22	**1386**
13,79	**50,48**	**2,84**	**1,35**	**23,54**	0,21	0,29	0,77	0,51	1,26	*1413*
11,70	**51,04**	*2,44*	*1,27*	*24,81*	0,16	0,34	0,92	0,85	1,92	*1441*
10,07	56,88	*2,49*	*1,02*	**23,73**	0,15	0,25	0,85	0,93	2,65	*1450*
13,74	56,41	1,29	0,63	**19,59**	0,33	0,05	0,53	0,29	2,62	*1451*
8,16	*54,65*	**2,88**	*1,22*	*25,62*	0,12	0,33	0,97	1,23	2,51	*1453*
9,33	*54,01*	**3,32**	**1,56**	*24,77*	0,13	0,33	0,92	0,83	1,96	*1454*
10,27	**51,92**	**3,71**	0,96	*25,70*	0,10	0,49	1,02	0,48	2,46	*1455*
10,06	*55,15*	*2,74*	0,95	**23,57**	0,13	0,27	0,91	0,47	2,48	*1471*
8,80	57,48	**2,84**	*1,10*	**23,44**	0,13	0,28	0,94	0,70	2,27	*1474*
6,58	*55,07*	**3,27**	**1,76**	*24,14*	0,08	0,33	0,79	0,44	2,49	*1482*
9,34	*52,88*	2,34	*1,14*	*25,06*	0,13	0,19	0,98	1,21	1,45	*1488*
8,88	*52,39*	*2,77*	**1,48**	*25,34*	0,13	0,23	1,01	1,39	2,10	*1493*
8,75	*55,03*	2,38	**1,50**	26,72	0,14	0,19	0,89	1,48	2,67	1504
8,57	*55,43*	*2,60*	0,89	*24,88*	0,14	0,26	0,85	0,41	2,46	1521
6,68	*53,13*	1,13	**1,48**	27,52	0,05	0,07	1,06	0,97	2,84	1534
12,82	**50,60**	2,32	*1,16*	27,54	0,17	0,05	0,98	0,74	1,46	1549
8,93	59,14	1,72	0,89	**23,35**	0,13	0,19	0,85	0,50	3,16	1552
10,48	*53,15*	*2,45*	*1,29*	*26,00*	0,14	0,33	1,04	1,09	1,44	1556
8,59	*52,82*	*2,58*	*1,17*	29,13	0,14	0,29	0,98	1,01	1,37	1560
6,74	**50,39**	**2,97**	0,97	27,21	0,07	0,21	0,94	1,51	2,74	1575
7,10	**51,99**	**2,89**	*1,27*	29,69	0,04	0,35	1,49	0,73	2,76	1580
6,56	56,63	2,38	0,99	27,34	0,06	0,35	0,97	0,73	2,32	1583
8,57	57,57	**3,03**	*1,15*	*24,64*	0,07	0,20	0,97	0,94	2,64	1585
10,02	**50,59**	2,07	*1,15*	30,03	0,20	0,35	0,95	0,62	1,24	1589
8,73	*55,44*	1,88	0,98	26,09	0,09	0,30	0,93	0,75	2,18	1596

Teploty tečenia pri týchto analýzach boli vyhodnocované v oxidačnej atmosfére.

Hodnoty v tabuľke č.3 sú zoradené vzostupne podľa rastúcej teploty tečenia, jednotlivé hodnoty teplôt resp. jednotlivých zložiek sú farebne odlíšené – priaznivý dopad na výtavný kotol (**bold**), limitovaný (*kurzíva*), nepriaznivý (sivá). Každý riadok predstavuje priemerné hodnoty zloženia popolovín uhlia za desať dní (dekádny zosyp). Je zrejmé, že niektoré dodávky uhlia v tzv. čistom stave (pred homogenizáciou) môžu mať vzťažné parametre výrazne odlišné. Z pohľadu týchto analýz je zaujímavé, že pre výtavné kotle dôležitejšiu úlohu ako absolútny podiel popolovín v uhlí znamená ich elementárna skladba, ktorá určuje možnosti ich taviteľnosti. Analýzou prevádzkových dát a obsahu NO_x v spalinách boli zistené výrazné rozdiely v produkcii NO_x z uhlia s priaznivou teplotou tečenie – 800 mg/m^3 a nepriaznivou – až 1400 mg/m^3 , obe merané bez použitia SNCR.

ZÁVER

Výtavný kotol ako výrobné zariadenie v konfrontácii so stále sa sprísňujúcimi požiadavkami legislatívy na nižšie emisné limity nebude možné s najväčšou pravdepodobnosťou v blízkej budúcnosti už ďalej prevádzkovať, najmä s výhľadom na predikované emisné limity od roku 2016 – pre emisie NO_x je to 150 – 200 mg/m^3. Analýza v príspevku naznačila priamy konflikt medzi základnou črtou prevádzky tohto typu kotla – tekutý odvod trosky a produkciou emisií NO_x vznikajúcich pri vysokých spaľovacích teplotách. Teploty, ktoré je potrebné dosiahnuť pre kvalitné tavenie trosky sú hlboko v oblasti vysokej produkcie termických NO_x, preto prevádzkovatelia týchto kotlov už dnes musia uvažovať o prestavbe resp. výstavbe nových zdrojov pary pracujúcich s nižšími spaľovacími teplotami, vrátane zariadení DeNOx a DeSOx a zariadení na spracovanie škváry, popolčeka resp. energosádrovca z odsírenia a ich umiestnení na trhu bez potreby ich ďalšieho skládkovania na úložiskách.

LITERATÚRA

[1] Holoubek, D.: Spaľovacie zariadenia, výmenníky tepla a kotly. HF TU v Košiciach, 2002, ISBN 80–7099–832–6

[5] Horbaj, P., Kizek, J. : Prínos k zníženiu NOx optimalizáciou konštrukcie impulzných horákov, HF TU v Košiciach, 2006, ISBN 80-8073-650-2

[6] Varga, A.: Tepelná technika v hutníctve. HF TU v Košiciach, Košice 1999, ISBN 80–7099–449–5

[7] Černý,V., Janeba, B., Teyssler, J., : Parní kotle – technický pruvodce 32, SNTL nakladatelství technické literatury Praha, 1983, ISBN 04-224-83

POROVNANIE VLASTNOSTÍ IF OCELE V STATICKÝCH A DYNAMICKÝCH PODMIENKACH

COMPARISON OF PROPERTIES IF STEEL IN STATIC AND DYNAMIC CONDITIONS

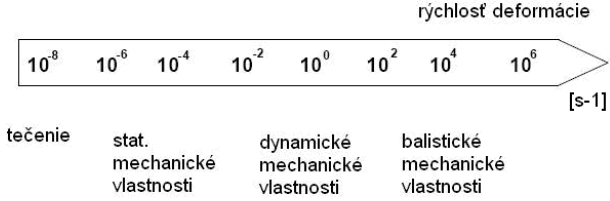
Miroslav Németh, Mária Mihaliková
Katedra náuky o materiáloch, Hutnícka fakulta, Technická Univerzita Košice
Park Komenského 11, 042 00, Košice

ABSTRACT

The automotive industry is currently focusing on detailed information about various types of materials and their behaviour during dynamic loading. The strain – rate range between 10^{-3} to 10^{3} s^{-1} is considered to be the most relevant to vehicle crash events based on experimental and numerical calculations. This work deals with the influence of the strain rate on the mechanical properties of automotives steel sheets. For comparison of static and dynamic properties was used IF – steel. For realization dynamic tensile test according norm ČSN EN ISO 26203-1 used test equipment, which can reach speeds of over 10^{-3} s^{-1} of strain-1.

ÚVOD

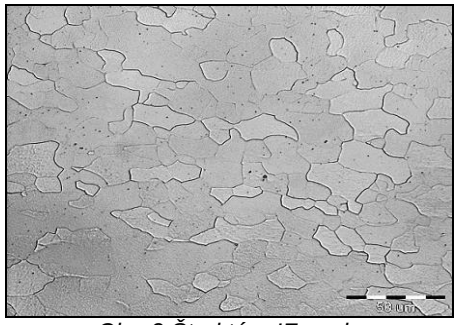
Súčasný rozvoj techniky je charakterizovaný snahou o zvyšovanie výkonu existujúcich strojov, zariadení a projektovanie nových konštrukčných celkov. Tento rozvoj zapríčiňuje zvýšenú potrebu hlbšieho poznania procesov, ktoré prebiehajú v materiáloch pri komplexnom pôsobení vonkajších vplyvov. Vplyv rýchlosti deformácie na mechanické správanie sa konštrukčných materiálov je v poslednej dobe intenzívne sledovaný jav. Pre deformačnú rýchlosť radové nižšiu ako 10 s^{-1} existujú spoľahlivé experimentálne zariadenia a normované postupy hodnotenia výsledkov – statické skúšanie[1]. Oblasť deformačných rýchlostí vyšších než 10^{3} s^{-1} je známa ako oblasť vysokorýchlostného zaťažovania obr. 1. Táto oblasť zahŕňa množstvo prípadov extrémneho namáhania materiálov. Dôležitou závislosťou mechanického namáhania je časový priebeh napätia a deformácie v namáhanom telese. Rýchlosť deformácie je výrazným vonkajším činiteľom pre ovplyvňovanie dosiahnutých pevnostných a plastických vlastností materiálov. So zvyšovaním rýchlosti deformácie stúpa odpor materiálu proti deformácii, ale zvyšuje sa aj náchylnosť ku krehkému porušeniu [2,3].



Obr. 1 Rozdelenie rýchlosti deformácie

IF OCEĽ

IF (interstitial free) ocele predstavujú jednu z hlavných skupín ocelí aplikovaných v automobilovom priemysle. Tieto ocele vykazujú vysokú mieru tvárniteľnosti, ktorá je zabezpečená vyviazaním interstícií (uhlíka a dusíka) z tuhého roztoku. Štruktúra je tvorená takmer čistým feritom obr. 2 [s^{-1}].



Obr. 2 Štruktúra IF ocele

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

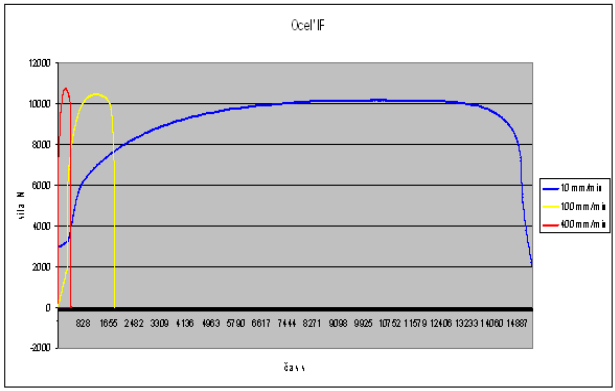
Statická skúška sa realizovala podľa normy STN EN ISO 6892-1. Na realizáciu dynamických skúšok podľa normy ČSN EN ISO 26203-1 bolo použité rázové kladivom RSO Pre statickú skúšku v ťahu a dynamické skúšky, bola použitá IF oceľ hrúbky 1,6 mm. Chemické zloženie skúmanej ocele je v tab. 1. Vzorky pre experimenty boli odobrané v smere valcovania. Statické skúšky sa realizovali pri troch rýchlostiach $1{,}6.10^{-4}$ $m.s^{-1}$, $1{,}6.10^{-3}$ $m.s^{-1}$ a $6{,}6.10^{-3}$ $m.s^{-1}$ tab.2 .Výsledné krivky sú znázornené na obr. 3. Po vykonaní dynamických skúšok razovým kladivom RSO bolí zostrojené z nameraných hodnôt ťahové diagramy obr.4. Dynamické skúšky sme realizovali pri troch rýchlostiach 6 $m.s^{-1}$, 12 $m.s^{-1}$, 20 $m.s^{-1}$ tab.3. Porovnanie statickej a dynamickej medzi pevnosti skúšanej ocele je v tab. 4 [5].

*Tab. 1 Chemické zloženie IF ocele **hm. [%]***

prvok	**C**	**S**	**N**	**Mn**	**P**	**Si**	**V**	**Ti**
hm. [%]	**0,0013**	**0,0105**	**0,0017**	**0,082**	**0,011**	**0,006**	**0,002**	**0,04**

Tab. 2 Mechanické vlastnosti ocelí pri statických rýchlostiach zaťažovania

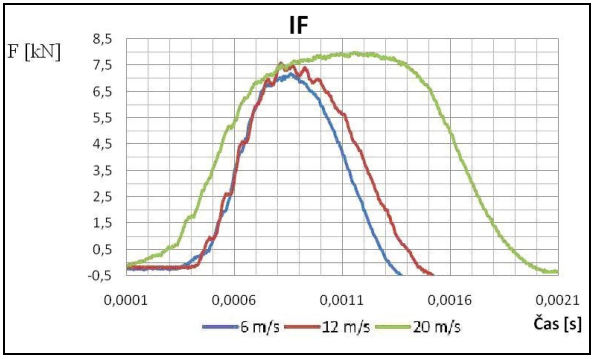
Mat.	Mech. vlastnosti	Rýchlosť zaťažovania		
		$1{,}6.10^{-4}$ m.s^{-1}	$1{,}6.10^{-3}$ m.s^{-1}	$6{,}6.10^{-3}$ m.s^{-1}
IF	F [N]	10 195	10 465	10 750
	R_e [MPa]	169	180	197
	R_m [MPa]	282	291	300
	A_{80} [%]	34,5	35	39,5



Obr. 3 Zmena mechanických vlastností pri troch rýchlostiach zaťažovania

Tab.3 Mechanické vlastnosti ocelí pri dynamických rýchlostiach zaťažovania

Materiál	Mechanické vlastnosti	Rýchlosť zaťažovania		
		6 m.s^{-1}	12 m.s^{-1}	20 m.s^{-1}
IF	F_m [N]	7 158	7 587	7 961
	R_m [MPa]	502	532	559



Obr.4 Dynamické ťahové krivky IF oceľ

Tab. 4 Porovnanie statickej a dynamickej medzi pevnosti skúšaných ocelí

Materiál	Statická R_m [MPa]	Dynamická R_m [MPa]	Δ R_m [MPa]
IF	**282**	**559**	**276**

ZÁVER

Jednou z možností zvýšenia produktivity výroby súčasti je zvyšovanie rýchlosti deformácie. Rýchlosť deformácie je významný externý faktor ktorý výrazne ovplyvňuje správanie sa materiálov, ich deformácie a ich výsledné vlastnosti. Tento fakt si vyžaduje poznať charakteristiky všetkých materiálov v procese deformácie ako aj ich medzných stavov. Pre porovnanie statických a dynamických vlastností bola použitá IF oceľ. Zo zvyšujúcou sa rýchlosťou deformácie IF ocele stúpla medza pevnosti z 282 MPa na 558 MPa. Môžeme konštatovať, že so stúpajúcou rýchlosťou deformácie IF ocele dochádza ku nárastu pevnostných vlastností materiálu. Keďže náš príspevok sa venuje len úvodným meraniam na automobilovom plechu v dynamických podmienkach zatiaľ nie sú odporučenia pre prax jednoznačné. Aby sme mohli jednoznačne určiť dynamické charakteristiky skúmaných plechov je potrebné realizovať experimenty v širšom rozsahu rýchlostí.

Táto práca vznikla pri riešení projektu VEGA 1/0780/11.

LITERATÚRA

[1] WOOD, P.K.C., SCHLEY, C.A., BUCKLEY, M., SMITH, J.: An improved test procedure for measurement of dynamic tensile mechanical properties of automotive sheet steels, *SAE Technical Paper,* (2007), s. 127-135

[2] HUH H., LIM J.H., et al.: Hight speed tensile test of steel sheets for the stress-strain curve at the intermediate strain rate,.International Jurnal of automotive technology, Vol.10, No.2 ,2009, p.195-204

[3] MARTIN, J.W.: *The mechanical properties of materials.* Amsterdam : Elsevier (2007), 809 s. ISBN 978-0-08-046525-8

[4] KIMA, S.I., CHOI, S.H., YOO, Y. C.: Influence of boron on mechanical properties and microstructures of hot-rolled interstitial free steel. *Materials Science Forum*, (2005), s. 537-542

[5] NIECHAJOWICZ A, TOBOTA A.: Application of flywheel machine for sheet metal dynamic tensile tests, ARCHIVES OF CIVIL AND MECHANICAL ENGINEERING, 2008

BIOSORPCIA VYBRANÝCH UŠĽACHTILÝCH KOVOV

BIOSORPTION OF SELECTED PRECIOUS METALS

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

ABSTRACT

The aim of this work is to study the possibilities of microscopic green algae *Parachlorella kessleri* as a suitable biosorbent for the recovery of selected precious metals from model solutions. Experimental results showed that during the biosorption process using green algae *Parachlorella kessleri* the concentration of gold decrease by 97,92%, platinum by 93,14% and silver by 73,55%. In another part of the experimental work main aim was to determine the maximum sorption capacity of *Parachlorella kessleri* biomass on selected metals. Results showed that selected biomass is able to bind 220 mg of gold, 350 mg of platinum and 50 mg of silver on one gram of *Parachlorella kessleri* biomass.

Klúčové slová

ušľachtilé kovy, biosorpcia, *Parachlorella kessleri,*

ÚVOD

Odpadové vody a kvapalné odpady z rôznych druhov priemyslu sú jedným z najnebezpečnejších zdrojov znečistenia, ktoré môžu negatívnym spôsobom ovplyvniť ľudské zdravie (KADUKOVÁ and HORVÁTHOVÁ, 2012). Obzvlášť je nutné venovať pozornosť kvapalným odpadom s obsahom ušľachtilých kovov. Odpadové vody z prevádzok spracovania elektronického odpadu, ako aj iných odvetví sú cenným zdrojom ušľachtilých kovov (NILANJANA, 2010). Konvenčné technológie spracovania týchto odpadov sú v mnohých prípadoch technologicky náročné a málo efektívne, najmä v prípade ak ide o nízke koncentrácie kovov. Biosorpcia predstavuje vhodnú a ekonomicky prijateľnú alternatívu spracovania kvapalných odpadov s nízkymi koncentráciami ušľachtilých kovov. Cieľom tejto práce je študovať možnosti využitia mikroskopickej zelenej riasy *Parachlorella kessleri* ako potencionálne vhodného biosorbentu pre zlato, striebro a platinu.

MATERIÁL A METODIKA EXPERIMENTOV

Modelovým organizmom pre biosorpčné experimenty bola zelená mikroskopická riasa *Parachlorella kessleri.* Príprava práškového biosorbentu bola uskutočnená podľa postupu v práci (PENCÁK and KADUKOVÁ, 2011). Modelové roztoky zlata a platiny o koncentrácii 100 mg/l boli pripravené zriedením štandardných chloridových roztokov destilovanou vodou. Modelový roztok striebra o rovnakej koncentrácii bol pripravený rozpustením stanoveného množstva $Ag(NO)_3$ v destilovanej vode.

Štúdium kinetiky biosorpcie

Pre štúdium kinetiky biosorpcie boli použité modelové roztoky o koncentrácii 100 mg/l zlata, striebra a platiny. Experimenty boli uskutočnené v kadičkách pri teplote okolia a za stáleho miešania. Množstvo pridaného biosorbenta zodpovedalo koncentrácii 2g/l sušiny. Vzorky pre stanovenie koncentrácie kovov boli odobraté v časových intervaloch 0, 2, 4, 6, 8, 10, 30, 60, 90, 120 minút a 4, 6, 8 a 24 hodín.

Koncentrácia kovov po prefiltrovaní bola stanovená metódou AAS na zariadení Varian spektrometer AA20^{+}. Každý z uvedených experimentov bol zopakovaný trikrát, pričom údaje zobrazené v grafoch sú priemerom z týchto hodnôt.

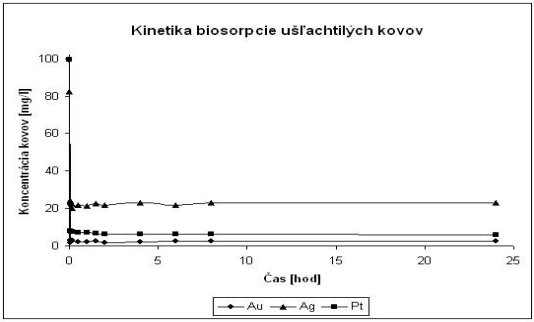
Štúdium kapacity biosorpcie pomocou adsorpčných izoteriem

Pre štúdium kapacity biosorpcie boli použité roztoky s koncentráciou kovov v rozsahu 5 – 1000 mg/l. Konkrétne koncentrácie kovov predstavovali hodnoty 5, 25, 50, 100, 200, 250, 500, 750 a 1000 mg/l. Po odobratí vzoriek na vstupnú analýzu kovov bol do každej banky vsypaný biosorbent tak aby koncentrácia zodpovedala hodnote 2g/l sušiny. Po pridaní biosorbentu boli vzorky následne umiestnené na trepačku po dobu 24 hodín. Po ukončení experimentu boli vzorky prefiltrované a analyzované metódou AAS. Každý z uvedených experimentov bol zopakovaný trikrát, pričom údaje zobrazené v grafoch sú priemerom z týchto hodnôt.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Štúdium kinetiky biosorpcie

Cieľom tejto časti experimentov bolo študovať časový priebeh biosorpcie zvolených ušľachtilých kovov a stanoviť čas v priebehu ktorého dôjde k ustáleniu rovnováhy procesu. Ako je zrejmé z grafu na obr. 1 k ustáleniu rovnováhy došlo v priebehu 30 minút experimentu u všetkých študovaných kovov, pričom po pridaní biosorbentu došlo za daný čas k poklesu koncentrácie striebra o 73,55%, zlata o 97,92% a platiny o 93,14%.

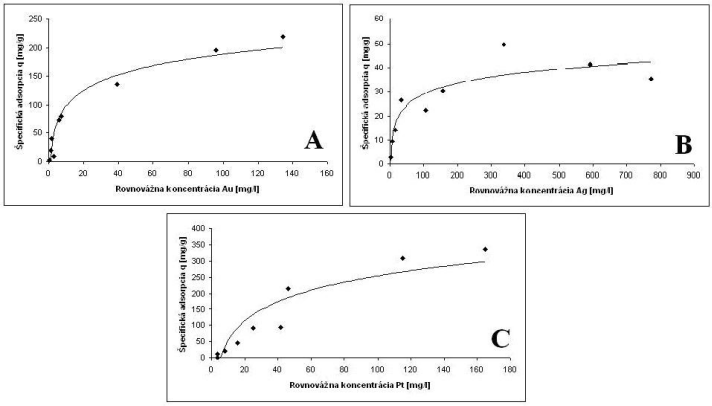


Obr. 15 Kinetika biosorpcie ušľachtilých kovov

Štúdium kapacity biosorpcie

Cieľom štúdia kapacity biosorpcie bolo zistiť pri akej koncentrácií jednotlivých ušľachtilých kovov má zvolený modelový organizmus najvyššiu sorpčnú kapacitu. Grafické závislosti špecifickej adsorpcie od rovnovážnej koncentrácie študovaných ušľachtilých kovov sú znázornené na obr. 2. Biosorpcia je proces efektívny predovšetkým pri nízkych koncentráciách kovov. Z pohľadu špecifickej adsorpcie bola mikroskopická zelená riasa *Parachlorella kessleri* schopná naviazať približne 80 mg zlata na gram sušiny pri rovnovážnej koncentrácii kovu do 10 mg/l (obr.2A), pričom maximálna sorpčná kapacita predstavovala hodnotu 220 mg/g sušiny pri rovnovážnej koncentrácii kovu 140 mg/l. V prípade striebra (obr. 2B) bola hodnota maximálnej sorpčnej kapacity 50 mg/g sušiny pri rovnovážnej koncentrácii kovu 320 mg/l, avšak pri nízkej rovnovážnej koncentrácii kovu bolo naviazaných približne iba 15 mg/g striebra. Hodnota maximálnej sorpčnej kapacity v prípade platiny bola 350 mg/g sušiny pri rovnovážnej koncentrácii kovu 165 mg/l (obr. 2C). Z uvedených výsledkov vyplýva, že zelená mikroskopická riasa *Parachlorella kessleri* vykazuje

vysokú schopnosť zachytenia zlata a platiny z odpadových roztokov s nízkymi koncentráciami týchto kovov (do 200 mg/l), pričom v prípade striebra je použitie riasy obmedzené na vyššie koncentrácie daného kovu v roztoku.



Obr. 16 Adsorpčné izotermy pre zlato (A), striebro (B) a platinu (C)

ZÁVER

Predkladaná práca poukazuje na možnosti využitia zelenej riasy *Parachlorella kessleri* pri získavaní ušľachtilých kovov zlata, striebra a platiny z modelových roztokov. Z uvedených experimentálnych výsledkov vyplýva, že spomínaná riasa je schopná efektívne sorbovať zlato, striebro a platinu z roztokov s nízkymi koncentráciami týchto kovov.

Poďakovanie:

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

LITERATÚRA

[1] KADUKOVA, J. HORVÁTHOVA, H. 2012, Biosorption of copper, zinc and nickel from multi – ion solutions. In Nova biotechnological et chimica 2012, vol. 11 – 2, pp. 125 – 132.

[2] NILANJANA, D. 2010. Recovery of precious metals through biosorption – a review. In Hydrometalurgy 2010, vol. 103, pp. 180 – 189.

[3] PENCAK, V. KADUKOVA, J. 2011, Biosorption of platinum Pt (IV) from model solutions. In Applied natural sciences: International conference procedings, 5 – 7 Oktober, Častá papiernička, Trnava, 2011. S. 291 – 295. ISBN – 978 – 80 – 8105 – 266 – 8.

POROVNANIE BINÁRNYCH CYKLOV V GEOTERMÁLNOM SYSTÉME

COMPARISON OF BINARY CYCLES IN GEOTHERMAL SYSTEM

Miroslava Popovičová
Katedra pecí a teplotechniky, Hútnicka fakulta,TUKE,
Letná 9, Košice, 04 001

ABSTRACT
The geothermal energy is gaining more and more attention today. Slovakia possesses several renewable energy sources, including geothermal energy. At present Slovakia is not developing new geothermal power plants, geothermal water is only being utilized for pool heating and district heating. In terms of utilizing geothermal energy, the most significant location in Slovakia is the Košice basin, or Ďurkov area, which has a potential of approximately 300 MW. In 1998, three geothermal wells (GTD-1,2,3) were drilled at this site with a temperature of around 130 °C at the wellhead.
Due to major brine problems which occurs by high brine content, i.e. the localized corrosion and scale formation, at this area is possible to build just two types of geothermal power plants, named as „*Binary geothermal power plants*“.

ÚVOD

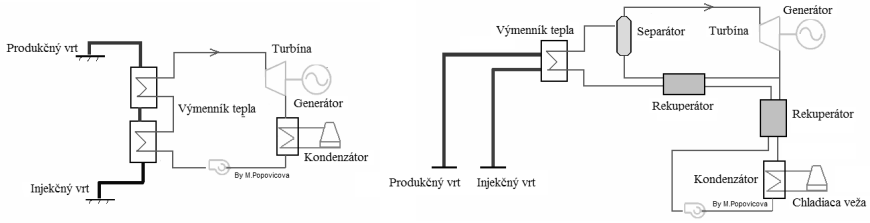
Geotermálna energia nie je v pravom slova zmysle obnoviteľný zdroj energie, nakoľko má pôvod v horúcom jadre Zeme, z ktorého uniká teplo cez vulkanické pukliny v horninách. Vzhľadom na obrovské takmer nevyčerpateľné zásoby tejto energie, však býva medzi tieto zdroje zaradená. Hydrotermálne zdroje v závislosti na ich teplote poznáme vysoko-teplotné a nízko-teplotne. Geotermálne elektrárne sa rozdeľujú podľa vlastností geotermálnej tekutiny na tri typy. Prvým typom je elektráreň využívajúca *suchú paru*, druhý typ sa nazýva *flash*, zdrojom tepla je mokra para ktorá sa separuje v separátore. Posledným typom sú *binárne* geotermálne elektrárne založené na systéme výmenníka tepla a využívajúce nízko-teplotný geotermálny zdroj tepla, [1].

BINÁRNE CYKLY

Binárne cykly sa využívajú najme v oblastiach s vysokou mineralizáciou a nízkou teplotou geotermálnej tekutiny. Horúca geotermálna kvapalina a sekundárne (teda, „binárne“) kvapaliny s nízkym bodom varu, prechádzajú cez výmenník tepla. Prostredníctvom tepla z tepelného zdroja sa pracovná látka vo výmenníku tepla vyparí a vyprodukovaná para následne poháňa turbínu. Pretože oba cykly *ORC* aj *Kalina* sú uzavreté cykly, pracovná látka sa nikdy nedostane do styku s ovzduším, [1]. Binárne geotermálne cykly sú veľmi priateľské ku životnému prostrediu na čo poukazuje aj obr. 1, kde horúca geotermálna kvapalina zo zeme prechádza výmenníkom tepla a odovzdáva teplo sekundárnej pracovnej látke. Následne ochladená geotermálna kvapalina je vtláčaná do zeme prostredníctvom injekčného vrtu. Ani

horúca vysoko mineralizovaná geotermálna tekutina nijak negatívne neovplyvňuje životné prostredie, keďže sa nikdy nedostane do kontaktu s atmosférou [2].

Hlavným rozdielom medzi ORC a Kalina cyklom je typ pracovnej látka. Aj keď v oboch prípadoch sú používané látky s nízkym bodom varu, ORC cyklu sa tu ponúka väčšia možnosť výberu. ORC cyklus využíva prevažne uhľohydráty a to: i-bután, i-pentán, n-bután, n-pentán, atď. Na rozdiel od ORC cyklu Kalina cyklus používa ako pracovnú látku len zmes amoniaku a vody. Kalina elektrárne práve vďaka uvedenej pracovnej látke (zmes NH_3 a H_2O) dosahuje vyššiu účinnosť cyklu v porovnaní s ORC cyklom [2].



Obr. 1.: Binárne cykly (ORC, Kalina).

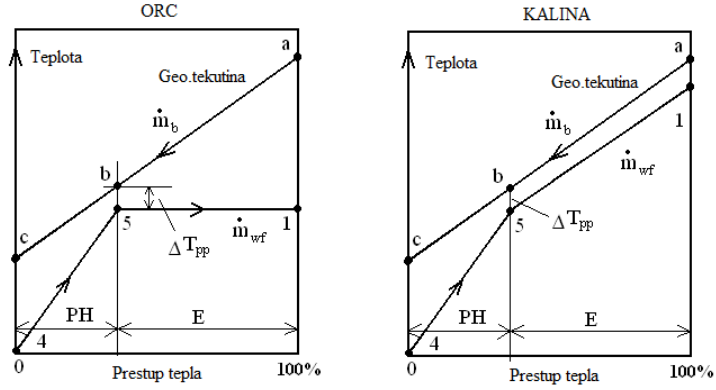
ORC CYKLUS

V ORC cykloch pracovná látka vo forme kvapaliny prechádza predhrievačom a následne výparníkom, v ktorých absorbuje energiu (teplo) z geotermálneho zdroja a dochádza ku jej odpareniu. Vzniknutá para postupuje do turbíny v ktorej expanduje a odovzdáva energiu lopatkám turbíny Nadobudnutá kinetická energia lopatiek turbíny je ďalej transformovaná v generátore na elektrickú energiu. Expandovaná organická para prechádza následne kondenzátorom, v ktorom sa jej skupenstvo opäť mení na kvapalné, uzatvára tým cyklus a je pripravená na opätovný vstup do predhrievača a výparníka. Hlavnými výhodami ORC cyklu je predovšetkým: kondenzácia v oblasti atmosférického tlaku, nízka teplota zamrznutia média (-130°C) a expanzia v turbíne bez prechodu do oblasti mokrej pary.

KALINA CYKLUS

V Kalina cykle zmes amoniaku a vody vrie pri variabilnej (premenlivej) teplote na rozdiel od čistých látok v ORC, ktoré vrú pri konštantnej teplote, obr.2. Premenlivá teplota varu pracovnej látke zvyšuje účinnosť prestupu tepla. Použitím danej zmesi v kondenzačnej časti cyklu dochádza ku tomu, že kondenzácia sa dosahuje hladko už okolo atmosférického tlaku [3].

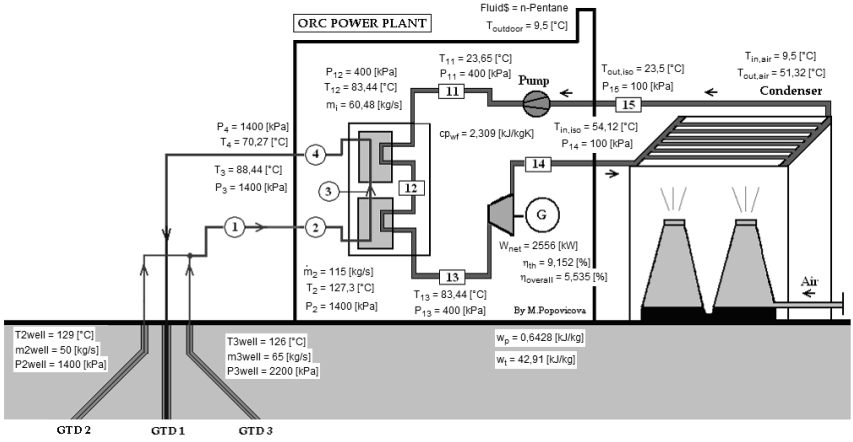
Ďalšou významnou vlastnosťou Kalina technológie je podobná molekulárna hmotnosť oboch látok v zmesi. Molová hmotnosť NH_3 (17 g/mol) je podobná ako H_2O (18 g/mol), čo znižuje trenie a zvyšuje termodynamickú účinnosť celého procesu. [3]



Obr. 2.: Teplota vs. Prestup tepla v ORC a Kalina cykle.

POROVNANIE KALINAA ORC CYKLOV ZA ROVNAKÝCH PODMIENOK

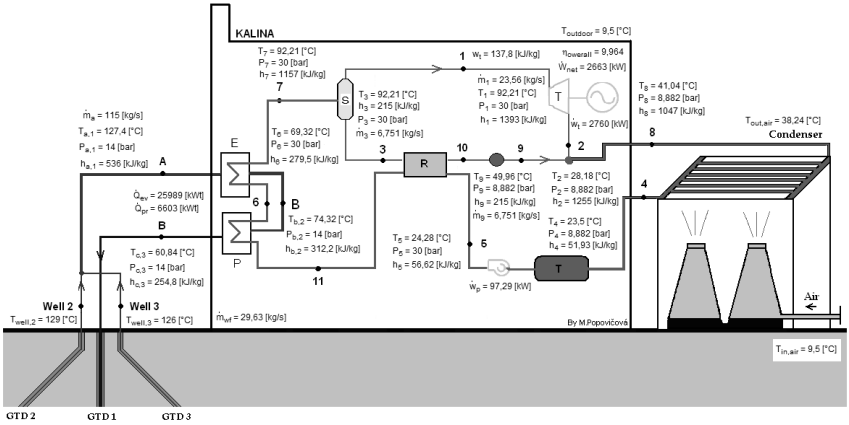
Geotermálny potenciál nachádzajúci sa v Košickej kotline v oblasti Ďurkov, je najväčším geotermálnym zdrojom na Slovensku. Na základe parametrov geotermálnej tekutiny z vrtov GTD-1,2,3 nachádzajúcich sa na Ďurkove (tlak, nízka teplota a vysoká mineralizácia vody) sa tu ponúka možnosť výstavby geotermálnej elektrárne jediného druhu – Binárnej elektrárne, typu ORC alebo Kalina. Na Ďurkove sa nachádzajú tri geotermálne vrty, ktorých parametre boli použité na vypracovanie tohto článku. Pri porovnávaní a modelovaní ORC a Kalina cyklov boli použite rovnaké vstupné parametre geotermálnej vody (teplota geotermálnej vody 127 ° C, tlak geotermálnej vody na vstupe do výmenníka tepla 14 00kPa a množstvo geotermálnej vody 115 kg/s).



Obr. 3.: ORC cyklus.

Obr.3 popisuje model ORC cyklu. Ako pracovná látka pre tento cyklus bol použitý n-Pentan. Ako je na *Obr. 3* vidieť vstupný tlak n-Pentan do turbíny bol navrhnutý na 400 KPa. Teplota n-Pentane v tom istom bode je 83, 44 ° C. Tepelná účinnosť je 9,1 % a celková účinnosť je 5,5 %. Celkový výkon elektrárne je 2,5 MWe pričom práca turbíny je 43 kJ/Kg.

Obr.4 popisuje model Kalina cyklu. Ako pracovná látka pre tento cyklus bola použitá zmes amoniak/voda. Ako je na *Obr. 4* vidieť, vstupný tlak pracovnej látky do turbíny je 30 bar (30 00 kPa). Kalina cykly vždy prevádzkujú o vyššom tlaku , než ORC cyklus. Teplota pracovnej zmesi na vstupe do turbíny je 92 ° Celková účinnosť je 9,9 %. Celkový výkon elektrárne je 2,7 MWe, pričom práca turbíny je 137,8 kJ/Kg.



Obr. 4.: Kalina cyklus.

ZÁVER

Pri porovnaní oboch binárnych cyklov sme dospeli ku záveru ,že Kalina cyklus dosahuje vyšší výkon ako ORC cyklus. Nevýhodou je však neporovnateľne vyšší vstupný tlak do turbíny v porovnaní s ORC cyklom. Taktiež Kalina technológia je finančne náročnejšia a taktiež má kratšou históriou skúseností.

LITERATÚRA

[1] U.S DEPARTMENT OF ENERGY, Energy Efficiency and Renewable Energy. (2008), Geothermal technologies Program- Technologies, Hydrothermal Power Systems, viewed: 25 December 2009,online <http://www1.eere.energy.gov/geothermal/history.html>

[2] DIPIPPO,R., Geothermal Power Plants – Principles, Applications. Case Studies and Enviromental Impact. Burlington: Elsevier. 2008.

[3] MAZUREK, R.; Modeling and Thermo-Economic Analysis of the Municipal CHP Station (PEC) in Stargard Szczecinski in Poland; RES: The School for Renewable Energy Science; University of Iceland; Master's Thesis; Iceland- Akureyri, 2010-2011.

PRÍPRAVA A CHARAKTERISTIKA PÓROVITÝCH MgO TELIESOK PRÍDAVKOM CELULÓZY

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POROUS MgO COMPOSITES USING THE CELLULOSE

Adriana Szabóová, Gabriel Sučik
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra keramiky, Park Komenského 3, 042 00 Košice

ABSTRACT
The main aim of this paper was to describe preparation of the porous magnesium oxide compact composites with the highest porosity from 3 types precursors– brucite $Mg(OH)_2$, magnesium oxide MgO and mixture of cellulose with magnesium oxide in the ratio of cellulose to MgO (1:1, 1:3, 1:6 and 1:9). Hydratation—calcination method of synthetic magnesia has been used to obtain of the precursors $Mg(OH)_2$ and MgO. The scantings have been prepared by pressing and burning at 1450 °C with 1 hours dwell. Their open porosity between 5 % and 7 % was measured. By adding of cellulose to starting MgO powder in the ratio 1:1 the sample has had open porosity 42 %. Open porosity of scantings prepared using mixture of cellulose and MgO powder in ratio 1:3, 1:6 and 1:9 has decreased to 14 % down to 9 %. Open porosity and pore size distribution of prepared MgO scantings were evaluated by mercury porosimetry method.

ÚVOD

Pórovitý oxid horečnatý je bázický oxid, ktorého reaktivita (hydratácia a karbonácia) závisí ako od spôsobu jeho prípravy, tak od jeho ďalšej, väčšinou termickej úpravy. Zatiaľ čo v žiaruvzdorných aplikáciách ako hlavnej zložky bázických žiarobetónov sa jeho sklony k hydratácii hodnotia ako nevýhoda a používajú sa rôzne metódy jeho pasivácie, v elektrotechnických, chemických alebo medicínskych aplikáciách sú v kontrolovaných medziach akceptovateľné až požadované. V praxi sa takýto kompakt oxidu horečnatého s pórmi používa ako nosič katalyzátorov. V iných odvetviach sa využíva pri meraní vlhkosti v elektrotechnickom priemysle, v chémii pri adsorpcii ťažkých kovov a v medicíne ako kostný implantát [1].

Jednoduchou a lacnou metódou prípravy reaktívnych MgO práškov je hydratácia komerčného MgO za vzniku hydroxidu horečnatého $Mg(OH)_2$ a kalcinácia hydroxidu za vzniku MgO práškov. Najbežnejšie metódy pre získanie MgO práškov sú kalcinácia $Mg(OH)_2$, ktorý sa získal alkalickým zrážaním horečnatých solí alebo priama termická disociácia horečnatých solí. Prášky oxidu horečnatého sa pripravujú hlavne z prírodných surovín ako je morská voda, dolomit, magnezit, ale taktiež aj chemickým spracovaním minerálov (serpentinit). Sól – gél metódami sa získavajú MgO prášky s vysokým merným povrchom [2].

Kompaktné MgO telieska sa získavajú spekaním špeciálne pripravených výliskov alebo inak skusoveného práškového MgO pri vysokých teplotách, čím sa získajú produkty s pórmi definovaných vlastností (veľkosť, tvar a spojitosť) pre špeciálne

aplikácie. Takto pripravený kompakty sú podstatne menej reaktívne a najmä pri vysokých teplotách objemovo stabilné, t.j. charakter pórov sa ani pri vysokých teplotách prakticky nemení [2].

Cieľom príspevku bolo pripraviť pórovité MgO telieska s čo najvyššou pórovitosťou v závislosti od typu predupraveného vstupného prekurzora (prášok $Mg(OH)_2$, prášok MgO, prášok MgO+celulóza).

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Vstupnou surovinou použitou v experimentoch bol MgO p.a. Vlastnosti vstupnej suroviny sú v Tab.1. Špecifický povrch (S_A) bol stanovený adsorpciou B.E.T. Zdanlivá pórovitosť (π_a) bola meraná ortuťovým tlakovým porozimetrom Quantachrome Poremaster 33.

Tab.1 Vlastnosti vstupnej suroviny

Vstupná surovina	*Strata žíhaním [%]*	*SA [$m^2.g^{-1}$]*	*π_a [%]*	*ρ_t [$g.cm^{-3}$]*
MgO p.a.	19	44,3	5,6	2,12

V rámci štúdia boli pripravené 3 typy MgO prekurzorov (prášok $Mg(OH)_2$, prášok MgO, prášok MgO+celulóza) podľa jednotlivých technologických schém prípravy pórovitých MgO teliesok (obr.1).

A) Príprava MgO teliesok z prekurzora $Mg(OH)_2$

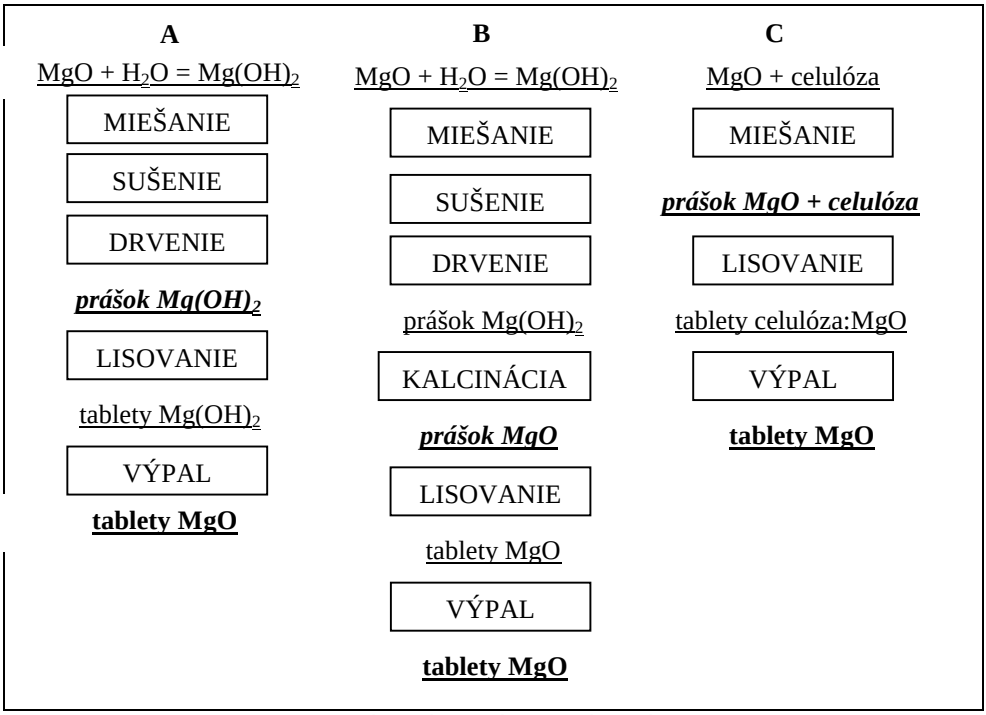
V trecej miske sa zmiešal MgO p.a. s destilovanou vodou za vzniku hustej pasty a vystavil sa hydratácii. Pasta sa rozotrela vo vrstve asi 5 mm na PTFE platni a sušila sa v sušiarni pri teplote 120 °C počas 24 hodín. Po vysušení sa, suchá hydratovaná pasta rozotrela v trecej miske na prášok, z ktorého sa na hydraulickom lise tlakom 60 MPa uniaxiálne lisovali tablety s priemerom 15 mm. Lisovacia forma sa pred samotným lisovaním upravila roztokom parafínu v benzéne. Vylisované tablety sa žíhali v elektrickej peci pri teplote 1450 °C počas 1 hodiny (obr.1A).

B) Príprava MgO teliesok z prekurzora MgO

Postup prípravy prášku $Mg(OH)_2$ bol rovnaký ako pri postupe A. Rozdiel oproti postupu A bol ten, že vysušený brucit sa kalcinoval v muflovej peci pri teplote 450 °C počas 2 hodín. Teplota kalcinácie bola zvolená na základe výsledkov diferenčnej termickej analýzy zrážaného hydroxidu horečnatého. Konečným produktom kalcinácie $Mg(OH)_2$ bol prášok MgO (**prekurzor MgO**), ktorý sa následne podľa schémy na obr.1B lisoval na tablety. Vylisované tablety MgO sa žíhali pri teplote 1450 °C počas 1 hodiny.

C) Príprava MgO teliesok zo zmesi prekurzorov MgO + celulóza

V trecej miske sa zmiešal MgO p.a. s celulózou v 4 rôznych pomeroch celulózy:MgO (1:1, 1:3, 1:6, 1:9). Podľa technologickej schémy na obr.1C sa zmes spracovala rovnakým spôsobom, ako v predchádzajúcich prípadoch.



Obr.1 Technologické schémy prípravy pórovitých MgO teliesok: (A) z prekurzora $Mg(OH)_2$, (B) z prekurzora MgO, (C) z prekurzora MgO+celulóza

VÝSLEDKY A DISKUSIA

V tabuľke 2 sú uvedené hodnoty pórovitých MgO teliesok pripravených z 3 typov prekurzorov.

Tab.2 Výsledky pórovitých MgO teliesok pripravených z 3 typov prekurzorov

Názov prekurzora	*Strata žíhaním [%]*	*Objemové zmeny [%]*	$\frac{\rho_{ž.}}{\rho_{než.}}$
$Mg(OH)_2$	29	-73	2,6
MgO	12	-56	1,9
celulóza:MgO	56	-69	1,4

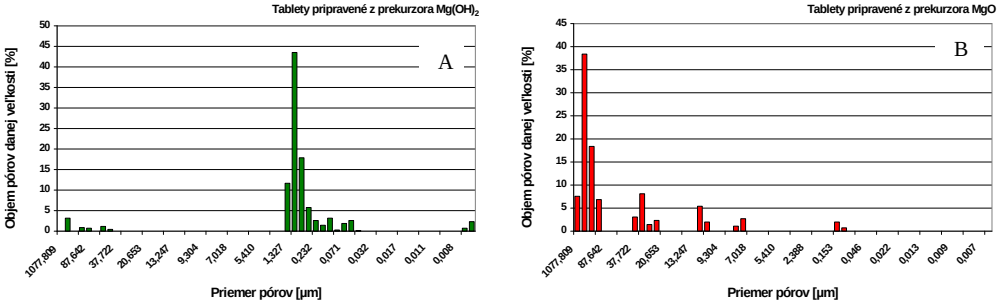
Strata hmotnosti žíhaním (56%) pre MgO telieska pripravené prídavkom celulózy. Objemové zmeny sa pohybovali v rozmedzí 60% - 70% pre MgO telieska pripravené zo všetkých typov prekurzorov.

V tabuľke 3 sú hodnoty pórovitostí (intragranulárnej, intergranulárnej a zdanlivej) namerané ortuťovým porozimetrom.

Tab.3 Pórovitosť MgO teliesok pripravených z 3 typov prekurzorov

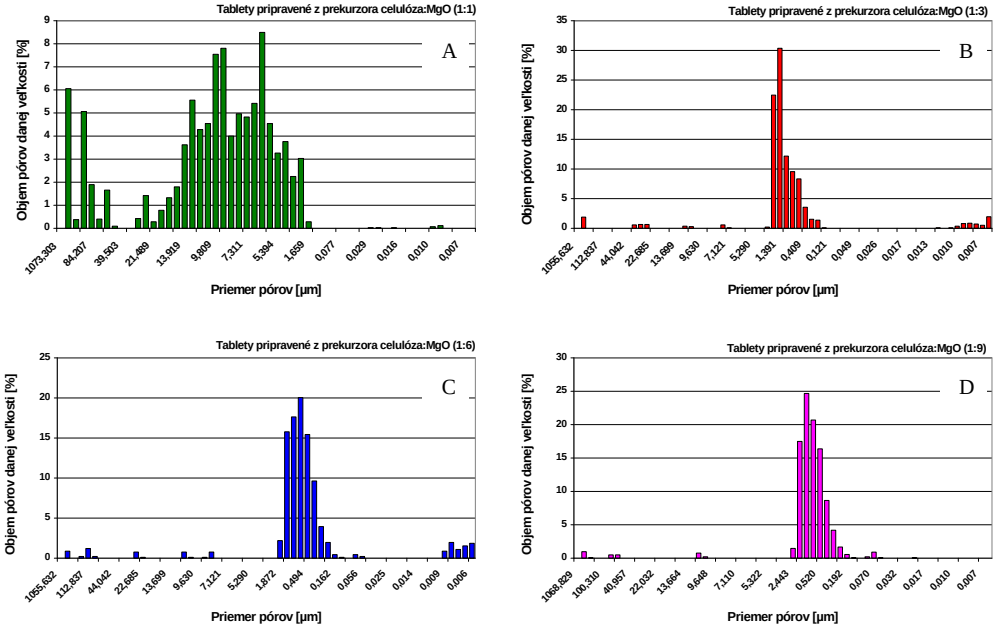
Názov prekurzora		Intragranulárna PS [%]	Intergranulárna PS [%]	Zdanlivá PS [%]
$Mg(OH)_2$		6,6	0,43	7,03
MgO		0,15	5,4	5,6
celulóza:MgO	1:1	0,11	42,2	42,3
	1:3	13,08	0,87	13,9
	1:6	8,66	0,46	9,1
	1:9	13,9	0,43	14,3

Telieska pripravené metódou hydratácie—kalcinácie (z prekurzora $Mg(OH)_2$ a MgO) mali zdanlivú pórovitosť v rozmedzí 5% — 7%. Zdanlivá pórovitosť MgO teliesok pripravených prídavkom celulózy v pomeroch 1:3, 1:6, 1:9 sa pohybovala v rozmedzí 9% — 14%. Najvyššiu zdanlivú pórovitosť (42 %) mali MgO telieska pripravené prídavkom celulózy v pomere 1:1.
Na obr.2 a obr.3 sú znázornené distribúcie pórov podľa veľkosti pre MgO telieska pripravené z jednotlivých typov prekurzorov a vyhodnotené ortuťovým porozimetrom.



Obr.2 Distribúcia pórov podľa veľkosti pre MgO telieska pripravené: (A) z prekurzora $Mg(OH)_2$, (B) z prekurzora MgO

Telieska pripravené z prekurzorov $Mg(OH)_2$ a MgO neobsahovali žiadne mikropóry (priemer pórov < 2 nm). Pre MgO telieska pripravené z brucitu 5 % objemu všetkých pórov predstavovalo makropóry vo forme trhlín a prasklín (∅ pórov 1 mm — 37 µm). Ostatné makropóry póry mali veľkosť v rozmedzí 1,32 µm — 71 nm (obr.2A). MgO telieska pripravené z prekurzora MgO obsahovali nepravidelne rozmiestnené makropóry s veľkosťou v rozmedzí 1 mm — 87 µm, 37 µm — 20 µm a 13 µm — 7 µm (obr.2B). Telieska pripravené zo zmesi celulózy:MgO (1:1) neobsahovali mikropóry, ale obsahovali makropóry vo forme trhlín a prasklín (Ø pórov 1 mm – 40 µm) a makropóry v širokom rozmiestnení (∅ pórov 21 µm – 2 µm). Telieska pripravené prídavkom celulózy:MgO (1:3, 1:6 a 1:9) obsahovali uniformné póry s veľkosťou v rozmedzí 2 µm – 200 nm (obr.3).



Obr.3 Distribúcia pórov podľa veľkosti pre MgO telieska pripravené z prekurzora celulóza:MgO v pomere: (A) 1:1, (B) 1:3, (C) 1:6, (D) 1:9

ZÁVER

Pórovité MgO telieska pripravené metódou hydratácia—kalcinácia mali pórovitosť 5% — 7%. Vyhorením celulózy počas výpalu sa dosiahla pórovitosť MgO teliesok pri pomere celulózy:MgO až 42%. Práca poukazuje na možnosti riadenia pórovitosti použitím originálnych fyzikálno—chemických metód, pričom je zameraná na intragranulárnu pórovitosť. Dosiahnutím cieľa pripraviť MgO prášky s otvorenou pórovitosťou častíc nad 40 % bude k dispozícii východiskový materiál pre kompaktné, vysokoteplotne a chemicky stabilné pórovité výlisky s potenciálom ďalšieho využitia v oblasti špeciálnej keramiky pre sorpciu ťažkých kovov z kyslých podzemných vôd, alebo ako aktívneho separátora v elektrodializačných zariadeniach.

Táto práca vznikla s podporou projektu VEGA č. 1/0840/13

LITERATÚRA

[1] ARAMENDIA, M. A. et al.: Influence of the preparation method on the structual and surface properties of various magnesium oxide and their catalytic activity in the Meerwein-Ponndorf-Verley reaction. In: Applied Catalysis A: General. roč. 244, 2003, s. 207 – 215.

[2] BOCANEGRA-BERNAL, M.H.: Agglomeration of magnesia powders precipitated from sea water and its effects on uniaxial compaction. In: Material Science and

HETEROGENITA VLASTNOSTI POVRCHOVEJ ZÓNY PLYNULE ODLIEVANÝCH BRÁM

HETEROGENEITY OF CONTINUOUS CASTING SLABS PROPERTIES IN SURFACE ZONE

Pavel Bekeč, Margita Longauerová
Technická Univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta,
Katedra náuky o materiáloch

ABSTRACT
The paper deals with the evaluation of heterogeneity of impact toughness (KCV) values of slab surface area depending on the pulling rate of slabs. At the lowest pulling rate 0,43 m.min^{-1} heterogeneity KCV values showed mainly in the center of slab. At the pulling rate 0,9 m.min^{-1} heterogeneity KCV values showed only occasionally on the edge of slab. Standard pulling rate of slab 1,03 m.min^{-1} has not shown significant scatter of KCV values. The paper also discusses on the impact of oscillation marks at the root of notch on low KCV values. Significant impact on low values KCV at the lowest pulling rate of slab 0,43 m.min^{-1} has also presence of microcracks.

ÚVOD
Kvalita valcovaných produktov je vo veľkej miere závislá od kvality plynule liatych polotovarov, predovšetkým kvality ich povrchu a povrchovej zóny. Okrem bezdefektnosti polotovarov sa vyžaduje aj rovnomerná hrúbka povrchovej kôry, homogénna štruktúra a homogénne chemické zloženie v povrchovej zóne po celej šírke polotovarov. V prípade výskytu niektorej z heterogenít sa to môže prejaviť na morfológii lomov [1]. Cieľom príspevku je porovnať rázovú húževnatosť povrchovej zóny brám z TiNb mikrolegovanej ocele v závislosti od rýchlosti vyťahovania brám pre posúdenie rozsahu heterogenity vlastností.

MATERIÁL A METODIKA EXPERIMENTOV
K experimentom sa použili dve bramy z TiNb mikrolegovanej ocele. Brama č.1 bola prechodová, s počiatočnou rýchlosťou vyťahovania 0,43 m.min^{-1} a s koncovou rýchlosťou vyťahovania 0,9 m.min^{-1}. Brama č.2 bola odliata pri bežnej rýchlosti vyťahovania 1,03 m.min^{-1}. Rozmery bramy č.1 sú 220 x 870 mm a bramy č.2 sú 220 x 1145 mm. Tavebné chemické zloženia brám č.1 a č.2 sú uvedené v tab.1 a 2.

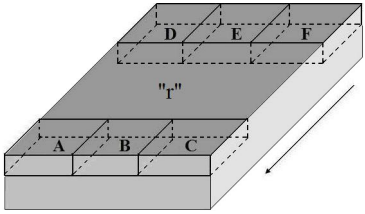
Tab.1 Tavebné chemické zloženie bramy č.1 (hm.%)

C	**Mn**	**Si**	**P**	**S**	**Al**	**Mo**	**Ti**	**V**
0,082	0,899	0,011	0,011	0,007	0,033	0,002	0,012	0,001
Nb	**N_2**	**Cu**	**Ni**	**As**	**Sn**	**Zr**	**Cr**	**-**
0,035	0,006	0,032	0,014	0,004	0,009	0,001	0,014	-

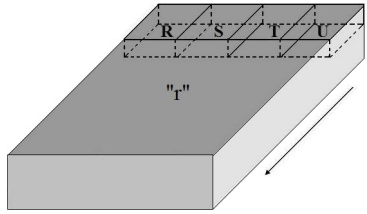
Tab.2 Tavebné chemické zloženie bramy č.2 (hm.%)

C	Mn	Si	P	S	Al	Mo	Ti	V
0,079	0,532	0,012	0,009	0,005	0,033	0,002	0,019	0,002
Nb	**N_2**	**Cu**	**Ni**	**As**	**Sn**	**Zr**	**Cr**	**-**
0,025	0,004	0,039	0,01	0,001	0,002	0,001	0,016	-

Z jednotlivých brám boli odobraté výrezy, ako to dokumentujú obr.1 a 2. Výrezy A,B,C z bramy č.1 predstavovali oblasť s počiatočnou rýchlosťou vyťahovania 0,43 m.min^{-1} a výrezy D,E,F oblasť s koncovou rýchlosťou vyťahovania 0,9 m.min^{-1}. Výrezy R,S,T,U boli odobraté z bramy č.2 odliatej pri bežnej rýchlosti vyťahovania 1,03 m.min^{-1}. Okrajový výrez U nebol k dispozícii. Z jednotlivých výrezov sa odobrali vzorky po celej šírke bramy na skúšku rázom v ohybe. Použili sa vzorky štandardných rozmerov (10 x 10 x 55 mm) s V vrubom o hĺbke 2 mm.



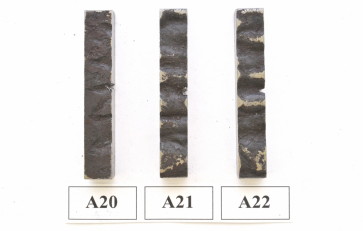
Obr.1 Schéma odberu výrezov z bramy č.1 a smer vyťahovania bramy



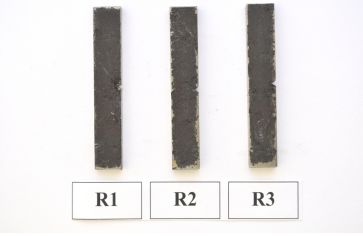
Obr.2 Schéma odberu výrezov z bramy č.2 a smer vyťahovania bramy

VÝSLEDKY A ICH DISKUSIA

Na povrchu bramy č.1 pri oboch rýchlostiach vyťahovania sa nachádzali vo veľkom množstve oscilačné vrásky (OV), pričom hĺbka vrások dosahovala v niektorých prípadoch až 2,5 mm. Povrch bramy č.2 odliatej pri bežnej rýchlosti vyťahovania 1,03 m.min^{-1} nevykazovala prítomnosť OV. Vzhľad vzoriek s OV dokumentuje obr.3, pričom ak to bolo možné, tak sa vrub umiestnil tak, aby sa OV nachádzala v koreni vrubu. Na obr.4 sú vzorky bez výskytu OV.

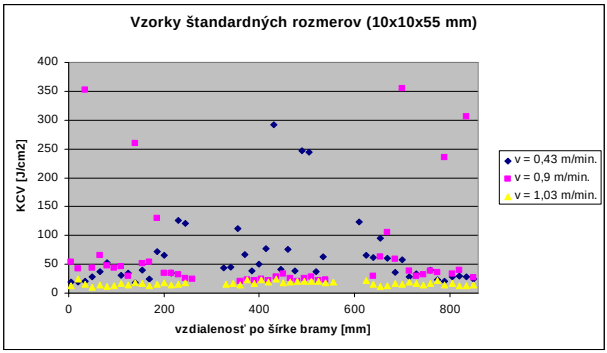


Obr.3 Vzorky pred skúškou rázom v ohybe, OV v koreni vrubu, v = 0,43 m.min^{-1}



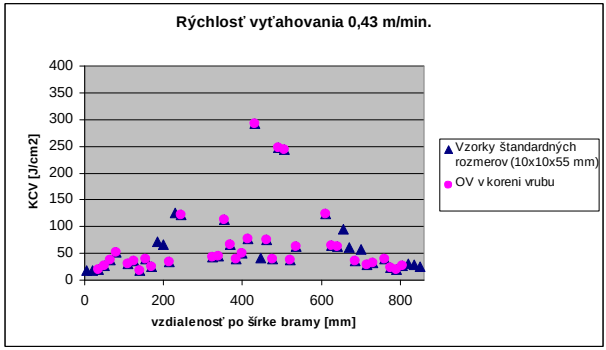
Obr.4 Vzorky pred skúškou rázom v ohybe, bez OV, v = 1,03 m.min^{-1}

Z porovnania výsledkov vyplynulo, že pri najvyššej rýchlosti vyťahovania bramy 1,03 m.min^{-1} majú všetky vzorky nízke hodnoty KCV (obr.5). Percentuálny podiel vzoriek porušených krehko (do 50 J.cm^{-2}) je v tomto prípade 100%. Pri rýchlosti vyťahovania 0,9 m.min^{-1} vykazovalo päť vzoriek v okrajových výrezoch výrazné maximá (nad 200 J.cm^{-2}), avšak podiel krehko porušených vzoriek predstavoval až 71,7%. Pri najnižšej rýchlosti vyťahovania bramy 0,43 m.min^{-1} vykazovali tri vzorky v stredovom výreze vysoké hodnoty. Podiel krehko porušených vzoriek bol najnižší (57,4%) v porovnaní s dvomi vyššími rýchlosťami vyťahovania bramy.



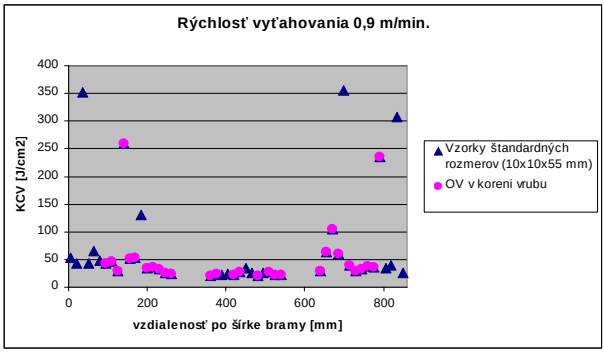
Obr.5 Závislosť KCV na vzdialenosti po šírke brám pri troch rýchlostiach vyťahovania bramy

V ďalšom vyhodnocovaní skúšky rázom v ohybe sa sledoval aj vplyv OV v koreni vrubu na hodnoty KCV. Nakoľko sa pri najvyššej rýchlosti vyťahovania bramy 1,03 m.min^{-1} OV nevyskytovali, tak sa sledoval vplyv OV v koreni vrubu na hodnoty KCV pri rýchlosti vyťahovania 0,43 m.min^{-1} a 0,9 m.min^{-1}. V prípade rýchlosti vyťahovania 0,43 m.min^{-1} sa v 74,5% - ách vzoriek nachádzali OV v koreni vrubu (obr.6). Vplyv OV sa mohol prejaviť v okrajových výrezoch vzhľadom na nízke hodnoty KCV. V stredovom výreze sú hodnoty KCV vyššie v porovnaní s okrajovými výrezmi, aj napriek výskytu OV na vzorkách v koreni vrubu.



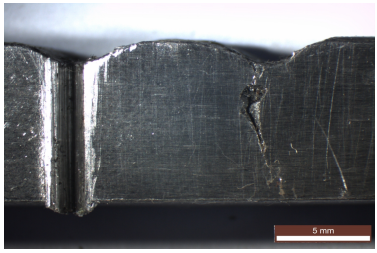
Obr.6 Závislosť KCV po šírke bramy pre vzorky s OV a bez OV

Na vzorkách pri rýchlosti vyťahovania 0,9 m.min^{-1} sa OV nachádzali v koreni vrubu v 63% - ách použitých vzoriek (obr.7). Prevažná väčšina vzoriek má nízke hodnoty KCV, či už s OV alebo bez OV. Iba sedem vzoriek má hodnotu KCV vyššiu ako 100 J.cm^{-2}, z toho na troch vzorkách sa nachádza OV v koreni vrubu. V tomto prípade vplyv OV v koreni vrubu na nízke hodnoty KCV nemožno vylúčiť.

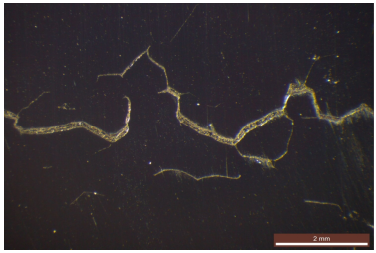


Obr.7 Závislosť KCV po šírke bramy pre vzorky s OV a bez OV

Na určenie kvality povrchovej zóny kontiodliatkov sa v práci [1] navrhla metóda hodnotenia lomov vytvorených rázovým ohybom pri izbovej teplote. Z hľadiska hodnotenia vrubovej húževnatosti aj hodnotenia lomov sú vhodnejšie vzorky v smere vyťahovania bramy (pozdĺžne vzorky). V prípade výskytu OV na vzorkách je vrub vhodné umiestniť tak, aby sa OV nachádzala v koreni vrubu. Ukazuje sa, že nižšie hodnoty KCV sa vyskytujú vtedy, ak sú na povrchu bramy OV. Tie môžu pôsobiť vrubovým účinkom [2]. Okrem OV na brame č.1, sa na vzorkách pri najnižšej rýchlosti vyťahovania bramy 0,43 m.min^{-1} pozorovali trhliny, často pod OV, ktoré miestami siahali do hĺbky až 10 mm od povrchu bramy (obr.8). Po odbrúsení povrchu bramy sa zistilo, že sa jedná o rozvetvené trhliny (obr.9). Znamená to, že nízke hodnoty KCV súvisia aj s prítomnosťou trhlín na vzorkách, ktoré sa vyskytovali pri tejto najnižšej rýchlosti vyťahovania bramy. Na niektorých vzorkách sa trhliny vyskytovali aj v koreni vrubu, čo malo výrazný vplyv na nízke hodnoty KCV.



Obr.8 Trhlina pod OV, okrajový výrez A



Obr.9 Rozvetvené trhliny na odbrúsenom povrchu bramy

ZÁVERY

Zo získaných výsledkov zo skúšky rázom v ohybe vyplývajú nasledovné závery:

1. Z výsledkov vyplynulo, že na brame č.1 pri najnižšej rýchlosti vyťahovania bramy 0,43 $m.min^{-1}$ sa heterogenita hodnôt KCV prejavila predovšetkým v stredovom výreze bramy.
2. Pri rýchlosti vyťahovania bramy 0,9 $m.min^{-1}$ sa heterogenita hodnôt KCV výrazne prejavila len na siedmych vzorkách v okrajových výrezoch bramy č.1
3. Na brame č.2 odliatej pri bežnej rýchlosti vyťahovania bramy 1,03 $m.min^{-1}$ majú všetky vzorky nízke hodnoty KCV, ale z hľadiska heterogenity hodnôt KCV sa heterogenita výrazne neprejavila.
4. Vplyv OV na nízke hodnoty KCV pri najnižšej rýchlosti vyťahovania 0,43 $m.min^{-1}$ sa mohol prejaviť hlavne v okrajových výrezoch. Značný vplyv na nízke hodnoty KCV pri tejto najnižšej rýchlosti vyťahovania bramy má tiež prítomnosť pozorovaných mikrotrhlín.
5. Pri rýchlosti vyťahovania 0,9 $m.min^{-1}$ vplyv OV na nízke hodnoty KCV tiež nemožno vylúčiť, nakoľko väčšina vzoriek s OV v koreni vrubu má nízke hodnoty KCV.
6. Roztvorením OV sa získali lomy, ktoré pri analýze rastrovacím elektrónovým mikroskopom odhaľujú, v akej miere pôsobí vráska skrehujúco. To je však predmetom ďalšej štúdie.

POĎAKOVANIE

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

LITERATÚRA

[1] Longauerová M. , Fedorová M. , Longauer S., Hrabčáková, L.: Heterogenita krehkolomových vlastností po šírke bramy z IF ocele, Proc. of the Conf. „Fraktografia – Fractography 2006“, Edit. By Ľ. Parilák, IMR SAS Košice, 2006, ISBN 80-968543-5-6, str. 220-236

[2] Longauerová, M. – Marek, P. – Longauer, S. – Fujda, M.: Fractographic method for surface zone evaluation of continuously cast slabs. In: Proc. of “4th Europe an Continuous Casting Conference“ Birmingham, 2002, p.998

[3] Longauerová, M.: Segregácia a precipitácia pri plynulom odlievaní, KNoM, HF TU Košice, ISBN 80-8073-512-3, 2006, 154 strán

VPLYV MODIFIKÁTOROV NA INKUBAČNÚ DOBU TUHNUTIA GEOPOLYMÉRNEJ ZMESI

EFFECT OF THE MODIFIED PRECURSORS ON THE INCUBATORY PERIOD OF THE SOLIDIFICATION OF GEOPOLYMER MIXTURES

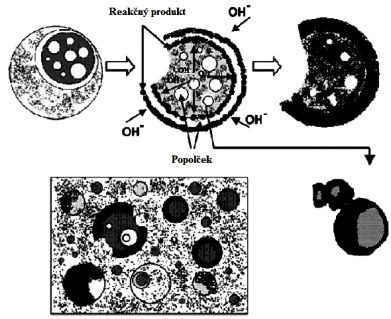
Jana Bujdová
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra keramiky

ABSTRACT
An alternative binder to cement could be the binders of the geopolymer type. These are the materials based on the SiO_2-Al_2O_3 compounds doped by the variety of alkali compounds, ranking from carbonates, hydroxides up to the colloidal dispersions of the water glasses. The main goal of this paper is to investigate effect of the modified precursors on the incubatory period of the solidification of gepolymer mixtures.

ÚVOD
V posledných rokoch boli tradičné cementové spojivá nahradené gepolymérnymi materiálmi, nakoľko sa tieto materiály vyznačujú lepšími vlastnosťami ako bežné cementy. Jedná sa najmä o produkciu nízkeho obsahu CO_2, ale aj o vlastnosti ako sú výborná tepelná a chemická odolnosť, vysoká pevnosť, relatívne vysoká teplotná stálosť a nízka tepelná vodivosť. S postupným vývojom týchto alkalicky aktivovaných materiálov sa začala ich štruktúra a vlastnosti ovplyvňovať rôznymi aditívami. Cieľom tohto článku je sledovať vplyv modifikátorov na inkubačnú dobu začiatku tuhnutia geopolymérov.

TEORETICKÁ ČASŤ
Alkalická aktivácia hlinitokremičitých materiálov prebieha vo vodnom prostredí pri pH vyššom ako 12 „cez roztok“. Jedná sa o zložitý proces, ktorý však nebol dodnes úplne popísaný.
Geopolymerizáciu možno rozdeliť do troch krokov (rozpúšťanie, tvorba gélu, polykondenzácia), pričom každý z nich môže prebiehať rôznymi spôsobmi, čo vedie k rozdielnym výsledným produktom. Formovanie geopolyméru je v podstate veľmi rýchle. Všetky kroky prebiehajú súčasne a nie je možné skúmať ich oddelene. [1,2]
Pri rozpúšťaní hlinitokremičitej látky v silne alkalickom prostredí dochádza k rozrušeniu Si-O-Si väzieb. Podporuje sa tvorba zeolitických prekurzorov (nuklidov) z rozpustených častíc. Voľné ióny menia orientáciu a vytvárajú zhluky (malé molekuly). Keď nuklidy dosiahnu kritickú veľkosť nastáva rast kryštálov. Malé molekuly prítomné v roztoku sa môžu spájať a tým vytvárať veľké molekuly, ktoré sa zrazia vo forme amorfného gélu s minoritnými kryštalickými fázami. Zloženie tohto gélu je závisle na veľkosti, štruktúre a koncentrácii iónov prítomných v médiu, ako aj na teplote, dĺžke procesu a na hodnote pH zmesi. [1]
S vývojom týchto alakalicky aktivovaných materiálov sa začala ich štruktúra a vlastnosti ovplyvňovať rôznymi aditívami. Tieto aditíva vplývajú na proces gepoly-

merizácie, napr. ovplyvňujú inkubačnú dobu polymerizačnej reakcie. Práve tieto vplyvy modifikátorov boli predmetom štúdia tejto práce.



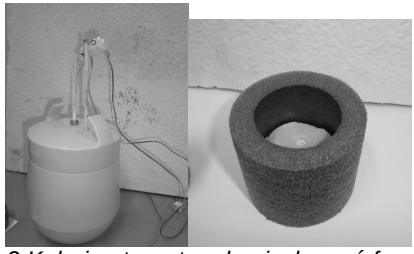
Obr. 1 Popisný model alkalickej aktivácie popolčeka (8)

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Pre meranie inkubačnej doby jednotlivých zmesí bola využitá isoperibolická kalorimetria, pri ktorej sa snímala teplota čerstvo pripravených zmesí.

Navážené množstvá metakaolínu (Wsup V) boli zmiešané s príslušným množstvom alkalického aktivátora (kremičitan sodný – VS, kremičitan sodný modifikovaný fosforom – VSP, kremičitan sodný modifikovaný hliníkom – VSAl) a 50%-ného roztoku hydroxidu sodného, prípadne roztoku fosforu (P1 obsahuje 0.55 hm.% fosforu, P2 obsahuje 2.74 hm.% fosforu) podľa tabuľky 1. Následne boli miešané 1 minútu. Vzniknutá kašovitá zmes bola preliata do tepelne izolovanej formičky a vložená do kalorimetra. Je dôležité dodať, že telieska boli pripravované s približne konštantným pomerom Al_2O_3/Na_2O a SiO_2/Al_2O_3, pri ktorom podľa literatúry [3] dosahujú zmesi vysokú pevnosť, tvorí sa amorfná fáza odpovedajúca geopolymérom a tvoria hutnú a homogénnu štruktúru.

Meranie inkubačnej doby polymerizačnej reakcie bolo uskutočnené v tepelne izolovanej formičke v kalorimetri (obr. 2) tak, že priamo do vzorky sa umiestnil termočlánok, ktorý v minútových intervaloch snímal teplotu zmesi. Meranie bolo uskutočnené vždy do troch minút od zmiešania zložiek jednotlivých zmesí. Namerané hodnoty a ich hodnotenia sú uvedené na obrázkoch 3 a 4.



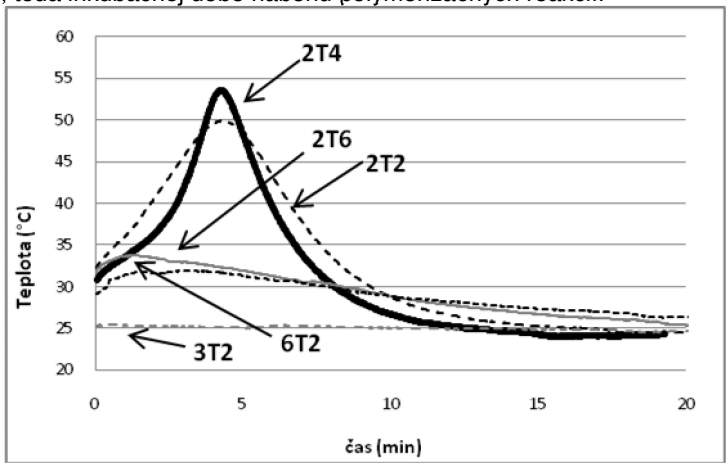
Obr. 2 Kalorimeter a tepelne izolovaná formička

Tab. 1 Zloženie skúšobných teliesok

		Hmotnostné percento								Moduly	
	Frakcia	meta kaolín	VS	VSAl	VSP	Roztok NaOH	P 1	P 2	SiO_2/Al_2O_3	Al_2O_3/Na_2O	SiO_2/Na_2O
2T2	x < 500µm (Wsup V)	59	30	-	-	11	-	-	2,36	1,64	3,88
2T4		58	-	29	-	13	-	-	2,18	1,65	3,59
2T6		57	-	-	28	15	-	-	2,33	1,63	3,81
3T2		78	14	-	-	4	4	-	1,96	1,61	3,16
6T2		58	29	-	-	*10*	-	3	2,36	1,62	1,69

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Graf na obrázku 3 udáva ako sa menila teplota geopolymérnej zmesi pri polymerizačnej reakcii. Z kriviek závislosti sa javí, že neexistuje výrazná inkubačná doba pre žiadnu zo sústav geopolymérnych zmesí. Avšak pri výpočte I. derivácie vzostupu teplôt je možné určiť na týchto krivkách (obr. 4) úseky, ktoré zodpovedajú začiatkom, teda inkubačnej dobe nábehu polymerizačných reakcií.

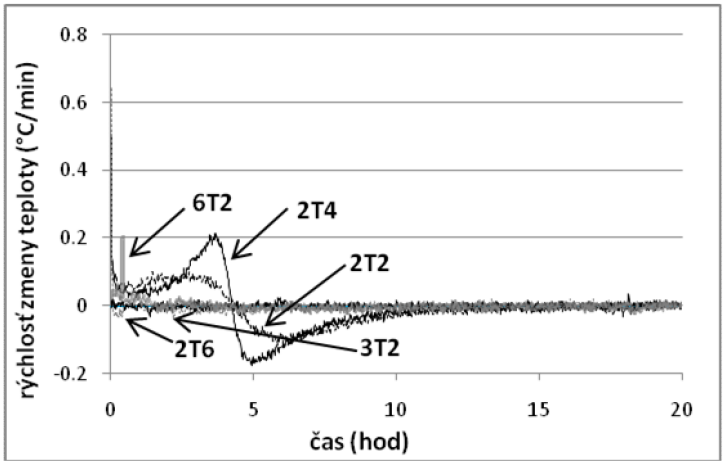


Obr. 3 Teplotný priebeh polymerizácie jednotlivých geopolymérnych zmesí

Pri použití klasického vodného skla (krivka 2T2) začína polymérna reakcia po 65 minútach od namiešania vzorky. V prípade vodného skla modifikovaného hliníkom sa doba začiatku polymérnej reakcie posúva o zhruba 30 minút. Inkubačná doba polymerizačnej reakcie zmesi 2T6 nebola pozorovaná. Po zmiešaní reagentov tejto zmesi sa začala zmes ohrievať interakciou namiešaných zložiek (chemické reakcie), teplota sa mierne zvyšovala a svoje maximum dosiahla po 77 minútach. V prípade vzoriek obsahujúcich roztoky fosforu, bol priebeh podobný ako vo vzorke 2T6, avšak s rozdielom v maximách dosiahnutých teplôt. Tieto maximá boli výrazne nižšie, nakoľko zmesi obsahovali väčšie množstvo vody z roztoku fosforu. Maximá boli dosiahnuté v podobných časoch ako vo vzorke 2T6, cca 80 minút.

Rozdiely v priebehoch meraných teplôt (obr. 3) sú prejavom rozdielneho mechanizmu tuhnutia namiešaných zmesí. Predpokladá sa, že v zmesi s obsahom vod-

ného skla modifikovaného fosforom a v zmesiach obsahujúcich roztoky fosforu prevláda klasická gélová väzba. V takýchto sústavách je prítomná voda viazaná slabými silami. Voda je prítomná vo väčšom množstve a uvoľňuje sa jednoduchšie.



Obr. 4 Rýchlosť teplotných zmien polymerizácie

ZÁVER

Z nameraných hodnôt teplôt polymerizačnej reakcie jednotlivých zmesí vyplýva, že v zmesiach obsahujúcich klasické vodné sklo a vodné sklo modifikované hliníkom je mechanizmus tuhnutia odlišný, nakoľko pri týchto zmesiach sa prejavila inkubačná doba pred spustením polymerizačnej reakcie. V ostatných prípadoch inkubačná doba nebola zaznamenaná a predpokladá sa, že v sústavách obsahujúcich fosfor a väčšie množstvo vody prevláda klasická gélová väzba.

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

LITERATÚRA

[1] VÍT STRAŇÁK: Geopolyméry, dostupné na internete: http://www.matrix-2012.cz/index.php?option=com_content&view=article&id=1149:geopolymery&catid=64:rzne&Itemid=88, aktualizované september 2010

[2] JAROSLAV MELAR: Diplomová práce, Studium polykondenzace křemičitanu s hydroxohlinitanem ve vodném roztoku, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíne, Fakulta technologická, 2008

[3] PRE DE SILVA: Medium-term phase stability of Na_2O-Al_2O_3-SiO_2- H_2O geopolymer systems, In: Cement and concrete research 38 (2008), s. 8709 - 876

ZÍSKAVANIE $Mg(OH)_2$ ZO SERPENTINITOVÉHO VÝLUHU SELEKTÍVNYM ZRÁŽANÍM

RECOVERY OF MAGNESIUM HYDROXIDE FROM SERPENTINITE LEACHATE BY SELECTIVE PRECIPITATION

Agnesa Doráková, Alena Fedoročková
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra chémie, Letná 9 Košice, Slovenská republika

ABSTRACT
At this work magnesium recovery from serpentinite leachate by selective precipitation was studied. The precipitation experiments were carried out with sodium hydroxide and lime in a basic region. Based on the solubility of the metals presented in a serpentinite leachate, a selective precipitation process was developed to recover magnesium as a separate hydroxide product.

ÚVOD

Hydroxid horečnatý nachádza vďaka svojej termickej stabilite široké uplatnenie v rôznych oblastiach ako retardér horenia, adsorbent, neutralizačné a desulfurizačné činidlo, vo výrobe liečiv, hnojív, papiera a/alebo ako veľmi dôležitý prekurzor oxidu horečnatého. Hoci existuje niekoľko postupov získavania *čistého MgO,* produkcia MgO **z morskej vody** alebo zo soľaniek je veľmi dôležitý priemyselný proces, ktorý zahŕňa extrakciu Mg^{2+} precipitáciou vápnom (CaO) [1,2], dolomitickým vápnom (CaO+MgO) [1,2], kalcinovaným $CaCO_3$ [1] prípadne karbidom vápenatým (CaC_2) [1]. Bez ohľadu na to, ktoré z uvedených činidiel sa použije na zrážanie, technologickým problémom, ktorý významne zvyšuje prevádzkové náklady je pomalá precipitácia a filtrácia získaného produktu. Zvýšenie rýchlosti zrážania a uľahčenie filtrovateľnosti $Mg(OH)_2$ bolo študované *prídavkom rôznych flokulačných činidiel prípadne aldehydov do soľanky* [1] a *„podstechiometrickou“ alebo „nadstechiometrickou“ precipitáciou Mg(OH)₂.* Z vyhodnotenia uvedených vplyvov vyplynulo, že kým prídavok aditív spôsoboval zníženie čistoty finálneho produktu, výhodou neúplnej precipitácie (80% stechiometrického množstva) je okrem zvýšenej rýchlosti usadzovania [1,2] a zníženiu množstva HCl potrebnej na neutralizáciu odpadových vôd po sedimentácii $Mg(OH)_2$ [2] aj vyššia čistota finálneho MgO. Čistotu MgO však možno ovplyvniť aj premývaním $Mg(OH)_2$ precipitátu. *Z analýzy vplyvu pH vody* použitej na premývanie bolo zistené, že premývanie $Mg(OH)_2$ alkalizovanou vodou znižuje čistotu MgO v dôsledku vzrastajúcej adsorpcie Ca^{2+} na povrch $Mg(OH)_2$ [2]. Čistý MgO (98,86%) je možné pripraviť aj *z dolomitu*. Separáciu Mg^{2+} od Ca^{2+} iónov z výluhu, získaného rozpúšťaním $Ca,Mg(CO_3)_2$ v HCl, je možné uskutočniť účinkom CO_2 pri rôznom pH ($CaCO_3$ sa tvorí pri pH=7,51 a $MgCO_3$ pri pH=10,45) [3]. V literatúre bola zrážaniu hydroxidu horečnatého venovaná pozornosť aj v súvislosti s prípravou reaktívneho materiálu pre viazanie CO_2 [4], alebo ako filtračného materiálu v zmesi $Mg(OH)_2$ - $CaSO_4.2H_2O$ [5]. Východis-

kovou surovinou testovanou pre uvedené účely bol *serpentinit.* Štúdiom vplyvu množstva $Ca(OH)_2$ na účinnosť zrážania $Mg(OH)_2$ zo síranového výluhu pri rôznych teplotách bolo zistené, že množstvo $Ca(OH)_2$ má na účinnosť výraznejší vplyv než teplota avšak pri použití nadbytku $Ca(OH)_2$ bola v precipitáte okrem brucitu ($Mg(OH)_2$) potvrdená aj fáza sádrovca ($CaSO_4.2H_2O$) a portlanditu ($Ca(OH)_2$).

Cieľom tejto práce je:

a) **overiť vplyv typu zrážacieho činidla, pH a postupu zrážania** na separáciu Mg^{2+} z výluhu, získaného lúhovaním serpentinitu v HCl;

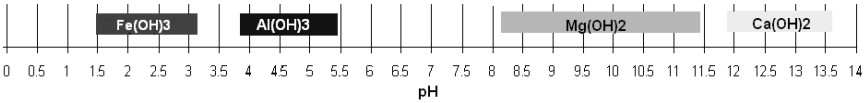
b) na základe experimentálnych údajov určiť **optimálne podmienky** separácie vo vzťahu **k čistote a účinnosti zrážania $Mg(OH)_2$.**

EXPERIMNETÁLNA ČASŤ

Z hodnôt K_s, vyplýva, že selektívne oddelenie Mg^{2+} vo forme $Mg(OH)_2$ z výluhu, ktorého zloženie je uvedené v tab. 1, je teoreticky možné v **oblasti pH = 8-11,5** (obr.1).

Tab. 1 Chemické zloženie chloridového výluhu serpentinitu

	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Al^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Ni^{2+}	Mn^{2+}
$C_{Me^{z+}}$ [g.dm^{-3}]	**72,64**	**4,54**	1,74	0,36	4,59	0,39	0,20

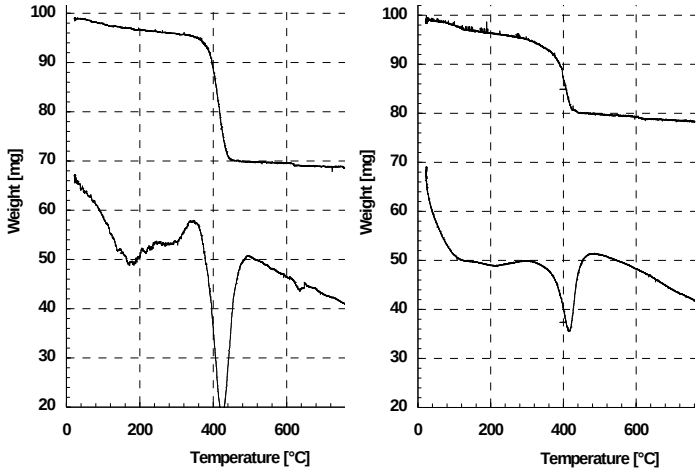


Obr.1 Teoretické oblasti zrážania iónov ($c_{Me^{z+}}$≥1g/L) prítomných v serpentinitovom výluhu

Z filtrátu po oddelení Fe/Al-koprecipitátu (pH=5,5) sme tvorbu málo rozpustného $Mg(OH)_2$ realizovali v zásaditej oblasti (8<pH<11,5) účinkom 2M NaOH (aq) a CaO (s,aq) pri laboratórnej teplote. Zrazeninu $Mg(OH)_2$ sme odfiltrovali, premyli destilovanou vodou, vysušili pri 110°C a následne podrobili TG/DTA analýze. Čistotu produktu sme určili na základe chemickej analýzy roztoku, pripraveného opätovným rozpustením $Mg(OH)_2$ precipitátu v HCl. Účinnosť zrážania sme overovali na základe stanovenia obsahu Mg^{2+} iónov vo filtráte pomocou AAS.

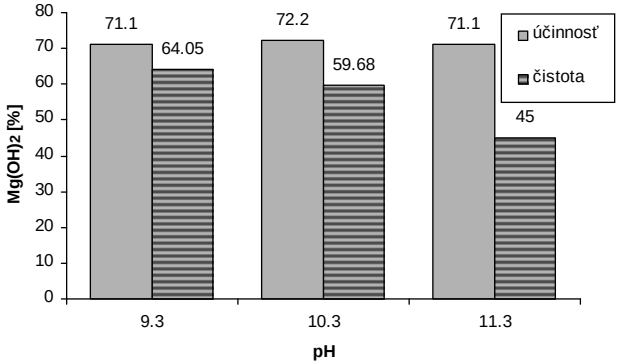
V prípade použitia **NaOH** sme separáciu Mg^{2+} uskutočnili v oblasti rovnovážneho pH pre $Mg(OH)_2$ (pri pH = 10,5). Pomalým prídavkom roztoku NaOH do zmesného roztoku s obsahom Mg^{2+}a Ca^{2+} iónov sme dosiahli 98,5% účinnosť zrážania hydroxidu horečnatého s 92%-nou čistotou. Na obr. 2a vidíme DTA záznam získaného precipitátu v porovnaní s DTA krivkou pre čistý $Mg(OH)_2$ – obr. 2b. Exotermický pík v oblasti 380-450°C zodpovedá $Mg(OH)_2$, zatiaľ čo malý pík v oblasti 630°C poukazuje na prítomnosť $MgCO_3$.

Zrážanie Mg^{2+} sme sledovali aj účinkom **CaO** v oblasti 9 ≤ pH ≤ 11 (t.j. v oblasti meniacej sa účinnosti zrážania $Mg(OH)_2$ pre 20°C [5]). Zrážanie vápnom bolo uskutočnené prídavkom tuhého CaO do roztoku s obsahom Mg^{2+} a Ca^{2+} iónov pokiaľ pH = 9,3; 10,3 a 11,3.



Obr.2 DTA záznam a) precipitátu získaného zo serpentinitového výluhu b) čistého $Mg(OH)_2$

Z obrázka 3 je vidieť, že s nárastom pH sa v danej oblasti účinnosť zrážania Mg^{2+} nemení (71-72 %) ale čistota $Mg(OH)_2$ klesá. Pokles čistoty $Mg(OH)_2$ je spôsobený prítomnosťou nerozpusteného CaO v zrazenine $Mg(OH)_2$.



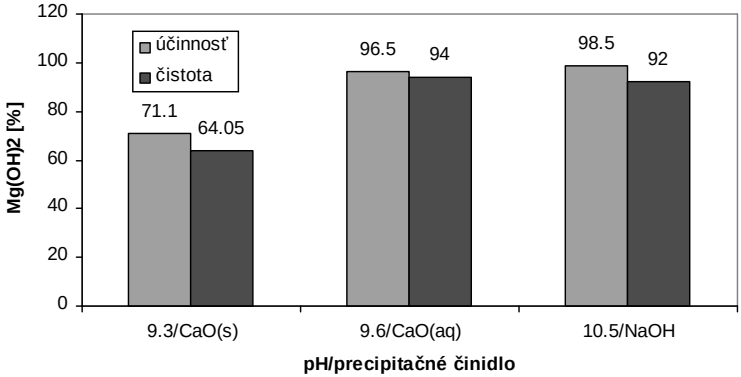
Obr.3 Vplyv pH na účinnosť zrážania a čistotu $Mg(OH)_2$ s použitím CaO

Vzhľadom na pozitívny vplyv neúplnej precipitácie na čistotu MgO resp. $Mg(OH)_2$ [2], bolo uskutočnené aj zrážanie Mg^{2+} s 0,95-násobkom stechiometrického množstva CaO. Syntéza $Mg(OH)_2$ bola realizovaná pomalým pridávaním výluhu s obsahom Mg^{2+}a Ca^{2+} do suspenzie CaO + H_2O. Analýza zrazeniny ukázala, že podstechiometrická (neúplná) precipitácia vedie k značnému zvýšeniu čistoty $Mg(OH)_2$ (o 28% oproti najlepším výsledkom zrážania s prídavkom tuhého CaO do výluhu

viď obr.3). Čistota takto získaného produktu bola 94% a účinnosť zrážania bola 96,5%.

ZÁVER

Štúdiom vplyvu **typu zrážacieho činidla, pH a postupu zrážania** Mg^{2+} iónov z chloridového výluhu serpentinitu bolo zistené, že najvyššiu čistotu $Mg(OH)_2$ je možné dosiahnuť precipitáciou účinkom suspenzie vápna s 95%-ným množstvom CaO voči stechiometrii (94%) a s NaOH (92%) – obr.4.



Obr.4 Porovnanie účinnosti zrážania a čistoty $Mg(OH)_2$ s použitím rôznych precipitačných činidiel

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou MŠ SR a SAV (Grant 1/0840/13)

LITERATÚRA

[1] Dalmia Institute of Scientific and Industrial Research; Orissa Cement Limited, Orissa, India: Process for the production of magnesium oxide from brine or bittern. Inventors: Panda J.D., Mahapatra S.K; Int. Cl C04B 9/14 United states patent, 4370422. 01.25.83

[2] MARTINAC, V., LABOR, M., PETRIC, N.: Boric oxide in seawater derived magnesia. In: Indian Journal of Marine Sciences, 33, (3), 2004, 226-230

[3] YILDIRIM, M., AKARSU, H.: Preparation of magnesium oxide from dolomite by leach precipitation-pyrohydrolysis process. In: Physicochemical Problems of Mineral Processing, 44, 2010, 257-272

[4] NDUAGU, E., FAGERLUND, J., ZEVENHOVEN, R.: Contribution of iron to the energetics of CO_2 sequestration in Mg-silicates based rock. In: Energy Conversion and Management,55, 2012, 178-186

[5] KARIDAKIS, T., AGATZINI-LEONARDOU, S., NEOU-SYNGOUNA, P.: Removal of magnesium from nickel laterite leach liquors by chemical precipitation using calcium hydroxide and the potential use of the precipitate as a filler material. In: Hydrometallurgy, 76, 2005, 105-114

VPLYV SACHARÍNU NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI Ni-Co POVLAKOV

EFFECT OF SACCHARIN ON MECHANICAL PROPERTIES OF Ni-Co COATINGS

Rastislav Dzedzina, Mária Hagarová
Katedra náuky o materiáloch, HF, TU v Košiciach

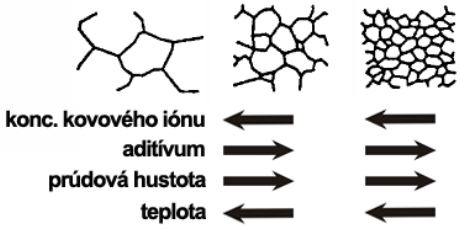
ABSTRACT

Knowledge of mechanical properties of the coatings is important to consider their suitability for use in the operation. There are represented on strength properties and hardness. This paper describes the influence of additives - saccharin in electroplating bath on the mechanical properties of Ni-Co coatings. It is a known fact that the addition of saccharin fines the grain, and it has resulted in the improvement of the mechanical properties of these coatings. The samples were evaluated with Ni-Co coating at higher temperatures. Strength properties were measured using a tensile test and hardness of these coatings was determined using the Vickers test.

ÚVOD

Povrchové úpravy sa realizujú za účelom zlepšenia úžitkových vlastností a životnosti výrobkov. V praxi sa najčastejšie požaduje zvýšenie odolnosti proti opotrebeniu, dobré kĺzne vlastnosti, vysoká odolnosť voči korózii pri bežných aj vysokých teplotách, a v neposlednom rade sú to aj dekoratívne vlastnosti. Rozdielnosť požiadaviek na vlastnosti povrchu v jednotlivých oblastiach ich aplikácie vyžaduje poznať aj základné mechanické vlastnosti týchto povlakov [1,2].

Pri tvorbe zliatinového Ni-Co povlaku sú dôležité technologické parametre procesu, ako je prúdová hustota a zloženie kúpeľa, ktoré ovplyvňujeme koncentráciou „povlakotvorných zložiek“ a pridávaním aditív, čo má výrazný vplyv na štruktúrnu stavbu povlaku, ako je to znázornené aj na obr. 1 [3,4]. Práve od štruktúry povlaku sa odvíjajú jeho ďalšie vlastnosti: tvrdosť, pevnosť, pórovitosť, adhézia a korózna odolnosť [5].



Obr. 1Vzťah medzi veľkosťou zrna a jednotlivými galvanickými parametrami [4]

Poznať mechanické vlastnosti povlakov je dôležité pri posudzovaní ich vhodnosti použitia v prevádzke. Ni-Co povlaky sú v praxi často mechanicky a tepelne

namáhané, preto je dôležité zistiť, aký vplyv má práve zvýšená teplota na kvalitu a vlastnosti týchto povlakov resp. stanoviť hraničnú teplotu, pri ktorej by mohli plniť svoju funkčnosť bez výraznej straty svojich vlastností.

EXERIMENTÁLNY MATERIÁL A METODIKA EXPERIMENTOV

Na experimenty boli použité dva typy vzoriek s Ni-Co povlakom; pričom jeden typ bol deponovaný v galvanickom kúpeli bez pridania aditíva – sacharínu (ďalej označený Ni-Co) a druhý typ bol vylúčený z kúpeľa s prídavkom sacharínu (ďalej označený ako Ni-Co+s). Ako podkladový materiál na vylučovanie povlaku bola použitá technicky čistá meď (99,5 % Cu) o rozmeroch 100x100x10 mm, pričom plocha vzorky bola 2,4 dm^2 a pocínovaný plech, z ktorého bol následne vylúčený povlak oddelený. Vzorky s povlakom boli tepelne spracované (TS), a to nasledovne: 400°C/2h/pec a 600°C/2h/pec. Zloženie elektrolytu a technologické parametre použité pri procese pokovovania sú uvedené v tab. 1.

Tab. 1 Zloženie elektrolytu a technologické parametre procesu

Zloženie elektrolytu		*Pracovné podmienky*	
	koncentrácia g.l^{-1}		*hodnota*
$NiSO_4.\ 6H_2O$	640	pH	4
$CoSO_4.\ 7H_2O$	8	teplota	55 °C
$NiCl_2$	10 – 20	prúdová hustota	2 Adm^{-2}
H_3BO_3	20 – 30		
sacharín	1		

Pevnostné charakteristiky kovových materiálov sa najčastejšie určujú statickou skúškou v ťahu. Postup skúšky a tvar vzoriek popisuje norma STN EN ISO 6892-1 [6]. Pevnostné charakteristiky zliatinových povlakov boli merané na zariadení FP 100/1 pri rýchlosti deformácie v = 1mm.min^{-1}. Výsledné hodnoty statickej skúšky v ťahu, študovaných zliatinových povlakov, boli stanovené z 3 meraní.
Tvrdosť Ni-Co a Ni-Co+s povlakov, o hrúbke 30 μm, bola stanovená Vickersovou metódou merania tvrdosti pri zaťažení 50g. Priemerná hodnota tvrdosti HV0,05 bola stanovená z 10 meraní.

VÝSLEDKY A ICH DISKUSIA

Statickou skúškou v ťahu boli stanovené základné mechanické charakteristiky Ni-Co a Ni-Co+s povlakov bez tepelného spracovania a po tepelnom spracovaní, podľa postupu uvedenom v predchádzajúcom. Namerané hodnoty sú uvedené v tab. 2.
Z dôvodu vysokej krehkosti Ni-Co+s povlaku, po tepelnom spracovaní pri teplote 600 °C, nebolo možné skúšku realizovať. Podľa [4] dochádza, pri vyšších teplotách, k vylúčeniu síry (ako súčasti zloženia sacharínu) po hraniciach zŕn, čo spôsobuje krehkosť štruktúry povlaku. Z nameraných hodnôt možno usudzovať, že povlak Ni-Co+s má lepšie pevnostné vlastnosti ako zliatinový povlak Ni-Co až do teploty 400°C. Túto teplotu možno definovať ako hraničnú teplotu pre naše experimentálne podmienky pre zachovanie dostatočných mechanických vlastností Ni-Co+s

povlaku. Naproti tomu povlak Ni-Co pri vyšších teplotách vykazoval zníženie pevnostných vlastností, ale jeho plastické vlastnosti sa zvýšili.

Tab. 2 Pevnostné charakteristiky meraných povlakov podľa STN EN ISO 6892-1

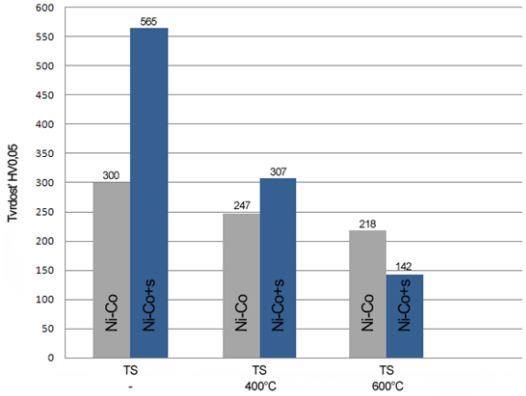
povlak	*TS [°C]*	*$Rp_{0,02}$ [MPa]*	*Rm [MPa]*	*A [%]*	*Z [%]*
Ni-Co	-	980	1074	5,6	20,8
Ni-Co+s		1115	1480	4,7	13,0
Ni-Co	400 °C	525	587	20,8	26,4
Ni-Co+s		450	767	1,1	10,4
Ni-Co	600 °C	307	473	34,7	34,4
Ni-Co+s		-	-	-	-

V tab. 3 sú uvedené výsledné hodnoty merania tvrdosti HV0,05 zliatinového povlaku Ni-Co a Ni-Co+s. Rovnako, ako pri statickej skúške v ťahu boli merané vzorky, ktoré boli tepelne spracované rovnakým, už uvedeným postupom.

Tab. 3 Výsledok z merania tvrdosti podľa Vickersa

povlak	*teplota TS*	*HV0,05*
Ni-Co	-	300
Ni-Co+s		565
Ni-Co	400°C	247
Ni-Co+s		307
Ni-Co	600°C	218
Ni-Co+s		142

Z výsledku merania možno konštatovať, že povlak Ni-Co+s dosahoval najlepšie hodnoty tvrdosti HV0,05, až kým nedosiahol kritickú teplotu 600°C. Hodnota tvrdosti u Ni-Co povlaku sa s tepelným spracovaním znižovala výrazne úmernejšie ako pri Ni-Co+s, obr. 2. Aj pri teplote 600°C dosahovala relatívne lepšiu hodnotu tvrdosti ako povlak Ni-Co+s.



Obr.2 Hodnota tvrdosti meraných povlakov v závislosti od ich TS

ZÁVER

Z uvedenej experimentálnej časti možno konštatovať, že pridávaním sacharínu ako aditíva do galvanického kúpeľa, dosiahneme zvýšenie pevnostných charakteristík a tvrdosti. Je to však obmedzené do teploty 400°C, ktorú určujeme ako hraničnú teplotu pre použitie Ni-Co+s povlaku, aby nestratil svoju funkčnosť. Pri teplote 600°C, na základe našich experimentálnych meraní, došlo k výraznému poklesu mechanických vlastností, čo už, ako bolo spomínané podľa [4], je spôsobené krehnutím povlaku vplyvom vylučovania zložky sacharínu po hraniciach zŕn. Naproti tomu, povlak Ni-Co síce nedosahoval až také vysoké pevnostné charakteristiky ani tvrdosť ako povlak Ni-Co+s, ale s rastúcou teplotou pomalšie klesali hodnoty tvrdosti a pevnosti.

LITERATÚRA

[1] PRŮSEK, J. Hodnocení jakosti a účinnosti protikorozních ochran strojírenských výrobku, 1st ed.; SNTL: Praha, 1983.

[2] JAKUBÉCZYOVÁ, D. – FÁBEROVÁ, M. The Structure and Properties of the PM Material Vanadis 30 with Surface Treatment. Journal of Materials Science, 40, 2005, p. 4889-4891

[3] PAUNOVIC, M. - SCHLESINGER, M. Fundamentals of Electrochemical Deposition. 2nd ed. 2006. ISBN 978-0-471-71221-3.

[4] DINI, J.W. Electrodeposition - The Materials Science of Coatings and Substrates. 1st ed. 1993. ISBN 0-8155-1320-8.

[5] FENINECHE, N. et al. Effect of electrodeposition parameters on the microstructure and mechanical properties of Ni-Co alloys. Surface and Coating Technology, 1990, 41,1, p. 75-81

[6] STN EN ISO 6892-1. Kovové materiály. Skúška ťahom. Časť 1: Skúška ťahom pri teplote okolia. Bratislava: SUTN, 2010.

FILTRAČNÉ ZARIADENIE PRE PROTIPRÚDNY SPLYŇOVACÍ GENERÁTOR NÍZKEHO VÝKONU

FILTRATION DEVICES FOR COUNTER-FLOW GASIFICATION GENERATOR OF SMALL SCALE

Filip Furka
Technická Univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta,
Katedra pecí a teplotechniky.

ABSTRACT
The article discusses the possibilities of cleaning the wood gas. Wood gas produced by gasification of wood biomass contains tars and other impurities. Before its use in combustion plants needs to be cleaned of impurities. Primary tests indicate the possibility of using the proposed filter device for experimental measurements.

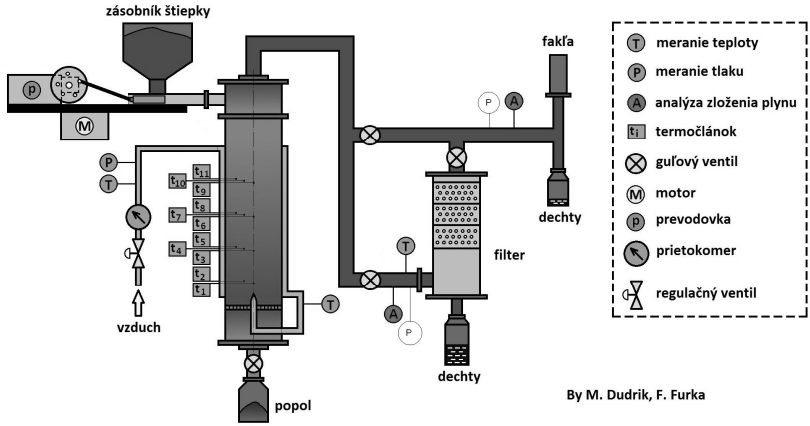
ÚVOD

Hlavným problémom pri splyňovaní biomasy a následnom použití vzniknutého plynu je obsah takzvaných nežiaducich zložiek. Hlavnou takouto zložkou je decht. Pri použití protiprúdneho splyňovacieho generátora ako zdroja plynu je podiel dechtových zložiek v plyne veľmi vysoký. Preto následné použitie takéhoto plynu pre výrobu či už elektrickej energie alebo tepla je zložité. Motory s vnútorným spaľovacím priestorom sa rýchlo zansú nečistotami, a preto je potrebné tento plyn dôkladne očistiť od tuhých znečisťujúcich látok a dechtu.

FILTRAČNÉ ZARIADENIE

Navrhnuté experimentálne filtračné zariadenie bolo skonštruované na KPaT za účelom analýzy tvorby dechtu v experimentálnom protiprúdnom splyňovacom generátore, ktorým katedra disponuje. Na obr.1 je znázornene schematické zapojenie. Do splyňovača je privádzané palivo z vrchu cez podávacie zariadenie. Vzduch pre splyňovanie je predohrievaný po celej výške generátora. Vzniknutý plyn vystupuje vo vrchnej časti genrátora. Môže vystupovať priamo ponad filter na fakľu kde je spaľované, alebo prúdiť cez filter v ktorom sa používajú rôzne druhy filtračného materiálu. Na schéme sú znázornené viaceré meracie miesta. Pre experiment boli smerodajné tieto hodnoty: Meranie teploty v jadre splyňovacieho generátora, t2, meranie teploty výstupného plynu z generátora, teplota plynu pred filtračným zariadením a za ním, teplota plynu pred fakľou.

Dopravná cesta je navrhnutá tak, aby sa dal meniť smer toku drevného plynu.



Obr. 1 Schéma zapojenia filtračného zariadenia

Ako palivo bola použitá drevná biomasa a to z čistých smrekových pilín vo forme peliet. Výhrevnosť peliet bola v rozmedzí 18,8MJ/kg – 19MJ/kg a vlhkosť sa pohybovala v rozmedzí 10 až 12%.

PRAKTICKÉ MERANIE

Pre stanovenie tvorby dechtu bolo za potreby vykonať meranie bez filtračného materiálu. Analýza výsledkov je znázornená v tab.1.

Tab. 1 Meranie č.1

Prietok vzduchu 0,9m^3/h	Pred	Po	Rozdiel	Celkovo
Nádoba pod fakľou (g)	4333,5	4399,9	66,4	66,4
Podiel zmesi ku palivu v %				1,6788929
Doba merania (min)	30			
Teplota v reaktore (°C)	779,108			
Teplota plynu na výstupe (°C)	99,211			
Teplota plynu pred filtrom (°C)	0			
Teplota plynu pred fakľou (°C)	54,7			
Výška zásypu (cm)	30			
Čas vsádzkovania (min)	2:38			
Množstvo paliva (kg/h)	7909,97			

Po prvom meraní bolo zistené, že v zberných nádobách bol zachytený nie len decht ale aj voda. Táto voda sa nachádzala v plyne vo forme vodnej pary, ale v našom prípade výstupná teplota plynu bola pod 100°C, takže všetka vodná para skondenzovala na vodu za vzniku zmesi. Táto zmes pozostáva hlavne z vody, dechtov a tuhých znečisťujúcich látok.

Tab. 2 Meranie č.2

Prietok vzduchu 0,9m^3/h	Pred	Po	Rozdiel	Celkovo
Nádoba pod fakľou (g)	3844	3876	32	
Nádoba pod Filtrom (g)	4124	4580,1	456,1	488,1
Celkový podiel zmesi ku palivu v %				12,34138
Doba merania (min)	30			
Teplota v reaktore (°C)	1083,255			
Teplota plynu na výstupe (°C)	71,59			
Teplota plynu pred filtrom (°C)	58,35			
Teplota plynu pred fakľou (°C)	55,63			
Výška zásypu (cm)	30			
Čas vsádzkovania (min)	2:38			
Množstvo paliva (kg/h)	7909,97			

Počas prvého merania bola teplota v oxidačnej zóne reaktora 779,1°C, teplota plynu na výstupe z reaktora bola 99,21°C a teplota plynu tesne pred spaľovaním bola 54,7°C. Pri takej výstupnej teplote plynu ešte nebol skondenzovaný všetok obsah vodnej pary obsiahnutý v plyne. To poukazuje aj hodnota podielu zmesi dechtu s vodou ku vsádzke, ktorá je stanovená v percentách na hodinu prevádzky zariadenia. V prvom prípade bol tento podiel iba 1,679 % vyprodukovanej zmesi dechtu a vody na kilogram paliva za hodinu prevádzky. Za časový úsek 30 minút bolo zachytených 66,4 g zmesi. V druhom prípade bola teplota v oxidačnej zóne reaktora 1083,26°C, teplota plynu na výstupe z reaktora pritom poklesla na 71,59°C. Pred filtrom a fakľou sa teploty veľmi nelíšia. Rozdiel hodnôt 58,35°C a 55,63°C môžeme zanedbať. Podiel zmesi dechtu s vodou narástol na 12,34 % za hodinu prevádzky. Za 30 minút prevádzky cez filtračné zariadenie, ktoré neobsahovalo žiaden filtračný materiál skondenzovalo až 456,1 g zmesi a do nádoby pod fakľou skondenzovalo 32g zmesi . Celkové množstvo zachyteného kondenzátu je pri druhom meraní 488,1 g. Účinnosť zachytenia kondenzátu vo filtri dosiahla v tomto prípade 93% z celkovej skondenzovanej zmesi. Účinnosť bola stanovená podielom (456,1/488,1)x100. V tomto prípade môžeme povedať, že navrhované filtračné zariadenie pracuje správne, pretože sa podarilo odstrániť z plynu väčšie množstvo kondenzátu. V oboch prípadoch boli zachované množstvo splyňovacieho vzduchu, hmotnosť vstupujúceho paliva, výška zásypu v reaktore aj doba merania tvorby zmesi.

Tab. 3 Meranie č.3

	Pred	Po	Rozdiel	Celkovo
Nádoba pod fakľou (g)	3853,3	3873	19,7	
Podiel zmesi ku palivu (%)			0,498105	
Nádoba pod filtrom (g)	4127,2	5178,8	1051,6	
Podiel zmesi ku palivu (%)			26,58921	
Filtračný materiál 1 (sklenené gule)	2141	2162,2	21,2	1092,5
Podiel zmesi ku palivu (%)				0,536032

Celkový podiel zmesi k vsádzke v %				27,62335
Doba merania (min)	30			
Teplota v reaktore (°C)	1083,255			
Teplota plynu na výstupe (°C)	71,59			
Teplota plynu pred filtrom (°C)	58,35			
Teplota plynu pred fakľou (°C)	55,63			
Výška zásypu (cm)	30			
Čas vsádzkovania (min)	2:38			
Množstvo paliva (kg/h)	7909,97			

V priebehu tretieho merania bol použitý ako filtračný materiál sklenené gule, ktoré boli umiestnené v nádobe ktorá sa zasúvala do filtra. Na Obr.2 je znázornený filtračný patrón. Po ukončení merania a zvážení všetkých častí boli stanovené tieto výsledky. Hmotnosť zachyteného kondenzátu z filtra bola 1051,6 g, zberná nádoba pod fakľou zachytila 19,7g zmesi. Prírastok hmotnosti na filtračnej patróne bol 21,2g. celkovo bolo zachytených 1092,5g kondenzátu. Účinnosť filtra bola 98,1%. Celkový podiel kondenzátu na kilogram paliva bol 0,536% za hodinu prevádzky.

Obr. 2 Filtračný patrón

ZÁVER

Experimentálne bola analyzovaná tvorba dechtu pri splyňovaní. Navrhované experimentálne zariadenie pracuje s vysokou účinnosťou, ktorá sa pohybuje nad hranicou 90%. Navrhujem vykonať viacero meraní s rôznymi druhmi filtračného materiálu a rôznych výkonov experimentálneho splyňovacieho generátora.

LITERATÚRA

[1] **Návrh riešenia splyňovacieho generátora pre využitie energoplynu v kogenerácii** / Gustáv Jablonský - 2011. In: Metalurgia Junior 2011 : Deň doktorandov Hutníckej fakulty : zborník prednášok z konferencie : 25.-26. máj 2011, Košice. - Košice : HF TU, 2011 S. 69-72. - ISBN 978-80-553-0625-4

MONOŠTANDARDOVÁ KALIBRÁCIA – DCA-OES vs. ETV-ICP-OES

MONOSTANDARD CALIBRATION – DCA-OES VS. ETV-ICP-OES

Miroslava Hámborská, Silvia Ružičková
Katedra chémie, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, Košice 04200

ABSTRACT
This paper deals with comparison of main figures of merit of monostandard calibration, which was performed within the frame of optimization process of two spectral methods: direct solid sampling analysis using direct current arc of optical emission spectrometry (SS-DCA-OES) and tandem method the electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ETV-ICP-OES).

ÚVOD
Pri porovnávaní metód, pri vývoji novej metódy, výmene meracieho zariadenia, ako aj pri kontrole alebo zdokonaľovaní už používanej metódy je potrebné vykonať validáciu, teda stanoviť výkonnostne charakteristiky metódy, limity metódy a identifikovať vplyvy spôsobujúce zmeny výkonnostných charakteristík ako aj mieru týchto zmien [1]. V rámci optimalizácie dvoch spektrálnych metód (kontaktnej a tandemovej) zameraných na priamu analýzu tuhých vzoriek – atómovej emisnej spektrometrie s budením v riadenom oblúkovom výboji (SS-DCA-OES) a atómovej emisnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou a elektrotermickým vyparovaním (ETV-ICP-OES) bola uskutočnená aj monoštandardová kalibrácia, teda kalibrácia jediného štandardu, čo znamená, že zmeny nezávisle premennej hodnoty (koncentrácie) sa dosahujú použitím rôznych návažkov jediného štandardu.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ
Na monoštandardovú kalibráciu bola použitá syntetická vzorka 1-a-3, ktorá obsahovala 0,01% stanovovaných analytov Cd, Cr, Ni a Pb. Návažok vzorky bol odstupňovaný nasledovne: 2; 4; 6; 8; 10; 12 mg pri DCA-OES metóde a 0,5; 1; 2; 3; 4; 5 mg pri ETV-ICP-OES metóde. Vzorka bola miešaná s čistým grafitovým práškom (J. Mathey, Londýn) v pomere 1:2 a so spektrálnym prídavkom AgCl, ktorý bol vytváraný priamo v grafitovej elektróde (DCA-OES), resp. priamo v grafitovej lodičke (ETV-ICP-OES) podľa reakcie:

$$5\ \mu l\ AgNO_3 + 5\ \mu l\ HCl \rightarrow \mathbf{AgCl} + HNO_3$$

Experimenty DCA-OES metódy boli vykonané na spektrometri Atomcomp 2 000, ktorý je vybavený moderným riadeným oblúkovým výbojom jednosmerného prúdu (DCA), echelle optickým systémom a CID detektorom. Experimenty ETV-ICP-OES boli vykonané na spektrometri IRIS AP, ktorý podobne ako Atomcomp disponuje echelle optickým systémom a CID detektorom, a je vybavený axiálnou indukčne viazanou plazmou. K spektrometru je pripojené zariadenie pre elektrotermické

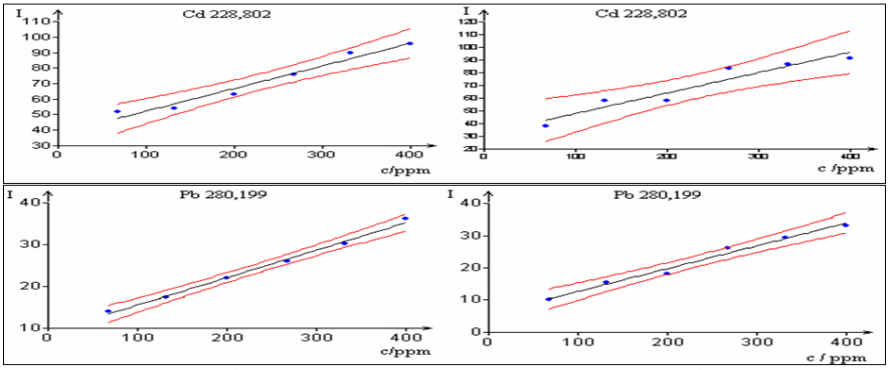
vyparovanie (ETV piecka), čím vzniká tandemová konfigurácia. Experimentálne podmienky sú zhrnuté v tabuľke 1.

Tab. 1 Experimentálne podmienky DCA-OES a ETV-ICP-OES

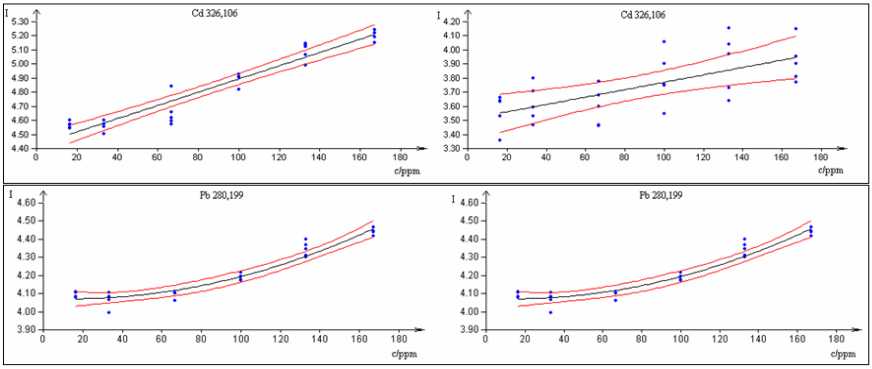
DCA-OES – Atomcomp 2000				**ETV-ICP-OES– IRIS AP**			
Riadený oblúkový výboj	1. fáza	6 s	6 A	Program vyparovania	1. krok	15 s	450˚C
	2. fáza	19 s	18 A		2. krok	40 s	2450˚C
	3. fáza	40 s	12 A		3. krok	5 s	0˚C
Softvér	ThermoSpec			Softvér	TEVA		
Nosná elektróda	SE232 Elektrokarbon, Topoľčany			Lodička	grafitová		
Protielektróda	SU104 Elektrokarbon, Topoľčany			Plazma	axiálna		
Medzielektródová vzdialenosť	4 mm			Meraná oblasť	UV		
t_{exp}	65 s			t_{exp}	60 s		

VÝSLEDKY

Pri štúdiu monoštandardovej kalibrácie bol sledovaný vplyv spektrochemického prídavku AgCl na parametre kalibrácie ako sú: absolútny člen, štandardná odchýlka, citlivosť, hranica dôkazu a korelačný koeficient. Kalibračné krivky so znázornenými pásmami dôvery a spomínané parametre kalibrácie boli vypracované v programe QC. Expert. Kalibračné krivky sledovaných prvkov bez prídavku a s prídavkom sú zobrazené na obrázku 1 pre DCA-OES metódu a na obrázku 2 pre ETV-ICP-OES metódu.



Obr. 1 Kalibračné krivky DCA-OES: v ľavo s C a vpravo s prídavkom AgCl



Obr. 2 Kalibračné krivky ETV-ICP-OES: vľavo s C a vpravo s prídavkom AgCl

Vypočítané hodnotiace parametre analytickej kalibrácie pre jednotlivé prvky a metódy sú uvedené v tabuľke 2.

Tab. 2 Parametre analytickej kalibrácie

DCA-OES metóda				
Prvok / λ / nm	Cd 228,802		Pb 280,199	
Experiment	s C	s AgCl	s C	s AgCl
Model	L	L	L	L
Absolútny člen $A_{(x)}$	37,70	31,80	8,943	5,562
Štandardná odchýlka s_A	3,443	6,191	0,733	1,141
Citlivosť $B_{(x)}$	0,152	0,164	0,074	0,073
Hranice dôkazu c_L / ppm	83,06	135,1	38,98	56,77
Korelačný koeficient r	0,984	0,962	1,000	0,999
ETV-ICP-OES metóda				
Prvok / λ / nm	Cd 326,106		Pb 280,199	
Experiment	s C	s AgCl	s C	s AgCl
Model	L	L	K	L
Absolútny člen $A_{(x)}$	4,423	3,507	4,073	3,203
Štandardná odchýlka s_A	0,025	0,055	0,020	0,050
Citlivosť $B_{(x)}$	0,005	0,003	0,002	0,002
Hranice dôkazu c_L / ppm	15,28	59,29	75,62	73,26
Korelačný koeficient r	0,963	0,676	0,971	0,596

L - lineárny

Najmenší vplyv matrixu ($A_{(x)}$ hodnoty) bol dosiahnutý pri obidvoch metódach vo vzorkách miešaných s AgCl, ale z pohľadu presnosti (s_A hodnoty) sa spomínaný prídavok neosvedčil. Nižšie hodnoty štandardných odchýlok boli dosiahnuté iba pri miešaní vzoriek s uhlíkom. Výsledky v tabuľke 2 poukazujú na prvkovo špecifický vplyv AgCl na citlivosť. Pri metóde DCA-OES boli nižšie hodnoty dosiahnuté pri Cd s C, a Pb s AgCl a pri metóde ETV-ICP-OES bola nižšia hodnota dosiahnutá pri Cd

s AgCl a v prípade Pb boli hodnoty citlivosti rovnaké. Negatívny vplyv AgCl na hranice dôkazu bol zaznamenaný pri DCA-OES metóde pri obidvoch prvkoch a pri ETV-ICP-OES pri Cd. Najvyššie hodnoty korelačného koeficientu, pojednávajúceho o linearite kalibračnej krivky, boli dosiahnuté vo všetkých prípadoch bez použitia AgCl. Najlepšie dosiahnuté výsledky monoštandardovej kalibrácie pre obidve metódy sú znázornené v tabuľke 3.

Tab. 3 Vyhodnotenie parametrov analytickej kalibrácie

Parametre	DCA-OES		ETV-ICP-OES	
	Cd 228,802	Pb 280,199	Cd 326,106	Pb 280,199
$A_{(x)}$				
s_A				
$B_{(x)}$				
c_L / ppm				
r				

s C s AgCl

ZÁVER

Výsledkom monoštandardovej kalibrácie DCA-OES a ETV-ICP-OES metód je zistenie, že vplyv prídavku AgCl na jednotlivé parametre kalibrácie je prvkovo špecifický a teda nie je možné jednoznačne vyvodiť záver o jeho vhodnosti, resp. nevhodnosti použitia pri týchto spektrálnych technikách. Pri obidvoch metódach bol preukázaný pozitívny vplyv AgCl len na hodnoty absolútneho člena (eliminácia matrix efektu), v ostatných prípadoch boli výsledky rozdielne v závislosti od spektrálnej čiary. Konečný záver o použiteľnosti prídavku AgCl, je možné vysloviť až po úplnej validácii daných spektrálnych techník – teda po vyhodnotení vyparovacích procesov a mnohoštandardových kalibrácií.

LITERATÚRA

[1] WENCLAWIAK, B. W. et al.: Quality assurance in analytical chemistry. Springer, 2004. 280 s. ISBN 3-540-40578-X.

Poďakovanie: Práca bola finančne podporovaná grantovým projektom VEGA 1/0685/11.

VRUBOVÁ HÚŽEVNATOSŤ TENKÝCH OCEĽOVÝCH VYSOKOPEVNÝCH PLECHOV

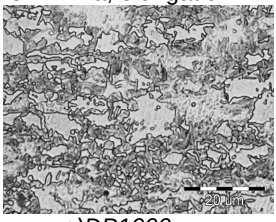
NOTCH TOUGHNESS OF THIN UHSS STEEL SHEETS

Stanislava Hlebová[1], Ladislav Pešek[2]
[1]Technická univerzita v Liberci, Studentská 2, 461 17 Liberec I
[2]Technická univerzita v Košiciach, Park Komenského 11, 040 01 Košice

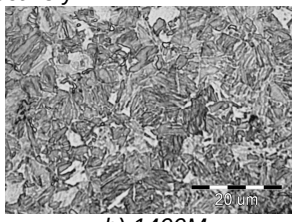
ABSTRACT
Charpy impact test is one of the most used method for testing notch toughness and fracture behaviors because of the simplicity and other advantages [1]. This article deals with testing of notch toughness for automotive steel sheets. The method includes joining of steel sheets to one compact unit. Two materials were used for experiments, DP1000 and 1400M with 1,8 mm thickness and two joining techniques: bonding with adhesives and joining with holders. Effect of joining technology and thickness of samples on the toughness values was investigated by the room temperature.

INTRODUCTION
Besides of welding, riveting and screwing, adhesive bonding becomes more and more popular in automotive industry because of the many benefits. They have the important influence on the strength and stiffness of car body such as seal, anti-vibration, anti-noise element. The extent of adhesive bonding increases in comparison to the welding in the last years. Suitable choice of the appropriate adhesive technique for application in the car can eliminate the problems with welding and improve the behaviors of whole construction [2].

EXPERIMENTAL MATERIAL AND TESTING
Material. Ultra high strength steels, DP1000 and 1400M was used for experimental analysis. Microstructures of investigated steels are in Fig. 1.
Mechanical properties of DP1000 and 1400M steel. R_y=855/1437 MPa, UTS =1014/1522 MPa, elongation=12.5/3.75 %, respectively.



a)DP1000



b) 1400M

Fig. 1 Microstructure of experimental materials

Experimental method and specimens. The specimens were assembled from the multi-plate steel sheets and notch was made in the rolling direction (T-L) and transversal to the rolling direction (L-T). Joining was realized with two ways: i) with structural adhesive, Fig. 2a. and ii) with metal holder, Fig. 2b.

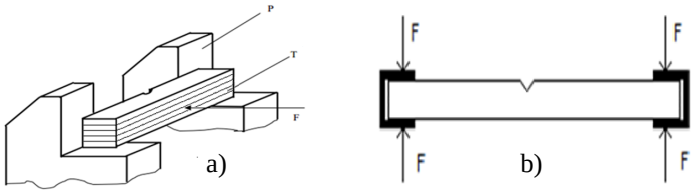


Fig. 2 Specimen joined with a) structural adhesive b) holder

Automotive structural adhesive a) SikaPower 492 – structural adhesive on the base of epoxy-hybrid and b) BETAMATE 1040 – crash resistant structural adhesive on the base of epoxy, especially developed for the body shop were used for joining.[2]

RESULTS

Comparison of notch. On the specimens were made notch: cutted or EDM notch (electric discharge machine). Two specimens were tested from each notch for the comparison of notch type. Charpy toughness was measured, average values are in Fig. 3. Notch toughness of specimens with EDM notch was slightly higher.

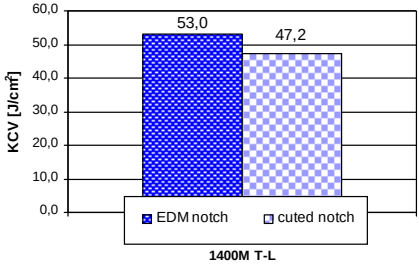


Fig. 3 KCV of 1400M T-L

Effect of specimen width and rolling direction. It is known that with increasing the area under the notch the value of notch toughness decreases [3,4]. This fact was confirmed with realized experiment on the material 1400M. In order to compare the KCV value 2, 3, 4 and 5 steel plates were joined together by structural adhesives in L-T specimen direction and 3 and 5 steel plates for T-L direction. Dependence of KCV to specimen width is on Fig. 4.

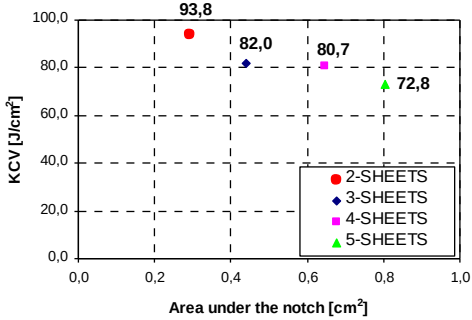
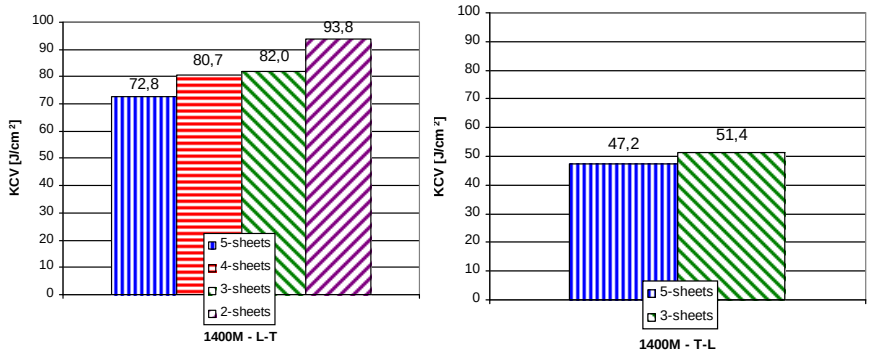


Fig.4 Dependence of KCV on specimen width, 1400M, L-T

Significant lower (1,5 times) KCV values were detected in T-L direction comparing with L-T direction for 1400M steel grade, Fig. 5.



a) 1400M L-T *b) 1400M T-L*

Fig. 5 KCV in comparison to specimen width

Comparison of joining technology. Joining technology was compared for both materials.

Adhesive bonding: Structural adhesive was applied as a bead on the surface of each steel plate and 3 plates were joined together. The notch was prepared after joining.

Holder with screw: A metal holder was used to joining the steel plates as it was placed to the ends of specimen and was tightened with a screw, Fig. 2b. KCV values for specimens with holders were slightly higher than that with adhesive bonding for both steels.

Tab. 1 Effect of joining technology and used adhesives on KCV for DP1000 and 1400M steel sheets

		Charpy notch toughness - KCV [J/cm^2]			
		JOINING TECHNOLOGY		ADHESIVES	
Steel grade	RD/NOTCH	ADHESIVES	HOLDER	SP 492	BM 1040
DP1000	L-T	76,6	86,1	85,7	76,6
	T-L	67,3	71,2	68,3	67,3
1400M	L-T	72,7	84,0	78,0	72,7
	T-L	51,4	50,9	51,1	51,4

Comparison of adhesives. Three steel plates were joined with a special structural adhesives, SikaPower 492 and Betamate 1040 used in car body. Notch toughness for specimens prepared using both adhesives was similar, no significant differences were observed, Tab. 1. Slightly higher values of notch toughness were measured for SikaPower 492 structural adhesive, Tab.1.

CONCLUSIONS

For Charpy notch toughness measured on two grades of UHSS steel can be concluded:

- Increasing the area under the notch decreases the value of Charpy notch toughness.
- Cutted notch and EDM notch gives similar Charpy notch toughness results.
- Joining with SikaPower 492 adhesive results in slightly higher values of Charpy notch toughness.
- Differences between all joining techniques (2 types of adhesives and the holder) are in the range of 10%.
- KCV values for T-L direction are 1,5x lower than that for L-T direction for 1400M steel sheet. The rolling direction of steel sheet has to be respected and optimized in the car design in regard to crashworthiness.

REFERENCES

[1] ASTM Standard E 1820-99. *Standard Test Method for Measurement of Fracture Toughness*. 1999. In: Annual Book of ASTM Standards, p. 972-1005.

[2] Dostupné na internete: [http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/mtk/MTK3.pdf]

[3] ONO, H.; KASADA. R.; KIMURA. A.: *Specimen Size Effects on FractureToughness of JL–1 Reduced-activation Ferritic Steel*. In: Journal of Nuclear Materials 329-333, 2004. p. 1117-1121.

[4] SCHUBERT, L. E.; et al.:*Effect of Specimen Size on the Impact Properties of Neutron Irradiated A533B steel*. In: Journal of Nuclear Materials 225, 1995, p. 231-237.

ACKNOWLEDGEMENT

The paper was supported in part by the Project OP VaVpI Centre for Nanomaterials, Advanced Technologies and Innovation CZ.1.05/2.1.00/01.0005 and by the Project Development of Research Teams of R&D Projects at the Technical University of Liberec CZ.1.07/2.3.00/30.0024.

LÚHOVANIE JEMNOZRNNEJ FRAKCIE ZINKOVÉHO POPOLA

LEACHING OF ZINC ASH FINE-GRAINED FRACTION

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

ABSTRACT
This work deals with the leaching process (HCl) of zinc ash fine-grained fraction in laboratory scale. Zinc ash fine-grained fraction contains 72,3% of Zn was achieved after sieving and sorting process. The influence of temperature (20, 40, 60°C), HCl concentration (0.25, 0.5, 1, 2 M), S:L ratio (80:1, 40:1, 20:1) and leaching time (2, 5, 10, 15, 30, 60, 90 min.) for recovery of zinc melted was studied. According to the experimental results optimal conditions are: 20°C, 2M HCl, S:L ratio 20:1 and leaching time 30 minutes. At these conditions 97% zinc yield into the solution was achieved.

ÚVOD

Najstarším a zároveň najpoužívanejším procesom povrchovej úpravy ocelí je žiarové zinkovanie ponorom. Pri uvedenom procese vzniká tuhý odpad, ktorý vzniká v dôsledku oxidácie zinkovej taveniny s okolitou atmosférou a v dôsledku reakcie tavidlových zložiek so zinkovou taveninou sa nazýva zinkový popol. Jeho prítomnosť na hladine zinkovej taveniny je nežiaduca, pretože negatívne vplýva na kvalitu vytváraného povlaku a kvalitu zinkovacej vane, preto sa pred každým ponorením i po vynorení oceľového dielca pravidelne odstraňuje z povrchu taveniny [1, 2]. Množstvo a zloženie vytvoreného popola je v dôsledku rôzne vplývajúcich faktorov (chemické zloženie oceľového dielca, zinkovej taveniny, tavidla, atď.) rôznorodé. Z hľadiska chemického zloženia zinkový popol obsahuje: Zn (51–88%), Cl^- (1–20%), Pb (0,02–2,45%) a iné prvky ako Cu, Cd, Ni, Mg, Si, Bi atď. pod 1 % [3, 4]. Zinok sa v popole vyskytuje vo forme čistého (kovového) zinku, vo forme oxidov (ZnO) a komplexných chloridov ($ZnCl_2$ a $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$) [5]. Z hľadiska granulometrického hľadiska zinkový popol sa skladá z dvoch základných frakcií: hrubozrnnej (kovová) a jemnozrnnej (oxidická). S cieľom získania zinku prípadne zlúčenín zinku z popola sa využívajú rôzne spracovateľské postupy (fyzikálno-metalurgické, pyrometalurgické, hydrometalurgické, kombinované). Ide o spracovateľské postupy, ktoré sa uplatnili v praxi alebo sa vyvíjajú v laboratórnych podmienkach.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Materiál a metodika experimentov

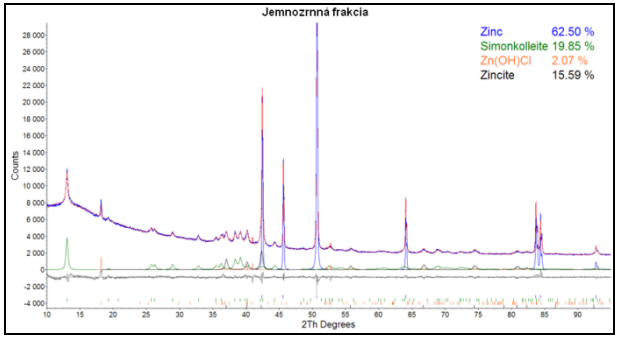
Na experimentálne účely sa použila vzorka popola pochádzajúca zo slovenskej prevádzky zaoberajúca sa suchým kusovým žiarovým zinkovaním. Vzorka zinkového popola z uvedenej prevádzky sa podrobila kvartácii s cieľom získania reprezentatívnej vzorky. Vzorka sa podrobila AAS analýze s cieľom stanovenia jej che-

mického zloženia, viď Tab. 1. V ďalšom vzorka popola podrobila sitovej analýze, kde došlo pomocou strasacieho zariadenia k rozdeleniu na dve základné frakcie: hrubozrnnú (d ≥ 1,25 mm) a jemnozrnnú (d < 1,25 mm). Z jednotlivých frakcií boli taktiež odobrané vzorky a následne podrobené AAS analýze s cieľom zistenia chemického zloženia uvedených frakcií, viď tabuľka 1. Z výsledkov uvedených v Tab. 1 je zrejme, že obsah celkového Zn v hrubozrnnej frakcii je vyšší (80%) ako v jemnozrnnej frakcii (72%), kým obsah Cl^- v hrubozrnnej frakcii je nižší (4.25%) ako u jemnozrnnejšej frakcie (12%). Spracovanie hrubozrnnej frakcie sa realizovalo pyrometalurgicky na vyvinutom laboratórnom zariadení. Jemnozrnná frakcia popola sa podrobila procesu lúhovania v laboratórnych podmienkach, čo je i predmetom uvedeného príspevku.

Tab.1 Chemické zloženie netriedenej a triedenej frakcie zinkového popola

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

Jemnozrnná frakcia popola sa s cieľom zistenia jednotlivých fáz podrobila kvantitatívnej RTG difr. analýze. Záznam z RTG analýzy je uvedený na Obr. 1. Z uvednej analýzy vyplýva, že jemnozrnná frakcia popola pozostáva z 62,5% Zn, 19, 9% $Zn_5(OH)_8Cl_2.H_2O$ a 15,6% ZnO.



Obr. 17 RTG difrakčný záznam jemnozrnnej frakcie popola

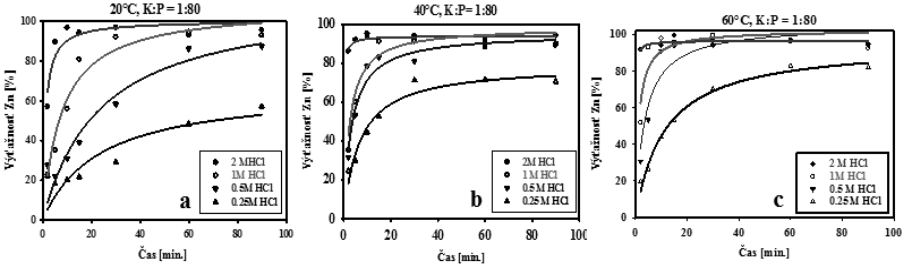
Podmienky lúhovania jemnozrnnej frakcie Zn popola

Na lúhovanie sa použila jemnozrnná frakcia (d < 1.25 mm) zinkového popola o hmotnostiach 5, 10, 20 g. Lúhovanie prebiehalo v sklenenom reaktore umiestnenom vo vodnom kúpeli. Požadovaná teplota sa udržiavala pomocou termostatu a na miešanie sa používalo sklenené miešadlo. Miešanie rmutu prebiehalo pri konštantných otáčkach (300 ot./minútu). Ako lúhovacie činidlo sa používala kyselina chlorovodíková o objeme 400 ml a o koncentráciách 0.25, 0.5, 1 a 2M. Pomer

K:P bol 1:80, 1:40, 1:20. Lúhovanie prebiehalo pri teplote 20, 40, 60°C. Doba lúhovania bola 90 minút a doba odberu 5 ml vzorky po 2, 5, 10, 15, 30, 60, 90 minút.

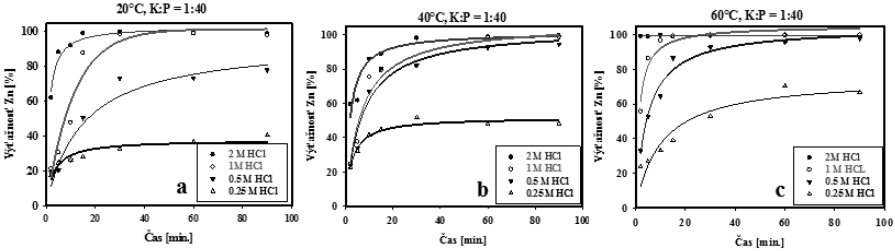
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na Obr. 2 (a-c) sú uvedené kinetické krivky lúhovania Zn pri rôznych koncentráciách HCl (2; 1; 0,5; 0,25M), teplotách 20, 40, 60°C a pomere K:P=1:80.



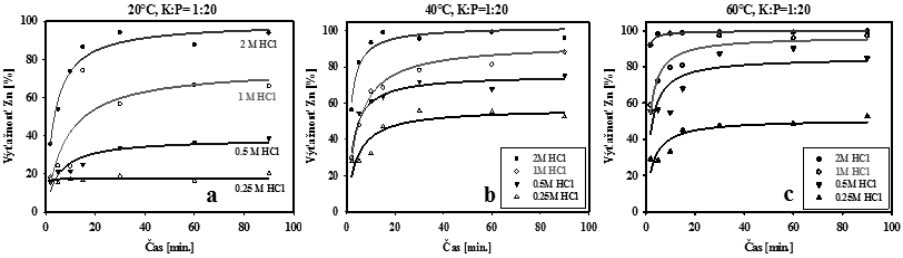
Obr. 18 Výťažnosti Zn pri 20, 40, 60°C, K:P=1:80

Na Obr. 3 (a-c) sú uvedené kinetické krivky lúhovania Zn pri rôznych koncentráciách HCl (2; 1; 0,5; 0,25M), teplotách 20, 40, 60°C a pomere K:P=1:40.



Obr. 19 Výťažnosti Zn pri 20, 40, 60°C, K:P=1:40

Na Obr. 4 (a-c) sú uvedené kinetické krivky lúhovania Zn pri rôznych koncentráciách HCl (2; 1; 0,5; 0,25M), teplotách 20, 40, 60°C a pomere K:P=1:20.



Obr. 20 Výťažnosti Zn pri 20, 40, 60°C, K:P=1:20

Z výsledkov možno konštatovať, že so zvyšujúcou koncentráciou HCl sa zvyšuje výťažnosť zinku do roztoku. Vo všetkých experimentoch pri uvedených podmienkach sa dosahovali najvyššie výťažnosti pri 2M HCl a najnižšie výťažnosti pri 0.25M HCl. Ďalej možno z vykonaných experimentov konštatovať, že so zvyšujúcou teplotou sa zvyšuje výťažnosť zinku do roztoku. Najvyššie výťažnosti sa dosahovali pri 60°C pri všetkých koncentráciách HCl. Pri 2M HCl a teplote 60°C sa už na začiatku procesu lúhovania (2 min.) dosahovali 93% výťažnosti Zn. Z hľadiska posúdenia vplyvu pomeru K:P možno konštatovať, že so znižujúcim pomerom sa mierne znižujú výťažnosti Zn pri všetkých teplotách a koncentráciách HCl. Pri najnižšom pomere K:P a teplote 20% sa v prvých minútach dosahovali o 20% nižšie výťažnosti pri 2M HCl. Pri najnižšom pomere sa so zvyšujúcou teplotou zvyšovali i výťažnosti zinku. Pri pomeroch K:P=1:40 a 1:20 a jednotlivých teplotách do 30 min sa mierne zvyšovali po danej dobe nedochádzalo k výrazným zmenám vo výťažnostiach Zn. Pri teplote 20°C a pomere K:P a 0.25M HCl sa zo všetkých vykonaných experimentov dosahovala najnižšia výťažnosť Zn (22%). Tento efekt je zapríčinený v nedostačujúcej koncentrácii HCl na vylúhovanie Zn do roztoku pri uvedených podmienkach.

ZÁVER

Práca sa zaoberala procesom lúhovania jemnozrnnej frakcie popola v laboratórnych podmienkach. Cieľom štúdie bolo zistiť optimálne podmienky lúhovania zinku do roztoku kyseliny chlorovodíkovej. Sledoval sa vplyv koncentrácie HCl, teploty, pomeru K:P a doby lúhovania na výťažnosť zinku do roztoku. Na základe vykonaných experimentov možno konštatovať že optimálne podmienky procesu sú: 2M HCl, teplota 20°C, pomer K:P=20:1 a doba lúhovania 30 min. Pri uvedených podmienkach sa dosahovala 98% výťažnosť zinku do roztoku.

POĎAKOVANIE

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

LITERATÚRA

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

PODPORA ROZHODOVANIA V PROCESOCH S VIACERÝMI PARALELNÝMI ZARIADENIAMI

DECISION SUPPORT FOR CONTROL OF PROCESSES WITH MULTIPLE PARALLEL UNITS

Matúš Horváth
Technická univerzita Košice, Hutnícka fakulta,
Katedra integrovaného manažérstva

ABSTRACT
The purpose of this paper is to present partial results of research of use data mining method for process analysis and control. The paper focus on a special case of multivariate process, a process with more parallel production units (more machines, pots, etc. for the same task). This makes the decision making and control of such processes difficult. The paper builds on previous own research in this field. One output of this research was data mining model for segregation of parallel production units on the basis of long-term behaviour similarity. Presented paper deal with the analysis of reasons of unit's segregation regarding technological parameters, by decision tree induction. Extracted information support the decision of process owner and operators with the aim to improve the process overall stability and efficiency. The paper includes partial results of the application on real process of primary aluminium production.

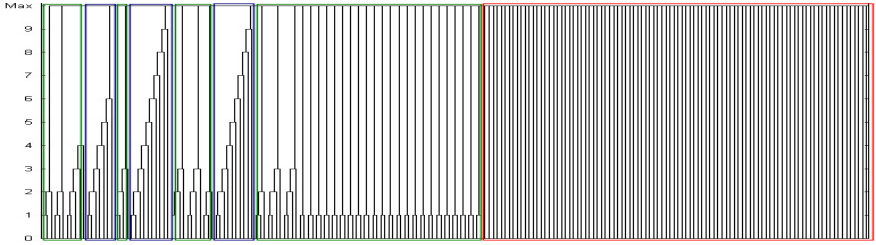
ÚVOD
Účelom článku je prezentovať čiastočné výsledky výskumu možností využitia metód data mining pri riadení a monitorovaní výrobných procesov. Článok využíva navrhnutý data mining model opísaný bližšie v [2]. Navrhovaný data mining model umožňuje podporovať rozhodovanie vlastníkov procesu a operátorov pomocou segregácie paralelných zariadení do riadiacich skupín na základe dlhodobej variability správania sa. Nová informácia o paralelných zariadeniach môže byť využitá napr. na riadenie a zlepšovanie kvality procesu. Navrhovaný data mining model využíva transformáciu údajov, zhlukovú analýzu a generovanie frekventovaných množín, predkladaný článok sa zaoberá následnou analýzou výsledkov predstavovaného modelu a zameriava sa na identifikáciu dôvodov rozdielneho správania sa paralelných zariadení z pohľadu technologických parametrov paralelných zariadení. Získané informácie o vplyve technologických parametrov na dlhodobé správanie sa paralelných zariadení je možné použiť na zníženie variability správania sa paralelných zariadení procesu.

PROCES PRODUKCIE PRIMÁRNEHO HLINÍKA
Proces produkcie primárneho hliníka je príkladom procesu s paralelnými zariadeniami, pri ktorom je potrebné monitorovať a riadiť viaceré premenné. Proces na ktorý bol data mining model aplikovaný obsahuje 226 zariadení. Na každom zariadení je na dennej báze monitorovaných 10 prevádzkových premenných (Napätie, Odpor, Príkon, Prúd, Počet anódových efektov, Nestabilita, Množstvo dávkovaného

Al2O3, Množstvo dávkovaného AlF3, Teplota, Výška hladiny elektrolytu). Ďalšie 3 prevádzkové premenné sú monitorované každý 2. alebo 3. deň (Výška hladiny kovu, Obsah Fe v roztavenom kove, Obsah Si v roztavenom kove). Analyzované obdobie bol rok 2011. Vstupný súbor údajov obsahoval pre každý deň 2938 údajov, čiže za rok celkovo 1 072 370 údajov. Riadenie procesu sťažuje aj autokorelácia prevádzkových premenných, pričom jednotlivé zariadenia majú rozdielnu silu autokoreláčnej funkcie. Analyzované paralelné zariadenia sú prevádzkované z pohľadu technologických premenných v heterogénnych podmienkach. Tieto heterogénne podmienky môžu byť dôvodom pre vysokú variabilitu a rôznu autokoreláciu prevádzkových premenných analyzovaného procesu. Hlavným rozdielom je prevádzkový vek elektrolyzérov, medzi ďalšie technologické premenné patria hlavne parametre výmurovky elektrolyzérov.

VÝSLEDKY DATA MINING MODELU

Na základe diskusie s technológom procesu, som zvolil pre ďalšiu analýzu úroveň 11 z 12. Identifikované riadiace skupiny je možné rozdeliť do troch blokov. Prvým blokom sú riadiace skupiny s 10 až 6 zariadeniami. Na dendrograme riadiacich skupín sú tieto riadiace skupiny označené modrým obdĺžnikom. Druhým blokom sú riadiace skupiny obsahujúce 5 až 2 zariadenia, na obr. 1 sú označené zeleným obdĺžnikom. Najmenej želanými sú riadiace skupiny z tretieho bloku, označené červeným obdĺžnikom. Dôvod je ten, že na tejto úrovni nebolo možné nájsť ani jedno ďalšie zariadenia, ktoré by sa správalo podobne ako zariadenia z tohto bloku.



Obr. 1 Dendrogram riadiacich skupín

Pri pohľade na zastúpenie jednotlivých blokov v analyzovanom procese je možné konštatovať vysoký počet solitérnych elektrolyzérov (blok III – červený obdĺžnik). To môže nasvedčovať nestabilite týchto elektrolyzérov alebo ich nesprávnemu riadeniu. Druhý blok riadiacich skupín – zelený obdĺžnik je tvorený skoro výlučne riadiacími skupinami s dvoma zariadeniami. Vytváranie takýchto „dvojičiek“ je neželané hlavne z pohľadu efektívneho riadenia procesu, keďže každá takáto dvojica sa správala odlišne. Nakoniec do prvého bloku riadiacich skupín – modrý obdĺžnik patria 3 riadiace skupiny s dvakrát 10 zariadeniami a jedna s 7 zariadeniami. Analyzovaný proces obsahuje 33 riadiacich skupín patriacich do bloku II. Najväčšou skupinou je S4-II s 5 zariadeniami. Blok obsahuje až 13 riadiacich skupín s len dvoma zariadeniami. Z pohľadu riadenia procesu je potrebné znížiť počet zariadení, ktoré patria do riadiacich skupín z II. bloku. Preto je potrebné sa zamerať hlavne na identifikáciu dôvodov zaradenia týchto zariadení do týchto malých riadiacich skupín. V analyzovanom procese bolo identifikovaných až 96 zariadení, ktoré boli

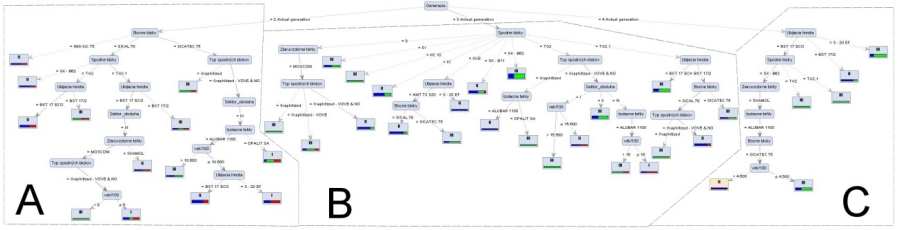
identifikované ako unikátne sa správajúce zariadenia. Takýto vysoký počet zariadení nachádzajúcich sa v III. bloku riadiacich skupín sťažuje predikciu prevádzkových premenných a zvyšuje celkovú variabilitu procesu. Unikátne správanie sa zariadení môže poukazovať na nestabilný stav alebo poruchu zariadenia. Zariadenia pred koncom svojej životnosti vykazujú zvyčajne nestabilné správanie sa, resp. neštandardné hodnoty prevádzkových premenných. Počas roka 2011 bolo odstavených 28 zariadení. Vzhľadom na nastavenie data mining modelu bolo do analýzy zahrnuté zariadenia, ktoré boli odstavené počas novembra a decembra 2011. Počet odstavených zariadení v týchto mesiacoch bol 6. Z týchto 6 zariadení sa všetky nachádzajú v riadiacich skupinách v III. bloku. Štartované zariadenia sa správajú taktiež neštandardne. Takéto správanie sa prejavilo ich zaradením do III. bloku riadiacich skupín. Zo 4 nových elektrolyzérov, ktoré boli spustené počas mesiacov január a február (tak, aby boli v prevádzke minimálne 11 mesiacov) sa všetky taktiež nachádzajú v III. bloku riadiacich skupín. 11 elektrolyzérov z 13, ktoré boli odstavené počas prvých 6 mesiacov nasledujúceho roka sa taktiež nachádzajú v III. bloku riadiacich skupín.

ANALÝZA DÔVODOV SEGMENTÁCIE PARALELNÝCH ZARIADENÍ

Identifikácia faktorov, ktoré spôsobujú rozdielne správanie sa analyzovaných zariadení a tým aj ich segmentáciu do riadiacich skupín môže výrazne zlepšiť riadenie týchto zariadení a celého procesu. Medzi faktory, ktorých vplyv je posudzovaný, patria hlavne technologické parametre zariadení. Tie sú ale zvyčajne z povahy procesov s paralelnými zariadeniami nemenné pre spustené zariadenia. Identifikované vplyvy faktorov je avšak možné použiť pri zaraďovaní nových zariadení do procesu.

Samotná analýza prebieha pomocou ďalšej metódy data mining vytvorením rozhodovacieho stromu. Tréningovou množinou pre vytvorenie klasifikačného modelu je databáza hodnôt technologických premenných jednotlivých zariadení a ich príslušnosť k riadiacej skupine, podľa data mining modelu. Zvolený algoritmus sa snaží vytvoriť takú postupnosť rozdelení na základe hodnôt technologických premenných, aby čo najlepšie identifikoval blok riadiacich skupín. Úspešnosť vytvoreného modelu sa hodnotí pomocou vyjadrenia podielu modelom správne predikovanej riadiacej bloku riadiacej skupiny a počtu všetkých zariadení, ktoré patria k danému bloku riadiacich skupín. V predstavovanom príklade aplikácie je tréningovou množinou 187 zariadení s ich hodnotami technologických premenných (10 premenných) a príslušnosťou k riadiacej skupine podľa výsledkov data mining modelu. Rozhodovacie stromy boli vytvorené pomocou programu RapidMinner 5.2 Vzhľadom na veľkosť diagramu je v článku uvedený len jeho náhľad. Vytvorený model ma 68.09% presnosť a 31.91% chybu klasifikácie.

Prvým rozdelením a tým najdôležitejším faktorom je podľa rozhodovacieho stromu generácia zariadenia. Tá dosahuje tri hodnoty. 2. generácia, ktorej podstrom sa nachádza v časti A stromu. 3. generácia, ktorej podstrom sa nachádza v časti B a 4. generácia, ktorej podstrom sa nachádza v časti C rozhodovacieho stromu. Vzhľadom na rozsah článku nie je možné sa zaoberať bližším popisom jednotlivých častí rozhodovacieho stromu.



Obr. 2 Náhľad rozhodovacieho stromu pre typ bloku riadiacich skupín

Na základe analýzy rozhodovacieho stromu je možné prevádzkovateľovi procesu poskytnúť cenné informácie pre zlepšovanie procesu v oblasti zmenšovania variability prevádzkových premenných procesu ako celku. Ak zoradíme technologické premenné na základe použitia v rozhodovacom strome, je možné vyjadriť ich vplyv na správanie sa paralelných zariadení. Najvyšší vplyv je samotná generácia zariadenia. Nasledujú použité spodné bloky a bočné bloky, ubíjacia hmota, žiaruvzdorné tehly, typ spodných blokov, izolačné tehly, prevádzkový vek a čiastočne sektor podľa obsluhy. Znížením variability u týchto technologických premenných, hlavne v prvých troch prípadoch, dokáže prevádzkovateľ procesu výrazne znížiť variabilitu správania sa zariadení, ktoré sa v prípade aplikácie navrhovaného data minig modelu prejavuje počtom zariadení v riadiacich skupinách.

ZÁVER

Pomocou segregácie paralelných zariadení do riadiacich skupín na základe podobnosti ich správania sa je možné zamerať analýzu na dôvody identifikovanej segregácie a získané informácie využiť pri riadení a zlepšovaní procesu. Pomocou aplikácie rozhodovacích stromov je možné vygenerovať klasifikačný model, ktorý popisuje vzťahy medzi technologickými parametrami paralelných zariadení a ich dlhodobým správaním sa.

LITERATÚRA

[1] TOSENOVSKY J., KRCEK B., MONSPORTOVA L., TOSENOVSKY F., Application of Fuzzy Sets in an Expert System For Technological Process Management, Quality Innovation Prosperity, Volume 15, Issue 2, pp. 1-8, 2011.

[2] HORVATH M., VIRCIKOVA E., Data Mining Model for Quality Control of Primary Aluminum Production Process, Management and Production Engineering Review. Volume 3, Issue 4, pp. 47–53, DOI: 10.2478/v10270-012-0033-x, 2013.ň

[3] CHEN, J.J.J., TAYLOR, M.P, Control of Temperature and Aluminium Fluoride in Aluminium Reduction, Aluminium, International Journal of Industry, Research and Applications, Vol 81, pp. 678–682, 2005.

[4] PERZYK, M, SOROCZYNSKI, A., Comparative study of decision trees and rough sets theory as knowledge extraction tools for design and control of industrial *processes*, World Academy of Science, Engineering and Technology, Volume 61, 2010, pp 84-90

[5] LAROSE D. T.: Discovering knowledge in data, John Wiley & Sons, Inc., 2003, pp. 223, ISBN: 0-471-66657-2.

HODNOTENIE VLASTNOSTÍ TUHÝCH ELEKTRÓD NA BÁZE UHLÍKOVÝCH NANORÚROK

EVALUATION OF CARBON NANOTUBES BASED SOLID ELECTRODES PROPERTIES

Zuzana Kováčová, Ľubomír Pikna
Katedra chémie, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, Košice

ABSTRACT
The aim of this paper was to compare electrochemical properties of paraffin impregnated graphite electrode (PIGE), modified by suspensions of carbon nanotubes (CNT). CNT were dispersed in different dispersing agents, which are described in the literature as agents for modification of glassy carbon electrode (GC).

ÚVOD
Hlavnou prekážkou všetkých sľubných aplikácií uhlíkových nanorúrok (CNT) a jedinou nevýhodou popri ich mnohých výhodách je ich nerozpustnosť [1]. Vďaka grafénovej štruktúre a prítomnosti van der Waalsových síl majú nemodifikované CNT hydrofóbnu povahu, takže sú nerozpustné vo vode a väčšine polymérov, ktoré sú tiež hydrofóbne [2]. Výsledkom silných interakcií (cca 500 eV μm^{-1} kontaktu nanorúrok) a vysokého pomeru strán je, že CNT všeobecne existujú ako zamotané laná, majú tendenciu formovať aglomeráty a sú nerozpustné vo väčšine rozpúšťadiel, čo bráni ich praktickým aplikáciám. V mnohých dôležitých aplikáciách sa totiž dajú využiť ich vlastnosti len ak sú homogénne dispergované [1, 3-5].

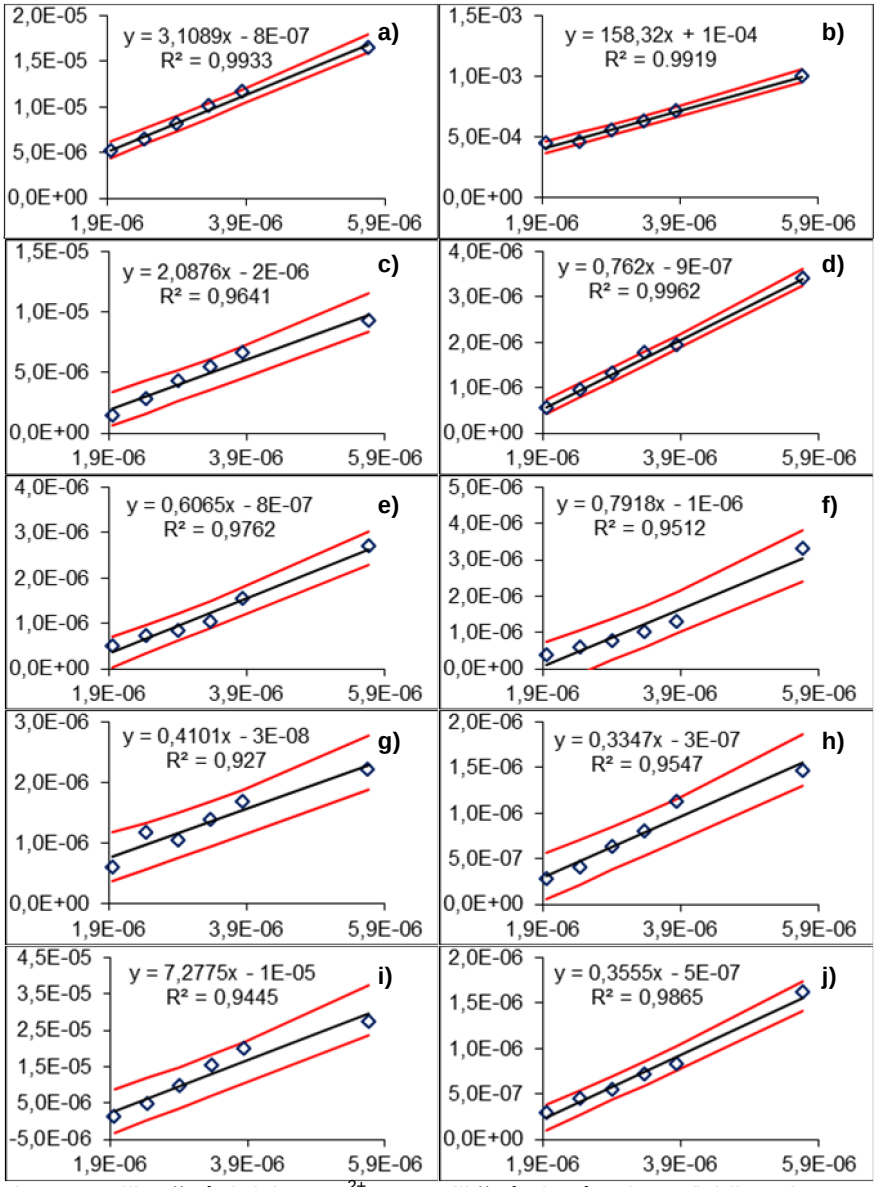
EXPERIMENTÁLNE PODMIENKY
Pri elektrochemických experimentoch bola použitá cyklická voltampérometria (CV). Merania boli prevádzané na počítačom riadenom prístroji Autolab PGSTAT 302N (Eco Chemie, Utrecht, Holandsko).Pracovalo sa v trojelektródovom zapojení: pracovná parafínom impregnovaná grafitová elektróda PIGE (priemer 4 mm), referenčná chloridostrieborná a pomocná platinová elektróda. Octanový tlmivý roztok (c = 0,2 mol dm^{-3}, pH 5) bol použitý ako základný elektrolyt. Kvôli odstráneniu kyslíka bol elektrolyt prebublávaný argónom.
PIGE boli pred modifikáciou vybrúsené a vyleštené. Následne boli modifikované 40 µl CNT dispergovanými za pomoci ultrazvuku v týchto rozpúšťadlách: HNO_3 (65%), Nafion, etanol, polyetylénimín a dimetylformamid. Použili sme tiež modifikované nanorúrky: MWCNT miešané v EDTA, MWCNT s funkčnými skupinami $–NH_2$ a tiež jednovrstvové SWCNT. Okrem nanášania CNT suspenzie na povrch elektródy pipetou, sa CNT nanášali na elektródu aj abrazívne (skratka ABR), čo predstavuje jednoduché pritlačenie elektródy na hladký povrch, na ktorom sú umiestnené nanorúrky.
Kalibračné krivky, získané metódou prídavku štandardu, z vyhodnotenia cyklických voltampérogramov Cu^{2+}, boli pre rôzne disperzné činidlá štatisticky spracované za účelom porovnania vybraných validačných charakteristík. Najnižšia koncentrácia

analytu v elektrolyte bola 1,96.10^{-6} mol dm^{-3} a najvyššia 5,66.10^{-6} mol dm^{-3}. Získané body kalibračnej krivky sú priemerom troch meraní.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Tab. 1 Štatistické spracovanie stanovenia Cu^{2+} rôznymi elektródami

Typ elektródy	LOD	LOQ	Štandard. presnosť metódy	Relatívna presnosť metódy	Korelač. koef.	Koef. determinácie r^2
		mol dm^{-3}		%	–	
PIGE	7,96.10^{-7}	1,80.10^{-6}	2,76.10^{-7}	8,21	0,9826	0,9655
PIGE/MWCNT/HNO$_3$	3,81.10^{-7}	1,14.10^{-6}	1,32.10^{-7}	3,92	0,9959	0,9919
PIGE/MWCNT/NAF	8,12.10^{-7}	1,82.10^{-6}	2,82.10^{-7}	8,37	0,9819	0,9641
PIGE/MWCNT-EDTA/HNO$_3$	2,60.10^{-7}	8,52.10^{-7}	9,03.10^{-8}	2,68	0,9981	0,9962
PIGE/MWCNT/ABR	6,57.10^{-7}	1,62.10^{-6}	2,28.10^{-7}	6,78	0,9880	0,9762
PIGE/MWCNT-NH$_2$/ABR	9,53.10^{-7}	2,01.10^{-6}	3,31.10^{-7}	9,83	0,9753	0,9512
PIGE/SWCNT/ABR	8,63.10^{-7}	2,31.10^{-6}	3,82.10^{-7}	11,69	0,9671	0,9353
PIGE/MWCNT/etOH	9,17.10^{-7}	1,96.10^{-6}	3,18.10^{-7}	9,46	0,9971	0,9547
PIGE/MWCNT/PEI	1,02.10^{-6}	2,11.10^{-6}	3,54.10^{-7}	10,52	0,9719	0,9445
PIGE/MWCNT/DMF	4,94.10^{-7}	1,37.10^{-6}	1,71.10^{-7}	5,09	0,9930	0,9865



Obr. 21 Kalibračné krivky Cu^{2+} s predikčnými pásmi spoľahlivosti pre a) PIGE, b) PIGE/MWCNT/HNO_3, c) PIGE/MWCNT/NAF, d) PIGE/MWCNT-EDTA/HNO_3, e) PIGE/MWCNT/PAR, f) PIGE/MWCNT-NH_2/PAR, g) PIGE/SWCNT/PAR, h) PIGE/MWCNT/etOH, i) PIGE/MWCNT/PEI a j) PIGE/MWCNT/DMF; os x je c Cu^{2+}/mol dm^{-3} a os y je I/A

V Tab. 1 sú pre jednotlivé spôsoby modifikácie povrchu PIGE uvedené štatistické charakteristiky, ako hranica dôkazu (LOD), hranica stanovenia (LOQ), štandardná presnosť metódy, relatívna presnosť metódy, korelačný koeficient (r), koeficient determinácie (r^2). Na Obr. 1 a) – j) sú pri kalibračných krivkách znázornené aj predikčné pásy spoľahlivosti. Zo sledovaných parametrov boli dosiahnuté najlepšie hodnoty pri elektróde modifikovanej nanorúrkami, ktoré boli najprv miešané v kyseline etyléndiamíntetraoctovej a následne dispergované v kyseline dusičnej (PIGE/MWCNT-EDTA/HNO_3). Ako je známe, EDTA je významné chelatotvorné činidlo a na základe toho predpokladáme, že pri takejto úprave nanorúrok dochádza k vytvoreniu resp. zachyteniu funkčných skupín na povrchu CNT (pravdepodobne bližšie nešpecifikované zvyšky EDTA), ktoré vytvoria väzobné miesta pre kovový katión.

Jedným z cieľov práce bolo vhodnou modifikáciou povrchu PIGE pripraviť elektródu, ktorou by bolo možné spoľahlivo stanovovať potenciálne toxické látky aj s koncentráciou nižšou ako 1.10^{-6} mol dm^{-3}. Preto jedným zo sledovaných faktorov bola aj prúdová odozva na danú koncentráciu analytu. Na základe získaných výsledkov môžeme konštatovať, že najvyššie prúdové odozvy pre Cu^{2+} sme dosiahli použitím elektródy modifikovanej suspenziou MWCNT v HNO_3, na ktorej bola odozva o dva až tri poriadky vyššia ako pri použití iného spôsobu modifikácie pracovnej elektródy. Zároveň táto elektróda poskytovala druhé najlepšie štatistické charakteristiky stanovenia Cu^{2+}.

ZÁVER

Záverom môžeme konštatovať, že spôsob modifikácie povrchu tuhej elektródy, resp. činidlo použité na dispergovanie nanorúrok do značnej miery ovplyvňujú výsledné správanie sa pracovnej elektródy. Najlepšie výsledky z pohľadu sledovaných parametrov boli dosiahnuté s elektródami PIGE/MWCNT/HNO_3 a PIGE/MWCNT-EDTA/HNO_3, ktoré by bolo vhodné použiť aj pre ďalšie štúdie z pohľadu elektrochemického sledovania nižších koncentrácií kontaminantov.

LITERATÚRA

[1] HU, C. - HU, S.: Carbon nanotube-based electrochemical sensors: Principles and applications in biomedical systems. In: Journal of Sensors. roč. 2009, 2009, 40 s.

[2] SHIEH, Y.-T. et al.: An investigation on dispersion of carbon nanotubes in chitosan aqueous solutions. In: Colloid and Polymer Science. roč. 2010, č. 288, s. 377-385.

[3] LISUNOVA, M. O. et al.: Stability of the aqueous suspensions of nanotubes in the presence of nonionic surfactant. In: Journal of Colloid and Interface Science. roč. 2006, č. 299, s. 740-746.

[4] GIRIFALCO, L. A. et al.: Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential. In: Physical Review B. roč. 62, 2000, č. 19.

[5] RASTOGI, R. et al.: Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants. In: Journal of Colloid and Interface Science. roč. 2008, č. 328, s. 421-428.

FRAKCIONAČNÁ ANALÝZA VZORIEK JAZERNÝCH SEDIMENTOV

FRACTIONATION ANALYSIS OF LAKE SEDIMENTS

Beáta Kuciková
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta,
Katedra chémie

ABSTRACT
The main aim of this paper is to study the fundamental chemical and physicall properties of lake sediments and their subsesquent behavior in the environment. The next important part of this paper is to study analytical methods suitable for assesment of the contamination degree by risk elements in relation to their biological activity and mobility within the environment. Fractionation analysis is suitable analytical method for examination the sample contamination also use of ultrasound in the fractionation analysis of solid environmental samples has in recent years an increasing tendency.

ÚVOD
Kvalita životného prostredia sa kontinuálne zhoršuje vplyvom akumulácie rizikových prvkov (environmentálnych polutantov) vo všetkých zložkách životného

prostredia [1]. Celkový obsah potenciálne rizikových prvkov v životnom prostredí neposkytuje dostatočnú informáciu o distribúcii, mobilite a potenciálnej biodostupnosti, resp. bioprístupnosti týchto rizikových prvkov [2]. Určitý podiel z celkového obsahu prvkov je pevne viazaný v stabilných formách, ktoré neinteragujú so životným prostredím. Z toho dôvodu je potrebné identifikovať obsah mobilných foriem prvku, ktoré sú schopné za určitých podmienok sa rozpúšťať a dostávať až do biologického reťazca (biopríspustné formy) [3]. Najvhodnejšou metódou na sledovanie kolobehu rizikových prvkov v životnom prostredí je frakcionačná analýza, ktorá umožňuje izoláciu a kvantifikáciu prvkov v rôzne pohyblivých formách [4]. Ultrazvuková extrakcia je vhodná a často používaná pre extrakciu analytov z biologických a environmentálnych vzoriek rôznej konzistencie [5, 6, 7, 8]. V porovnaní s konvenčnou extrakciou má vyššiu extrakčnú účinnosť za kratší čas, je rýchla, lacná, environmentálne nezávadná a bezpečná alternatíva ku konvenčným procesom, ktorá uľahčuje preparatívne kroky v analytických procesoch (homogenizácia vzorky).

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Použité analytické metódy

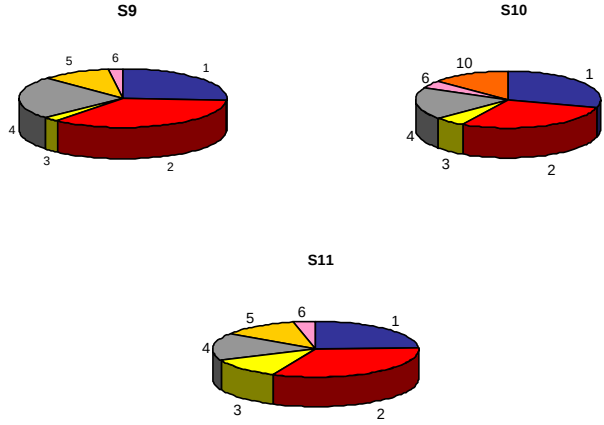
Na stanovenie obsahov vybraných rizikových prvkov (Cu, Pb, Zn, Ni) v extraktoch jednokrokovej konvenčnej a jednokrokovej ultrazvukovej extrakcie bola použitá metóda atómovej absorpčnej spektrometrie s plameňovou atomizáciou (FAAS) na atómovom absorpčnom spektrometri PERKIN ELMER 3030 s deutériovou korekciou pozadia. Na stanovenie fázového zloženia bola použitá metóda röntgenovej fázovej difrakčnej analýzy - RDFA (prístroj: difraktometer URD-6 Rich. Seifert – FPM, SRN, realizácia: VŠB Ostrava). Celkové obsahy organického (TOC) a anorganického uhlíka (TIC) boli stanovené elementárnou analýzou (prístroj: Analytic Jena - multi N/C 3100, realizácia: centrum nanotechnológií, VŠB Ostrava).
Na izoláciu obsahov rizikových prvkov (Cu, Pb, Zn, Ni) v rozdielnych frakciách sme použili nasledovné činidlá: 0,05 mol dm^{-3} EDTA (pH = 7, 1 hodina, 5 g : 50 cm^3, mobilizovateľná frakcia, prevažne viazaná na organickú hmotu) a 2 mol dm^{-3} HNO_3 (6 hodín, 5 g : 50 cm^3, maximálne potenciálne mobilizovateľná frakcia reprezentujúca všetky uvoľniteľné formy prvkov).

Študované vzorky

Na experimenty boli použité vzorky jazerného sedimentu odoberané z vodnej nádrže (VN) Bukovec (S9 – S11), ktoré reprezentujú rôzne oblasti nádrže: vzorka S11 (vstup do nádrže), vzorka S10 (stred nádrže) a vzorka S9 (výstup z nádrže). Vzorky boli odobraté jadrovnicovým odberákom spúšťaným gravitačne. Výsledná vzorka z každého odberového miesta bola získaná zmiešaním 4 čiastkových vzoriek. Vzorky jazerného sedimentu boli po odbere vysušené a zhomogenizované mletím v achátovom mlyne.

Výsledky a diskusia

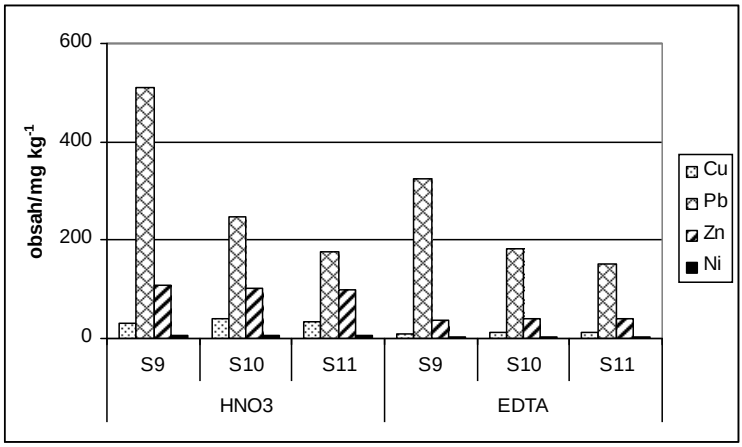
Zastúpenie minerálnych fáz a amorfnej hmoty zistené z výsledkov RDFA vzoriek sedimentov z VN Bukovec (S9 – S11) grafickou formou sú uvedené na obrázku 1.



Legenda: 1 – Kremeň, 2 – Muskovit 2M1, 3 – Plagioklas Albit, 4 – amorfné látky, 5 – Chlorit IIb-2, 6 – Ortoklas, 10 – Chloritedis

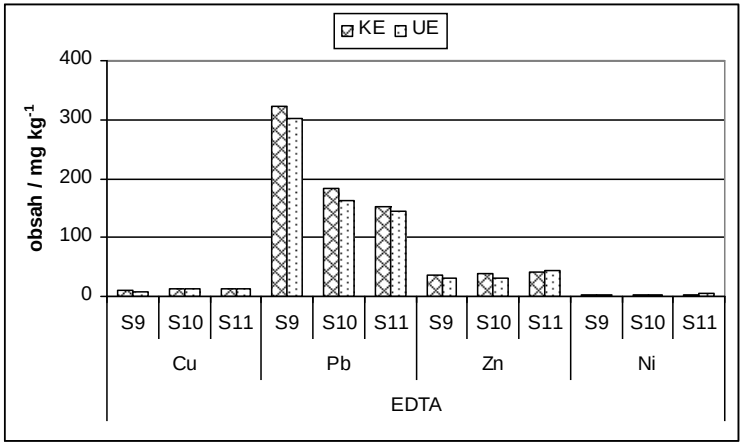
Obr. 1 Zastúpenie jednotlivých zložiek v matrixe jazerných sedimentov

Metódou RDFA bolo potvrdené cca 85 %-ne zastúpenie minerálnych foriem vo vzorke sedimentu S11, 80 %-ne v prípade vzorky sedimentu S10, vo vzorke sedimentu S9 tento podiel dosahoval iba cca 75 %. Vzorky obsahovali od 24 do 30 % kremeňa, z hlinitokremičitanov bola vo všetkých vzorkách potvrdená prítomnosť muskovitu, plagioklasu a ortoklasu s prevládajúcim zastúpením muskovitu. Z výsledkov ďalej vyplýva, že vzorka sedimentu S11 je najchudobnejšia na obsah kremeňa a amorfného podielu, pričom táto vzorka sedimentu je najbohatšia na obsah plagioklasu. Najvyšší obsah amorfného podielu a muskovitu má vzorka sedimentu S9, naopak má najnižší obsah ortoklasu a plagioklasu. Vzorka sedimentu S10 je najbohatšia na obsah kremeňa a ortoklasu a je význačná aj tým, že v nej nebola zaznamená prítomnosť chloritu, ale tento bol nahradený chloritedisom. Ďalšou dôležitou informáciou, ktorá potvrdzuje prítomnosť uhličitanovej a organickej hmoty sú obsahy TOC a TIC. Najvyšší obsah TIC bol zaznamenaný vo vzorke S10, pričom jeho obsah vo vzorke jazerného sedimentu S11 bol pod hranicou dôkazu metódou FAAS. Výťažnosti vybraných rizikových prvkov v extraktoch EDTA a HNO_3 jednokrokovej konvenčnej extrakcie pre vzorky jazerných sedimentov pochádzajúce z VN Bukovec sú grafickou formou na obrázku 2.



Obr. 2 Jednokrokové konvenčné extrakcie vzoriek jazerných sedimentov

Z grafickej závislosti (Obr. 2) je zrejmé, že pohyblivosť rizikových prvkov vo vzorkách jazerných sedimentov odoberaných z VN Bukovec v HNO_3 a aj EDTA extraktoch klesala v poradí: Pb, Zn, Cu a Ni. Výrazný účinok EDTA na extrakciu Pb v porovnaní s ostatnými sledovanými rizikovými prvkami zo vzoriek sedimentov môže byť predpokladom asociácie tohto prvku prevažne s organickou hmotou. V ďalšej etape nášho štúdia sme aplikovali nami optimalizovaný postup ultrazvukovej extrakcie do EDTA (500 W, 1 minúta) [7] na reálne vzorky jazerných sedimentov S9 – S11. Výsledky týchto experimentov sú znázornené na obrázku 3.



Legenda: KE – jednokroková konvenčná extrakcia, UE – jednokroková ultrazvuková extrakcia

Obr. 3 Aplikácie optimálneho postupu jednokrokovej ultrazvukovej extrakcie vzoriek jazerných sedimentov

Výsledky experimentov graficky znázornených na obrázku 3 poukazujú na približnú zhodu obsahov rizikových prvkov meraných v extraktoch konvenčnej a aj optimalizovanej ultrazvukovej extrakcie, čím sme potvrdili predpoklad použitia ultrazvukovej extrakcie vo frakcionačnej analýze sedimentov. Z uvedených výsledkov ďalej vyplýva, že použitím ultrazvukovej extrakcie sa výrazne skracuje doba extrakcie, v našom prípade pri jednokrokovej konvenčnej EDTA extrakcii z 1 hodiny na 1 minútu.

ZÁVER

Z výsledkov stanovenia fázového (mineralogického) zloženia matrixu vzoriek jazerných sedimentov vyplýva, že vzorky sedimentov sú tvorené najmä kremeňom, hlinitokremičitanmi (muskovit, ortoklas, plagioklas) s prevládajúcim zastúpením muskovitu. Okrem minerálnych foriem bol nájdený aj amorfný materiál, ktorý môže čiastočne zodpovedať prítomnosti organickej hmoty. Prítomnosť uhličitanov a organického materiálu bola potvrdená aj merateľnými obsahmi TIC a TOC. Aplikáciou frakcionačnej analýzy na vzorky jazerných sedimentov sme zistili, že pohyblivosť vybraných rizikových (Cu, Pb, Zn, Ni) v študovaných vzorkách klesala v poradí: Pb, Zn, Cu a Ni. Z uvedených výsledkov vyplýva, že frakcionačná analýza je vhodná metóda na sledovanie kolobehu rizikových prvkov v životnom prostredí. Aplikáciou nami optimalizovanej ultrazvukovej extrakcie na reálne vzorky sedimentov sme poukázali na možnosť použitia ultrazvukovej extrakcie ako alternatívnej metódy v porovnaní s časovo náročnými jednokrokovými extrakčnými postupmi vo frakcionačnej analýze sedimentov.

LITERATÚRA

[1] KUBOVÁ, J a kol.: Špeciácia, špeciačná analýza a frakcionácia chemických prvkov v životnom prostredí. UK Bratislava, 2008, s. 207

[2] BOONJOB, W., ROSENDE, M., CERDÁ, M.: Critical evaluation of novel dynamic flow-through methods for automatic sequential BCR extraction of trace metals in fly ash. In: Anal. Bioanal. Chem., 2009

[3] LAHUČKÝ, L. a kol.: Obsah ťažkých kovov v poľnohospodárskej produkcii dopestovanej v metalicky zaťaženom regióne Slovenska. In.: Agriculture (Poľnohospodárstvo) 55, 2009, 156-163

[4] RUSNÁK, R. a kol.: Ultrazvuková extrakcia – rýchla metóda izolácie prvkových foriem vo frakcionačnej analýze pôd. In: II. vedecká konferencia: Využitie experimentálnych metód pri ochrane a podpore zdravia obyvateľstva: Zborník príspevkov. Košice: Univerzita Pavla Jozefa Šafárika-Lekárska fakulta, 2010. s. 128-133. ISBN 978-80-7097-846-7

[5] REMETEIOVÁ, Dagmar: Environmentálne štúdium gravitačných prašných spadov. In: Kubová, J. a kol.: Špécia, Špeciačná analýza a frakcionácia chemických prvkov v životnom prostredí. Bratislava: Univerzita Komenského v Bratislave, 2008. s. 205-224. 224 s. ISBN 978-80-223-2540-0

[6] REMETEIOVÁ, Dagmar a kol.: Štúdium environmentálne významných chemických vlastností gravitačných prašných spadov v oblasti zaťaženej hutníckou výrobou, Zborník prednášok zo 7. ročníka konferencie Hutnícka analytika, 2009, 2 THETA, Český Těšín, 2009, s. 17-27. ISBN 978-80-863-80506

[7] KUCIKOVÁ, B., REMETEIOVÁ, D., DIRNER, V.: Využitie ultrazvuku na izoláciu mobilizovateľných frakcií Cu, Ni, Pb a Zn vo frakcionačnej analýze sedimentov. In: III. vedecká konferencia: Využitie experimentálnych metód pri ochrane zdravia obyvateľstva a životného prostredia: Zborník vedeckých prác. Košice: Univerzita Pavla Jozefa Šafárika-Lekárska fakulta, 2012. s. 90-95. ISBN 978-80-7097-985-3

[8] OROSZOVÁ, L. a kol: Úprava vzoriek životného prostredia metódou asistovanej extrakcie. In: II. vedecká konferencia: Využitie experimentálnych metód pri ochrane a podpore zdravia obyvateľstva: Zborník príspevkov. Košice: Univerzita Pavla Jozefa Šafárika-Lekárska fakulta, 2010. s. 117-123. ISBN 978-80-7097-846-7

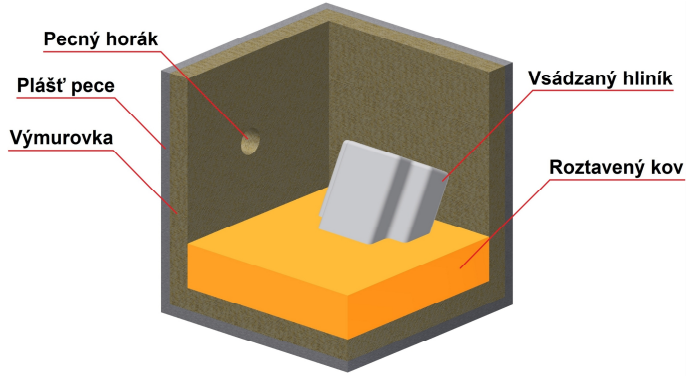
CHARAKTERISITKA VÝMENY TEPLA V TAVIACO – USTAĽOVACEJ PECI

CHARACTERISTICS OF HEAT TRANSFER IN MELTING AND SETTLING FURNACE

Valentin Lunkin, Ján Kizek
Katedra pecí a teplotechniky, Hutnícka fakulta,

ABSTRACT
By defining the phenomena which occur in the furnace aggregates, it is possible to reveal the defections in the furnace operation and thereby create the prerequisites for its optimisation. The present paper deals with the determination of the coefficient characterizing the heat transfer in the melting and settling furnace. This coefficient however, must take into the consideration many aspects of the heat transfer in such aggregate, as amount and type of charge and the temperature distribution as well.

ÚVOD
Výmena tepla v peci je charakteristická pre každý agregát. V taviaco – ustaľovacej peci sú hlavným zdrojom tepla horáky na zemný plyn. Medzi spalinami a vsádzkou dochádza k prenosu tepla prúdením a žiarením. Tento prenos dominuje aj medzi spalinami a výmurovkou pece a taktiež ostatkovou taveninou, ktorá ostala v peci po predošlej tavbe. Medzi ostatkovou taveninou a vsádzaným kovom dochádza k výmene tepla vedením. Medzi jednotlivými kusmi vsádzky dochádza taktiež k výmene tepla vedením
Na nasledujúcom obrázku je možné sledovať rozmiestnenie elementov, ktoré sa v peci zúčastňujú výmeny tepla.



Obr. 1 Schéma jednotlivých elementov zúčastňujúcich sa výmeny tepla

KOEFICIENT CHARAKTERIZUJÚCI VÝMENU TEPLA
Stanovením koeficientu K ($W.K^{-1}$), teda celkového súčiniteľu prenosu tepla z pecného priestoru na vsádzku počas periódy, je možné definovať teplo, ktoré príjme tenkostenná a masívna vsádzka. Daný koeficient je závislý na celkovom súčiniteli prenosu tepla α_{celk} ($W.m^{-2}.K^{-1}$) a teplovýmennej ploche S (m^2). Celkový súčiniteľ prenosu tepla konvekciou a žiarením závisí na teplote, prúdení, emisivitách a teplovýmennej ploche. Plocha ja závislá na množstve, druhu a usporiadaní jednotlivých frakcii vsádzky. Koeficient sa stanoví z nameraných hodnôt na taviaco – ustaľovacej peci.

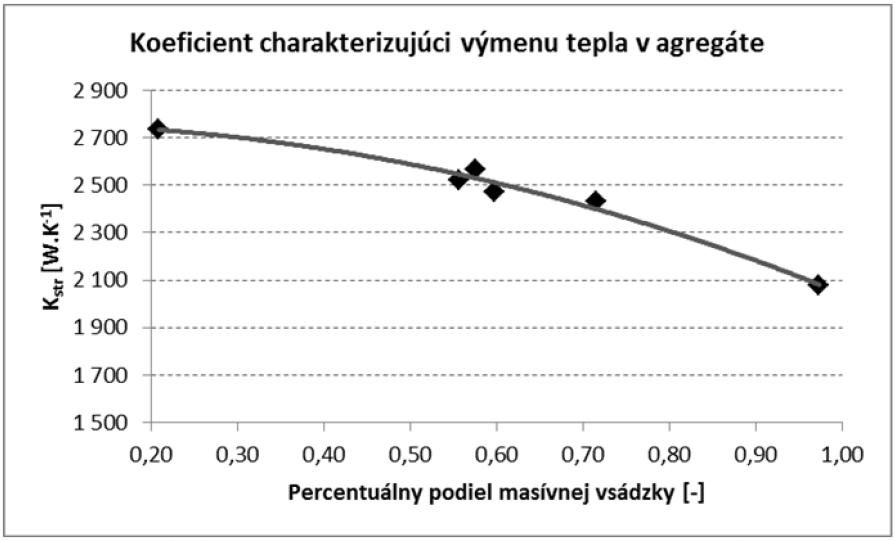
Východiskom pre definovanie koeficientu charakterizujúceho výmenu tepla je energetická a materiálová bilancia pece. V nasledujúcej tabuľke je možné sledovať hodnoty charakterizujúce jednotlivé tavby pece.

Tab. 1 Charakteristické hodnoty jednotlivých tavieb

	1	2	3	4	5	6	
$m_{šrot\ mas.}$	9 760	3 750	1 380	10 036	6 950	6 815	[kg]
$m_{šrot\ t.s.}$	3 450	2 439	4 802	0	4 267	5 077	[kg]
m_{stery}	430	325	405	280	405	355	[kg]
$m_{celková}$	13 640	6 514	6 587	10 316	11 622	12 247	[kg]
$podiel_{mas.vsádzky}$	0,72	0,58	0,21	0,97	0,60	0,56	[-]
$Q_{užit.masiv}$	6 314	2 258	893	9 095	7 325	7 239	[MJ]
$Q_{užit.t.s.}$	3 074	2 164	3 942	154	4 691	5 537	[MJ]
$Q_{ostat.tav.}$	46	159	268	241	199	100	[MJ]
$\tau_{tavenia}$	145	62	62	194	207	227	[MJ]
$t_{pec.str.}$	850	849	870	893	894	890	[°C]
$t_{mat.str.}$	408	402	421	521	509	521	[°C]
K_{str}	2 429	2 568	2 736	2 076	2 471	2 520	[$W.K^{-1}$]

Z nameraných a vypočítaných hodnôt pre podiel masívnej vsádzky v celkovom množsvte vsádzaného šrotu a koeficientu charakterizujúceho prestup tepla v agregáte je možné stanoviť závislosť pre celý rozsah podielu masívnej vsádzky. Táto závislosť umožňuje stanovenie koeficientu v celom rozsahu hodnôt podielov masívnej vsádzky.

Táto závislosť umožňuje definovať prestup tepla v pecnom agregáte pre ľubovoľné zastúpenie másivnej a tenkostennej vsádzky v pecnom agregáte.



Obr. 2 Grafická závislosť strednej hodnoty koeficientu charakterizujúceho výmenu tepla v agregáte

Z grafickej závislosti je možné stanoviť rovnicu regresie charakterizujúcu celý interval hodnôt podielu masívnej vsádzky:

$$K_{str}=-750{,}5x^2+35{,}291x+2758{,}2$$

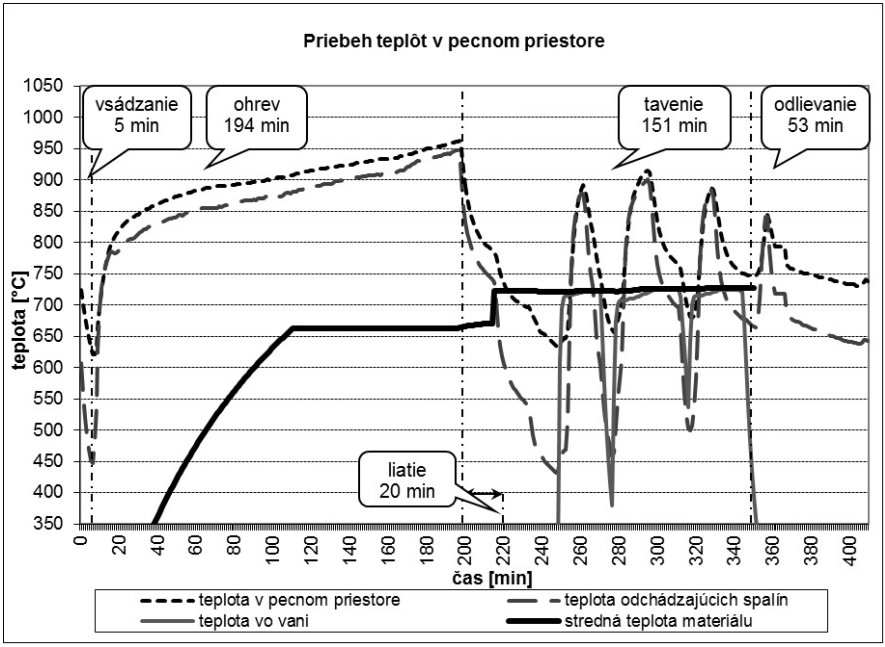
kde x - podiel množstva masívnej vsádzky v celkovom množstve vsádzaného šrotu

KINETIKA PROCESU PRETAVOVANIA HLINÍKOVÝCH ŠROTOV

Vypočítané užitočné množstvo tepla odovzdané vsádzke počas tavenia kovu je možné vyjadriť ako funkčnú závislosť celkového stredného súčiniteľu prenosu tepla pre zadefinované druhy a hmotnosti šrotu.

Na základe energetickej, materiálovej bilancie pece a nameraných priebehov teplôt je možné stanoviť kinetiku procesu tavenia vsádzky. Teda stanoviť priebeh strednej teploty šrotu.

Na obrázku 3 je znázornený priebeh všetkých relevantných teplôt v pecnom agregáte, ktoré je možné merať a zároveň kinetikou procesu tavenia stanovený priebeh strednej teploty vsádzaného masívneho a tenkostenného šrotu.



Obr. 3 Priebeh teplôt v pecnom agregáte

ZÁVER

Pri optimalizácii pece je nutné relevantne popísať a definovať deje prebiehajúce v pecnom agregáte. Dôležitým parametrom charakterizujúcim výmenu tepla v peci je teplota vsádzky. Táto hodnota je však dynamická veličina, ktorá sa v závislosti na teplote v pecnom priestore a podmienkach výmeny tepla mení. Koeficient charakterizujúci výmenu tepla v agregáte umožňuje matematicky zadefinovať priebeh strednej teploty vsádzaného kovu.

LITERATÚRA

[1] MICHNA, Štefan a kol.: Encyklopédie hliníku, ISBN 80-89041-88-4, Prešov, 2005.
[2] Energetická bilancia pretavovania. Správa TUKE, HF, Katedra pecí a teplotechniky. Košice, január 2009.
[3] VARGA, Augustín: Tepelná technika v hutníctve, ISBN 80-7099-449-5, Košice, 1999.
[4] RÉDR, M. - PŘÍHODA, M.: Základy tepelné techniky, Praha, SNTL 1991
[5] HAŠEK, P.: Tabulky pro tepelnú techniku, Ostrava, 1979

HODNOTENIE DEFORMAČNEJ TEXTÚRY NÍZKOUHLÍKOVÝCH AL - UPOKOJENÝCH PLECHOV

THE EVALUATION OF DEFORMATION TEXTURE OF LOW CARBON Al - KILLED STEEL

Ivana Maková, Štefan Nižník
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra náuky o materiáloch, Park Komenského 11,042 00, Košice

ABSTRACT
In the present paper the deformation texture of deep - drawing grade low carbon Al-killed steel sheets has been evaluated in terms of various total cold reduction levels (60 - 90 %). For texture measurements the conventional X - ray diffraction has been used. The results were presented in the so called “fibre plots” with coordinates orientation intensity f(g) versus angle which defines the certain characteristic paths through the Euler orientation space. The used texture fibres were α - fibre (<110> ∥ RD) and γ - fibre (<111> ∥ ND). It was found that the strength of deformation texture was increased with an increasing of total cold reduction up to 85 %. This cold reduction level disposed the favourable proportion of texture components.

ÚVOD
Prevažná časť polykryštalických kovových materiálov (ocele, meď, hliník,..) disponuje prednostnou orientáciou kryštalografických zŕn alebo aj tzv. textúrou. Jej prítomnosť a intenzita zastúpenia je jedným z najdôležitejších faktorov, ktoré významne ovplyvňujú konečné vlastnosti a kvalitu hlbokoťažných plechov [1, 3, 4]. Priaznivá textúra týchto plechov sa spája s dosiahnutím orientácie prevažného množstva kryštalografických zŕn s rovinami {111} v rovine plechu a naopak potlačením nepriaznivej orientácie {100} paralelnej s rovinou plechu [1, 2, 5]. Výsledný stav kryštalografickej textúry ovplyvňuje celý rad technologických procesov výroby plechov, pričom jedným z rozhodujúcich je valcovanie za studena, obzvlášť stupeň celkovej redukcie za studena. Vo všeobecnosti sa požaduje, aby už v deformačnej textúre bolo čo najväčšie zastúpenie podielu orientácií{111}.
Cieľom príspevku je charakterizovať zmeny deformačnej textúry vybraných nízkouhlíkových Al - upokojených ocelí v závislosti od zvyšujúceho sa stupňa celkovej redukcie za studena s ohľadom na tvorbu priaznivej deformačnej textúry.

MATERIÁL A METODIKA EXPERIMENTOV
Experimentálnym materiálom bola hlbokoťažná akosť - nízkouhlíková hliníkom upokojená oceľ, ktorej chemické zloženie určené z tavebnej analýzy je uvedené v tab.1. Prítomnosť ostatných chemických prvkov bola identifikovaná iba v stopových množstvách.

Tab. 12 Chemické zloženie nízkouhlíkovej hliníkom upokojenej ocele v hm.%

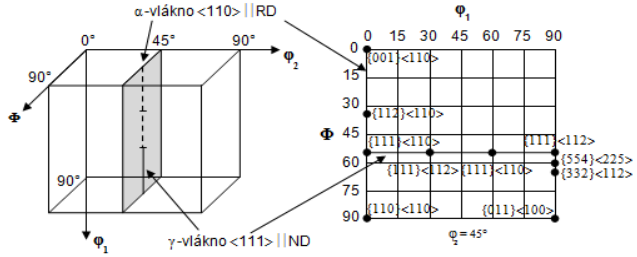
C	Mn	Si	P	S	Al	N
0,030	0,273	0,008	0,010	0,008	0,039	0,004

Materiál bol dodaný v stave po valcovaní za tepla s teplotou dovalcovania 870 °C a zvinovania 690 °C. Následne bolo realizované valcovanie za studena na laboratórnej valcovacej stolici DUO 200 pri rýchlosti 2 m/s. Použitý rozsah celkových redukcií za studena bol 60 - 90 %. Základné parametre valcovacej stolice DUO 200 sú v tab.

Tab. 2 Základné parametre valcovacej stolice DUO 200

Veľkosť vzorky	75 x 300 mm
Hrúbka vzorky	> 0,100 mm
Šírka valcovacej štrbiny	40 mm
Riadenie výšky redukcie	automaticky pomocou PC
Prítlak valca	hydraulicky zhora
Prevod na stolicu (max. rýchlosť)	0,2 m/s

Deformačná textúra obalových plechov bola meraná na vzorkách rozmerov 50 x 45 mm. Ich príprava pozostávala z odleptávania povrchov roztokom 7 % HF a H_2O_2. Meranie sa realizovalo na rtg. difraktometri typu SEIFERT XRD 3003 PTS s 3D textúrnym goniometrom metódou na odraz rtg. lúčov MoKα (λ = 0,70932 Å) v geometrii Bragg - Brentano (konfigurácia Theta - 2Theta) pri napätí 50 KV a prúde 40 mA. Kvantitatívne boli merané 4 neúplné pólové obrázky od reflexných rovín (110), (200), (112) a (103) zobrazených v stereografickej projekcii. Z nameraných údajov bola metódou WIMV (Williams - Imhof - Matthies - Vinel,1982) vypočítaná ODF (orientačná distribučná funkcia). Používaným softvérom bol PoPLA (Preffered orientation Packed Los Alamos) [6]. Údaje z nameranej ODF sú vo výsledkoch zobrazené vo forme vybraných kriviek (tzv. α a γ - vlákna) plôch vertikálneho rezu φ_2 = 45° 3 - rozmerným Eulerovým priestorom(obr.1 vľavo).Vpravo na obr.1 je φ_2 = 45° rez ODF s pozíciami dôležitých textúrnych orientácií hlbokoťažných plechov.

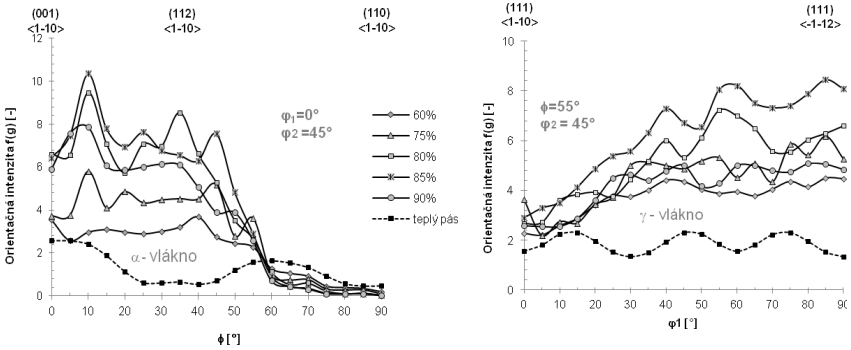


Obr. 1 3 - rozmerný Eulerov priestor s pozíciami α a γ -vlákna (vľavo) a φ_2 = 45 °rez ODF s dôležitými textúrnymi orientáciami hlbokoťažných plechov (vpravo) [7]

VÝSLEDKY A ICH DISKUSIA

So zvyšujúcim sa stupňom celkovej redukcie za studena dochádzalo k postupnému zvýrazňovaniu deformačnej textúry v smere {hkl} <110> a zvyšovaniu pólových

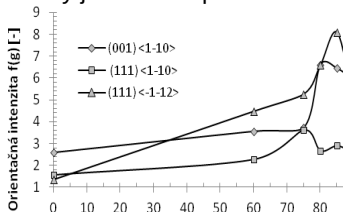
hustôt okolo 3 základných ideálnych orientácii (001) <1-10>, (111) <1-10>, (111) <-1-12>, pričom sa menil podiel orientácií (111) a (001) v prospech (111). Na obr.2 je znázornený vývoj deformačnej textúry α a γ - vlákna LC Al - upokojenej ocele so zvyšujúcim sa stupňom celkovej redukcie za studena. Pre porovnanie sú na obrázku vynesené aj namerané textúrne údaje teplého pásu. Ako môžeme vidieť, deformačné textúry pozdĺž α - vlákna sa v porovnaní s textúrou teplého pásu vyznačovali do ϕ= 60° pomerne vyššími orientačnými intenzitami f(g), zatiaľ čo orientačné intenzity teplého pásu boli relatívne nízke: (001) <1-10> - 2,58; (112) <1-10> - 0,66. Od ϕ = 60° boli orientačné intenzity deformačnej textúry α - vlákna viac menej nevýrazné, dokonca nižšie ako v prípade teplého pásu.



Obr. 2 Vývoj deformačnej textúry pozdĺž α a γ - vlákna LC Al - upokojenej ocele so zvyšujúcim sa stupňom celkovej redukcie za studena

Pozdĺž γ - vlákna bola situácia podobná. Orientačné intenzity f(g) teplého pásu boli celkovo nízke (111) <1-10> - 1,57; (111) <-1-12> - 1,35. Vývoj deformačnej textúry pozdĺž γ - vlákna sa vyznačoval presunom textúrnych maxím z počiatočnej textúrnej orientácie (111) <1-10> na textúrnu orientáciu (111) <-1-12>. Zaujímavý bol pokles celkovej intenzity deformačnej textúry pri najvyššej redukcii za studena 90 %. Tento jav sa v literatúre niekedy pripisuje aj heterogenite deformácie po hrúbke plechu a tým aj textúry po hrúbke [8].Vývoj vybraných textúrnych orientácií α a γ - vlákna so zvyšujúcim sa stupňom redukcie za studena je na obr.3. Pri 0 % stupni celkovej redukcie za studena sú vynesené textúrne vybraných zložiek teplého pásu. Z obr. 3 vyplýva, že nežiadúca kubická orientácia (001) <1-10> α - vlákna so zvyšujúcim sa stupňom celkovej redukcie mierne stúpa až na maximum pri 80 % redukcii za studena (f(g) = 6,59), potom sa začína znižovať. Textúrna orientácia (111) <1-10> γ - vlákna vykazuje maximum okolo 75 % redukcie za studena, následne má klesavý charakter. Druhá textúrna orientácia (111) <-1-12> kulminuje pri celkovej redukcii za studena 85 % (f(g)= 8,07), potom prudko klesá. Výber optimálnej redukcie za studena s hľadiska dosiahnutia priaznivej deformačnej textúry bol značne komplikovaný a v podstate kompromisným riešením. Optimálna redukcia za studena by sa mala vyznačovať tzv. optimálnym pomerom týchto textúrnych orientácii, tj. minimalizovať nežiadúcu kubickú orientáciu (001) <1-10> a naopak

maximalizovať textúrne orientácie γ - vlákna (111) <1-10> a (111) <-1-12>. Z tohto hľadiska sa pre dané podmienky javila ako optimálna redukcia za studena 85 %.



Obr. 3 Vývoj vybraných textúrnych zložiek α a γ - vlákna LC Al - upokojenej ocele so zvyšujúcim sa stupňom celkovej redukcie za studena

ZÁVER

Deformačná textúra nízkouhlíkovej Al - upokojenej ocele sa so zvyšujúcim sa stupňom celkovej redukcie za studena postupne zvýrazňovala a vykazovala ďaleko vyššie textúrne intenzity ako v prípade teplého pásu. Výnimkou bola najvyššia redukcia za studena 90 %, pri ktorej celková textúrna intenzita poklesla pod hodnoty redukcie za studena 80 %. Tento pokles bol pravdepodobne zapríčinený heterogenitou deformácie a tým aj textúry po hrúbke. Optimálna redukcia za studena bola pre dané podmienky stanovená na 85 %. Jej nežiadúca kubická textúrna orientácia (001) <1-10> bola na úrovni f(g) rovnej 6,44; orientačná intenzita f(g)priaznivej textúrnej orientácie γ - vlákna (111) <1-10> dosahovala hodnotu 2,9 a (111) <-1-12> hodnotu 8,07.

LITERATÚRA

[1] ENGLER,O., RANDLE,V.: Crystallographic texture in Materials: Macrotexture, Microtexture and Orientation mapping, sec. ed., CRC PressING, 2009,488, ISBN - 10: 1420063669

[2] HUMPHREYS,F.J., HATHERLY,M.: Recrystallization and Related Annealing Phenomena, sec. ed., Elsevier, Oxford, 2004, 658, ISBN 0 08 044164 8

[3] SUWAS,S.,GURAO,N.P.: Crystallographic texture in Materials. In: Journal of the Indian Institute Science,Vol.88 (2008),No.2, pp.151-177

[4] [20.04.2013],http://www.xray.cz/xray/csca/kol2003/cernik.htm

[5] HUTCHINSON,B.: Deformation microstructures and textures in steels. In: Phil. Trans. R.Soc. Lond. A, (1999), 357, pp.1471-1485

[6] KALLEND et al., Operational texture analysis. In: Materials Science and Engineering: A, Vol.132, 1991, pp. 1 - 11

[7] ELSNER, A.: Advanced hot rolling strategies for IF and TRIP steels, Delft University Press, Delft, 2005,160,ISBN - 13: 90 - 407 - 2591 - 8

[8] NIŽNÍK, Š.: Textúra v oceľových plechoch,[Habilitačná práca], Košice: TU HF, 2003, 120 s

ZLEPŠENIE MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ ZLIATINY AlSi7MgCu0,5 VYVOLANÉ APLIKÁCIOU TECHNIKY ECAP A TEPELNÝM SPRACOVANÍM

IMPROVEMENT OF MECHANICAL PROPERTIES OF AlSi7MgCu0.5 ALLOY INDUCED BY ECAP PROCESSING AND HEAT TREATMENT

Miloš Matvija, Martin Fujda
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta,
Katedra náuky o materiáloch

ABSTRACT
The effect of pre-ECAP heat treatment, ECAP processing and post-ECAP annealing on mechanical properties of as-cast AlSi7MgCu0.5 alloy was investigated. The pre-ECAP heat treatment (solution annealing at 550 °C for 4 h, water quenching and artificial ageing at 300 °C for 5 h) was applied before ECAP-processing at room temperature in order to improve the ductility of as-cast alloy state. Applied heat treatment changed the morphology of eutectic Si-particles and intermetallic phase particles. ECAP of heat treated alloy state increased its strength due to formation of ultra-fine grained structure and homogenization of alloy structure. Post-ECAP annealing initiated an increase in grains and/or subgrains size of alloy solid solution. It leads to decrease in alloy strength and increase in its ductility. Ultra-fine grained structure of alloy was thermal stable up to 250 °C. At 300 °C, the subgrains and/or grains grew and alloy strength after annealing was significantly decreased to the level of as-cast and heat treated alloy state.

ÚVOD

Zlievarenské zliatiny typu AlSiMgCu sa využívajú najmä v automobilovom priemysle z dôvodu ich nízkej mernej hmotnosti, výborných zlievarenských vlastností a vysokej pevnosti pri zvýšených teplotách [1]. Znížená plasticita týchto zliatin vyplývajúca z heterogenity liacej štruktúry a prítomnosti nečistôt obmedzuje ich širšie použitie. Jednou z vhodných operácií pre súčasné zvýšenie jej plasticity a pevnosti je optimálne tepelné spracovanie v kombinácii s intenzívnou plastickou deformáciou (IPD) [2]. Tepelné spracovanie vytvrditeľných zliatin tohto typu do prestarnutého stavu zabezpečí zvýšenie ich plasticity, ktoré je dostatočné pre ich pretvárnenie technikami IPD [3]. Najpoužívanejšou IPD technikou pre spracovanie zliatin hliníka je technika ECAP (Equal Channel Angular Pressing), ktorou je možné pevnosť zliatin výrazne zvýšiť. Spočíva v pretláčaní materiálov lomeným kanálom rovnakého prierezu, pri ktorom plastickou deformáciou uskutočňovanou jednoduchým šmykom v mieste ohybu kanála dochádza k formovaniu ultra-jemnozrnnej štruktúry a homogenizácii štruktúry pretláčaných zliatin [4]. Používanie takto spracovaných zliatin hliníka v praxi je však značne limitované ich teplotnou stabilitou. Po prekročení kritickej teploty dochádza k značnému zníženiu pevnosti zliatin z dôvodu rekryštalizácie deformovanej štruktúry a hrubnutia častíc precipitátov [5].

MATERIÁL A METODIKA EXPERIMENTOV

Experimentálnym materiálom bola modifikovaná a očkovaná podeutektická zlievarenská zliatina AlSi7MgCu0,5, ktorej chemické zloženie je uvedené v tab. 1. Vzorky zliatiny v liatom stave (LS) boli pred aplikáciou techniky ECAP tepelne spracované (TS). Pre-ECAPové tepelné spracovanie pozostávalo z rozpúšťacieho žíhania pri 550 °C počas 4 hodín, následného kalenia do vody a umelého starnutia pri 300 °C počas 5 hodín. Technika ECAP bola realizovaná pri izbovej teplote procesným spôsobom A (bez rotácie vzorky medzi ECAP prechodmi). Vzorky kruhového prierezu (d_0 = 10 mm, l_0 = 100 mm) boli 4 krát pretlačené kanálom ECAP-zápustky lomeným pod uhlom Φ = 90°. Po aplikácii techniky ECAP boli vzorky žíhané v rozmedzí teplôt 100 až 300 °C počas 2 hodín a následne ochladené na vzduchu.

Tab. 1 Chemické zloženie zliatiny AlSi7MgCu0,5 [hm. %]

Si	Mg	Cu	Fe	Mn	Zn	Sr	Ti	Al
6,49	0,38	0,45	0,11	0,08	0,01	0,03	0,11	bal.

Mikroštruktúra predmetnej zliatiny bola dokumentovaná svetelným mikroskopom (SM) na metalografických výbrusoch po leptaní v 0,5 % roztoku HF v destilovanej vode. Mechanické vlastnosti predmetnej zliatiny boli stanovené skúškou ťahom na krátkych vzorkách (d_0 = 5 mm, l_0 = 10 mm) pri rýchlosti deformácie $2{,}5.10^{-4}$ s^{-1}. Hodnotenými charakteristikami boli technická medza klzu ($R_{p0,2}$), medza pevnosti (R_m), ťažnosť (A) a kontrakcia (Z).

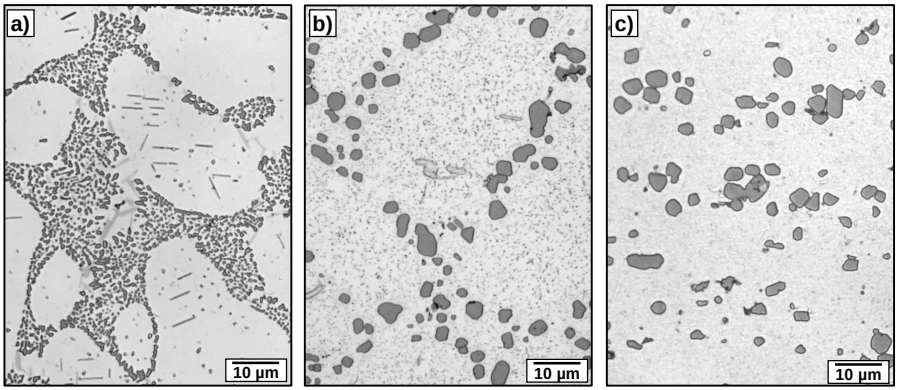
ZÍSKANÉ VÝSLEDKY EXPERIMENTOV A ICH DISKUSIA

Zliatina AlSi7MgCu0,5 sa v liatom stave vyznačovala heterogénnou štruktúrou, tvorenou dendritmi tuhého roztoku α, eutektikom vo forme (α + Si) a časticami intermetalických fáz, ako ilustruje obr. 1a [6].

Počas rozpúšťacieho žíhania liateho stavu zliatiny pri teplote 550 °C počas 4 hodín došlo k výraznej sferoidizácii a hrubnutiu eutektických častíc Si (obr. 1b), čiastočnému rozpusteniu častíc intermetalickej fázy nepravidelného tvaru a k modifikácii tvaru častíc fázy ihlicovitej morfológie. Počas umelého starnutia pri teplote 300 °C počas 5 hodín aplikovaného po zakalení predmetnej zliatiny z teploty rozpúšťacieho žíhania nastala rovnomerná precipitácia nekoherentných častíc tyčinkovitého a globulárneho tvaru z tuhého roztoku. Ide pravdepodobne o častice fázy β(Mg_2Si), fázy Q-$Al_5Mg_8Si_6Cu_2$ a častice Si [3].

IPD takto tepelne spracovanej zliatiny AlSi7MgCu0,5 realizovaná technikou ECAP pri izbovej teplote viedla k homogenizácii mikroštruktúry prostredníctvom fragmentácie a redistribúcie eutektických častíc Si v tuhom roztoku (obr. 1c). Pravdepodobne došlo k tvorbe ultra-jemnozrnnej štruktúry analyzovanej zliatiny (s veľkosťou predĺžených zŕn, resp. subzŕn pod 1 μm s vysokou hustotou dislokácií), rovnako ako v prípade zliatiny rovnakého chemického zloženia bez prítomnosti Cu [2].

Post-ECAPové žíhanie nespôsobilo výrazné zmeny vo veľkosti a morfológii mikroštruktúrnych zložiek ECAPovaného stavu predmetnej zliatiny. Je možné predpokladať, že rovnako ako v prípade zliatiny s rovnakým chemickým zložením bez obsahu Cu [5] došlo do teploty 250 °C k uzdraveniu deformovanej štruktúry a čiastočnej rekryštalizácii bez výrazného hrubnutia zŕn, resp. subzŕn tuhého roztoku a pri teplote 300 °C mohlo dôjsť k výraznému hrubnutiu zŕn a ich zmene na rovnoosé a poklesu hustoty dislokácií v nich ako dôsledok statickej rekryštalizácie.

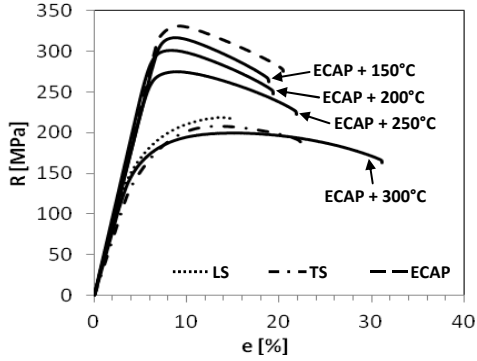


Obr. 1 Mikroštruktúra zliatiny AlSi7MgCu0,5 v liatom stave (a), po aplikácii pre-ECAPového tepelného spracovania (b) a po ECAPe (c) – SM

Mikroštruktúrne zmeny výrazne ovplyvnili mechanické vlastnosti zliatiny AlSi7MgCu0,5 (tab. 2, obr. 2). Aplikácia pre-ECAPového žíhania zabezpečila výrazný nárast plasticity predmetnej zliatiny v porovnaní s jej liatym stavom, ktorá bola nevyhnutná z dôvodu aplikácie nasledovnej intenzívnej plastickej deformácie pri izbovej teplote. Došlo k nárastu hodnoty ťažnosti o ~70 % a hodnoty kontrakcie o ~95 % pri zachovaní takmer rovnakých hodnôt technickej medze klzu a medze pevnosti zliatiny.

Tab. 2 Základné mechanické vlastnosti zliatiny AlSi7MgCu0,5

Stav zliatiny	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A [%]	Z [%]
LS	127	219	10,1	14,6
TS	136	208	17,1	28,2
ECAPovaný	319	332	14,5	21,5
ECAP + 100°C/2h	328	340	13,4	24,0
ECAP + 150°C/2h	304	317	13,1	20,4
ECAP + 200°C/2h	282	302	14,3	25,0
ECAP + 250°C/2h	255	275	16,9	27,8
ECAP + 300°C/2h	140	200	27,0	37,6



Obr. 2 Krivky R-e zliatiny AlSi7MgCu0,5

Aplikácia techniky ECAP viedla k výraznému nárastu pevnostných charakteristík a poklesu plasticity zliatiny predovšetkým z dôvodu tvorby ultra-jemnozrnnej štruktúry tuhého roztoku a deformačného spevnenia matrice. V porovnaní s tepelne spracovaným stavom zliatiny došlo k nárastu hodnoty $R_{p0,2}$ o ~135 % a hodnoty R_m o ~60 %. V rozsahu teplôt post-ECAPového žíhania do teploty 200 °C nedošlo k výrazným zmenám tvaru kriviek R-e, avšak došlo k postupnému miernemu poklesu pevnostných charakteristík pravdepodobne z dôvodu uzdravenia deformovanej štruktúry a priebehu odpevňovacích procesov a k miernemu nárastu charakteristík

plasticity analyzovanej zliatiny v porovnaní s jej stavom po ECAPe. Žíhanie pri teplote 250 °C spôsobilo zvýšenie hodnoty plasticity (A a Z) predmetnej zliatiny na úroveň jej tepelne spracovaného stavu a pokles pevnostných charakteristík pravdepodobne z dôvodu uzdravenia a čiastočnej rekryštalizácie tuhého roztoku zliatiny. Teplotnú stabilitu ultra-jemnozrnnej štruktúry zliatina stratila pri post-ECAPovom žíhaní pri teplote 300 °C, kedy došlo k výraznému poklesu medze klzu a medze pevnosti na nižšiu úroveň ako v prípade liateho a tepelne spracovaného stavu zliatiny pred ECAPom a k výraznému nárastu ťažnosti a kontrakcie pravdepodobne ako dôsledok rekryštalizácie tuhého roztoku. Tieto výsledky je možné porovnať s výsledkami práce [5], kde rovnaká zliatina bez obsahu Cu vykazovala veľmi podobné správanie.

ZÁVER

Aplikácia pre-ECAPového žíhania zabezpečila výrazný nárast hodnoty ťažnosti a kontrakcie zliatiny AlSi7MgCu0,5 v porovnaní s jej liatym stavom z dôvodu zmeny morfológie eutektických častíc Si a intermetalických fáz počas rozpúšťacieho žíhania a získania prestarnutého stavu zliatiny umelým starnutím.

Z dôvodu homogenizácie heterogénnej mikroštruktúry a tvorby ultra-jemnozrnnej štruktúry predmetnej zliatiny dosiahnutej procesom ECAP došlo k výraznému nárastu jej pevnosti v porovnaní s liatym a tepelne spracovaným stavom pri zachovaní vyššej plasticity v porovnaní s jej liatym stavom.

Aplikáciou post-ECAPového žíhania v rozsahu teplôt od 100 do 200 °C došlo k postupnému poklesu hodnôt $R_{p0,2}$ a R_m z dôvodu uzdravenia deformovanej štruktúry a k nárastu hodnôt A a Z analyzovanej zliatiny v porovnaní s jej ECAPovaným stavom. Žíhaním pri teplote 250 °C došlo k zvýšeniu hodnoty plasticity predmetnej zliatiny na úroveň jej tepelne spracovaného stavu a poklesu pevnostných charakteristík z dôvodu uzdravenia a čiastočnej rekryštalizácie tuhého roztoku zliatiny. Ultra-jemnozrnná štruktúra zliatiny AlSi7MgCu0,5 bola teplotne stabilná do teploty 250 °C, pretože pri teplote post-ECAPového žíhania pri 300 °C už došlo k výraznému poklesu technickej medze klzu a medze pevnosti na nižšiu úroveň ako v jej liatom a pre-ECAPovo tepelne spracovanom stave.

LITERATÚRA

[1] COLÁS, R., VELASCO, E., VALTIERRA, S.: Castings. Edited by G. E. Totten, D. C. MacKenzie. In *Handbook of Aluminum: Physical Metallurgy and Processes*. Boca Raton, 2003, vol. 1, p. 591-641

[2] MATVIJA, M., FUJDA, M., MILKOVIČ, O., KVAČKAJ, T., VOJTKO, M., ZUBKO, P., KOČIŠKO, R. *Acta Metallurgica Slovaca*. 2012, vol. 18, no. 1, p. 4-12

[3] SJÖLANDER, E., SEIFEDDINE, S.: *Journal of Materials Processing Technology*. 2010, vol. 210, p. 1249-1259

[4] SEGAL, V. M., REZNIKOV, V. I., DROBYSHEVSKIY, A. E., KOPYLOV, V. I.: *Russian Metallurgy*. 1981, vol. 1, no. 1, p. 99-105

[5] MATVIJA, M., FUJDA, M., KVAČKAJ, T.: *Metalurgia Junior 2011*. Košice, HF TU v Košiciach, 2011, p. 49-52

[6] FARKOOSH, A. R., JAVIDANI, M., HOSEINI, M., LAROUCHE, D., PEKGULERYUZ, M.: *Journal of Alloys and Compounds*. 2013, vol. 551, p. 596-606

ŠTATISTICKÁ ANALÝZA RASTU CÍNOVÝCH WHISKEROV

STATISTICAL ANALYSIS OF TIN WHISKERS GROWTH

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

ABSTRACT
In the present work was evaluated statistical analysis of spontaneous growth of Sn whiskers on Al-Sn-Cu alloy. The growth was initiated on the sample with significant deformation, which intensity has influence on the length of the incubation period of tin whiskers growth. The formation of whiskers was during the first hours after the creation of fresh surfaces analyzed alloys. Whiskers had after four years of growth the length up to 5 mm. The initiation of new whiskers occurred a long time after four years of growth even after repeated removal of whiskers of surface alloy. Tin extrusions were smaller and thicker. This deformed alloy is suitable for the cultivation of Sn-whiskers.

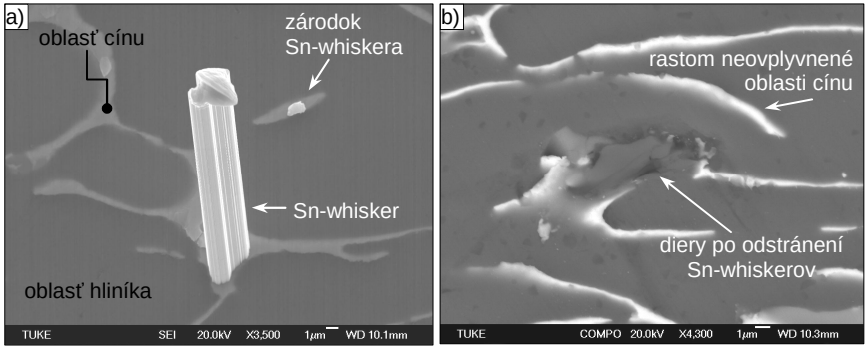
ÚVOD

Cínové whiskery sú bezporuchové monokryštály, ktoré majú tvar tenkých vlákien, spontánne vyrastajúcich z povrchu cínu pri pôsobení tlakových napätí. Vo svete je intenzívne sledovaný rast Sn-whiskerov na bezolovnatých spájkach a cínových povlakoch, teda na zliatinách na báze Sn-Cu, kde ich výskyt spôsoboval značné problémy [1], a preto bol a je považovaný za jav negatívny, kde hlavným cieľom je ho eliminovať. Na druhej strane perspektívne využitie Sn-whiskerov nás inšpirovalo zámerne pestovať tieto nano až mikrodrôty týmto nenáročným spôsobom pre už používané, prípadne nové aplikácie. Našim experimentálnym materiálom je ložisková zliatina na báze Al-Sn, na ktorej po nevyhnutnej aplikácii vonkajších tlakových deformácií dochádza k intenzívnemu samovoľnému vytláčaniu whiskerov z jednotlivých zŕn cínu. Dôvodom je relaxácia napätí akumulovaných v okolitých deformovaných oblastiach hliníka. Na obr.1a) je zobrazená mikroštruktúra deformovanej materskej zliatiny, kde z oblasti cínu vyrastá Sn-whisker.

MATERIÁL A METODIKA EXPERIMENTOV

Experimentálnym materiálom bola zliatina Al-Sn-Cu (chemické zloženie: 84 hmot.% Al, 13 hmot.% Sn, 1 hmot.% Cu) v stave valcovanom (80%-nou deformáciou), z ktorej bolo odobratých 7 rovnakých vzoriek. Tie boli následne metalograficky brúsené a leštené na strane kolmej na smer valcovania, čím sa vytvoril čerstvý povrch a zároveň sa dosiahla aplikácia tlakových deformácií potrebných na rast nanodrôtov. Priečny rozmer pretiahnutých zŕn cínu, z ktorých následne dochádzalo k rastu whiskerov, bol v intervale od 4,2-0,4 μm. Whiskre rastúce po dobu 1 hodiny, 1 dňa, 7, 14, 42, 91 dní a 45 mesiacov pri izbovej teplote a vlhkosti boli extrahované zo vzoriek nalepením na uhlíkovú pásku. Následne boli tieto pásky pozorované a fotografované pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu Jeol 7000F. Snímky boli ďalej štatisticky vyhodnotené. Podiel whiskerov a možných zárodkov whiskerov, teda vytlačení cínu nalepených na uhlíkovej pás-

ke, bol hodnotený ako plošný podiel cínu. Hodnotené bolo tiež množstvo vytlačených zárodkov. Skúmaný bol aj opätovný rast whiskerov na prvej vzorke, z ktorej boli whiskre odstránené po 1 hodine a na poslednej vzorke po 45 mesiacoch voľného rastu. Štatisticky sa tu vyhodnocoval podiel vytlačeného cínu po 1 až 5-násobnom odstránení whiskerov nalepením na uhlíkové pásky v určitých časových odstupoch. V prípade prvej vzorky išlo o odstránenie whiskerov po jednej hodine, následne po jednom dni, jednom, dvoch, šiestich a trinástich týždňoch. Pri poslednej vzorke sa časové intervaly nemenili, ale k prvému odstráneniu cínových nanodrôtov došlo až po 45 mesiacoch voľného rastu. Pozorovaný bol aj povrch vzorky, najmä časti cínu, kde whiskre rástli, obr. 1b).



Obr. 1a) Sn-whisker rastúci na povrchu zliatiny Al-Sn-Cu, b) Prázdne diery na povrchu vzorky po viacnásobnom odstránení cínových whiskerov

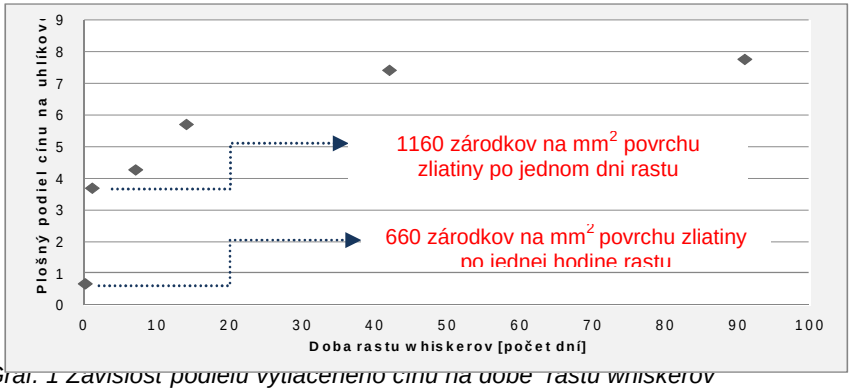
ZÍSKANÉ VÝSLEDKY A DISKUSIA

K vytláčaniu zárodkov cínových whiskerov dochádzalo na valcovanom stave materskej zliatiny Al-Sn-Cu hneď po aplikácii tlakových deformácií. Plošný podiel cínu (whiskerov) sa s dobou ich rastu zvyšoval. Na začiatku bola iniciácia veľmi výrazná. Po jednej hodine sa na povrchu vzorky nachádzalo 660 zárodkov na 1 mm^2 povrchu vzorky. Maximálna dĺžka whiskerov bola 40 μm. V priebehu jedného dňa došlo k vytlačeniu 1160 whiskerov resp. potenciálnych zárodkov whiskerov s dĺžkou maximálne 300 μm. Plošný podiel cínu na uhlíkovej páske s časom narastal z 0,67 % po jednej hodine na 7,78 % po 3 mesiacoch rastu. Snímky uhlíkových pások, na ktorých sú stiahnuté whiskre zo vzoriek, kde rástli po dobu 1 hodiny a 45 mesiacov, sú na obr.2. Štatisticky vyhodnotené podiely vytlačeného cínu za určitý čas sú v tab.1. Závislosť podielu vytlačeného cínu ako množstva whiskerov a možných zárodkov whiskerov na dobe ich rastu po odkrytí čerstvého povrchu a aplikácii tlakových napätí, je znázornená na grafe 1. Z daného grafu zároveň vyplýva, že nárast podielu cínu s časom rastu whiskerov klesal. Dochádzalo k ich predlžovaniu a k iniciácii menšieho počtu zárodkov. Po 45 mesiacoch sa na vzorke nachádza množstvo dlhých whiskerov, ale aj časť zárodkov. Pri odbere jednotlivých whiskerov bola ich maximálna dĺžka do 5 mm, pričom platilo, že tenšie whiskre boli dlhšie, ako hrubé whiskre, pretože objem cínu, ktorý je poskytnutý

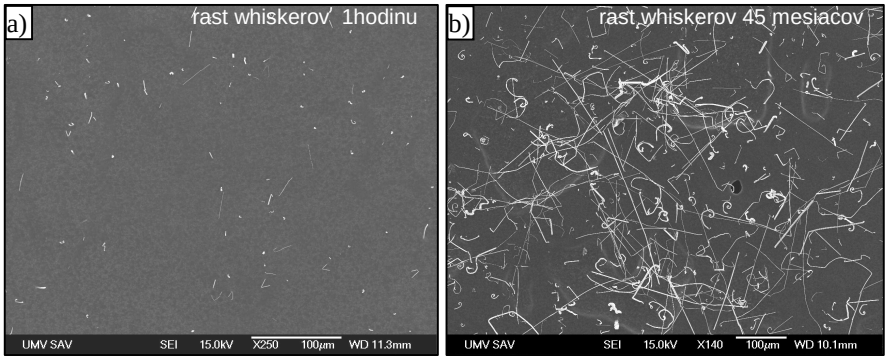
z príslušnej podpovrchovej oblasti cínu materskej zliatiny na stavbu whiskera, by bol rovnaký.

Tab. 1 Množstvo whiskerov rastúcich na zliatine Al-Sn-Cu zliatiny

Doba rastu whiskerov	1hodina	1 deň	7 dní	42 dní	91 dní	45 mesiacov
Plošný podiel cínu na uhlíkovej páske (%)	0,67	3,7	4,28	5,72	7,78	6,98
Počet možných zárodkov whiskerov na mm^2	660	1160	-	-	-	-



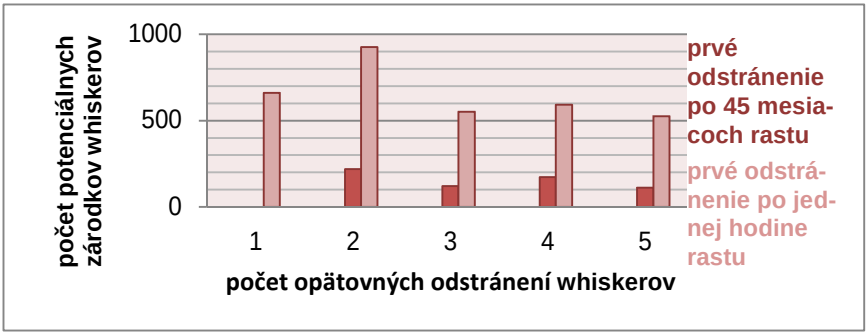
Graf. 1 Závislosť podielu vytlačeného cínu na dobe rastu whiskerov



Obr. 2 Uhlíkové pásky s nalepenými whiskerami rastúce na povrchu zliatiny Al-Sn-Cu a)1 hodinu b)45 mesiacov

K vytláčaniu zárodkov dochádzalo aj po opätovnom odbere, dokonca aj po dlhšom čase (13 týždňov). Ak dôjde k ich odstráneniu v prvých hodinách po aplikácii napätí, dochádza naďalej k výraznej iniciácii a rastu nových zárodkov. Aj keď sa na

vzorke po poslednom odbere nachádzalo už pomerne malé množstvo vytlačení cínu, na jej povrchu bolo ešte množstvo neovplyvnených oblastí, kde nedošlo k rastu. V lit. [1] Li, C.F. et al. popisujú intenzívny rast Sn-whiskerov na spájkach legovaných prvkami vzácnych zemín. Pri ich výskume boli pozorované whiskre maximálnych dĺžok len do 500 µm, pričom inkubačné doby ich rastu boli v rozsahu 5-7 dní. T. Fang et al. [2] dokázali hustota výskytu whiskerov na systéme Sn-Cu do 142-145 kusov na mm^2 povrchu. Ich výsledky sú v porovnaní s našimi experimentálnymi výsledkami výrazne nižšie.



Graf. 2 Porovnanie množstva whiskerov a ich zárodkov po 2 až 5-násobnom odstránení, pri prvom odbere po jednej hodine a po 45 mesiacoch voľného rastu

ZÁVER

V predloženej práci sme dokázali, že experimentálna zliatina Al-Sn-Cu po značnej deformácii valcovaním s 80%-ným úberom je vhodná na zámerné pestovanie Sn-whiskerov. Ich priemery boli v širokom intervale od 100 nm až do niekoľkých µm. Whiskre po 45 mesiacoch voľného rastu dosahovali dĺžky až do 5 mm. K iniciácii whiskerov dochádzalo dlhodobo aj po 4 rokoch voľného rastu, dokonca aj po viacnásobnom odstránení whiskerov z povrchu vzorky, no maximálny počet zárodkov bol vytlačený už v priebehu prvej hodiny - až 660 zárodkov na 1 mm^2 čerstvého povrchu zliatiny. Po jednom dni to bolo 1160 zárodkov na 1 mm^2. Rast whiskerov je konečný, ale po odstránení dlhodobo rastúcich mikrodrôtov, nanodrôtov a zárodkov sa na povrchu zliatiny nachádzali ešte vždy celistvé oblasti cínu, teda nedošlo k úplnému vyčerpaniu cínu z povrchu zliatiny.

LITERATÚRA

[1] LI, C.F., LIU, Z.Q.: Microstructure and growth mechanism of tin whiskers on RESn3 compounds. In Acta Materialia 61, 2013, s. 589–601

[2] FANG,T., OSTERMAN, M., PECHT, M.: Statistical analysis of tin whisker growth. In Microelectronics Reliability 46, 2006, s. 846–849

NÁVRH ŠTRUKTÚRY A JEDNOTNÉHO OZNAČENIA KPI PRE MERANIE VÝKONNOSTI PROCESOV

PROPOSAL FOR A SINGLE STRUCTURE FOR SIGNS KPI PROCESS PERFORMANCE MEASUREMENT

Jana Namešanská, Hana Pačaiová
Katedra integrovaného manažérstva HF/Katedra bezpečnosti a kvality produkcie SjF

ABSTRACT
In many developed countries, the use of key indicators in organizations, regardless of nature and size, performance management across the organization through the various processes of self-evident. In terms of industry the less economically developed countries, the performance indicators are only beginning to implement the organization. Many organizations recognize the need to implement them in their daily management. Since these indicators are based on facts, is an excellent tool for management decision-making, on the basis of the course is to follow their development in the case of non-objective to determine remedies. However, the area of key performance indicators and little explored yet been defined the general structure and the minimum list of indicators in different areas.

ÚVOD
Napriek viacerým odborným príspevkom v tejto oblasti, publikáciám a vedeckým prácam, je stále oblasť KPIs málo preskúmaná. Existuje viacero postupov ako vyvíjať ukazovatele, ako ich implementovať v praxi a ako ich používať. Napriek tomu zatiaľ nebola definovaná všeobecná štruktúra KPIs, čiže nejaký minimálny zoznam konkrétnych ukazovateľov v jednotlivých oblastiach, ktoré by bolo dobré, aby organizácie mali implementované. Neboli ani jasne definované oblasti, do ktorých by bolo možné KPIs zaradiť, resp. priradiť. Danej problematike sa venuje tento článok, ktorý popisuje aj analýzu KPIs, ktorá bola vykonaná v priemyselných organizáciách. Tento príspevok poskytuje aj návod na implementovanie štruktúry KPIs v priemyselných organizáciách.

MERANIE VÝKONNOSTI
Ž Organizácie by mali pravidelne merať a monitorovať svoje procesy, z dôvodu sledovania svojej výkonnosti. Ak však má organizácia certifikovaný systém manažérstva kvality podľa ISO 9001, tak musí merať procesy aj na základe záväzku, ktorý vyplýva z tejto certifikácie. Jedna z požiadaviek ISO 9001 totiž je aj meranie procesov, konkrétne v článku 8.2.3 tejto normy:
8 Meranie, analýza a zlepšovanie
8.2 Monitorovanie a meranie
8.2.3 Monitorovanie a meranie procesov „Organizácia musí aplikovať vhodné metódy monitorovania a podľa okolností aj merania procesov systému manažérstva kvality. Tieto metódy musia preukazovať schopnosť procesov dosahovať plá-

nované výsledky. Ak nie sú naplánované výsledky dosiahnuté, musí byť vykonaná vhodná náprava a prevedené nápravné opatrenia " [4].
Meranie výkonnosti procesov vyžaduje ako jednu z požiadaviek norma ISO 9001, avšak súbor noriem ISO radu 9000 pojem výkonnosť nedefinuje. Výkonnosť výstižne definuje Model excelentnosti EFQM „je to miera dosahovaných výsledkov jednotlivcami, skupinami, organizáciami i procesmi" [1].
Najnovšie vydanie normy ISO 9004 z roku 2009 poskytuje širší pohľad na manažérstvo kvality a už priamo poukazuje na výkonnosť procesov a organizácie a na potrebu jej merania. Tejto problematike venuje kapitola 8:

8Monitorovanie, meranie, analýza a preskúmavanie
8.3 Meranie
8.3.1 Všeobecne
„Vrcholový manažment musí posúdiť pokrok v dosahovaní plánovaných výsledkov v porovnaní so zámermi, víziou, politikou, stratégiou a cieľmi a to na všetkých úrovniach a vo všetkých príslušných procesoch a funkciách v organizácii. Na monitorovanie tohto pokroku, zhromažďovanie a poskytovanie informácií potrebných na zhodnotenie výkonnosti a efektívne prijímanie rozhodnutí treba využiť proces merania a analýzy" [2].

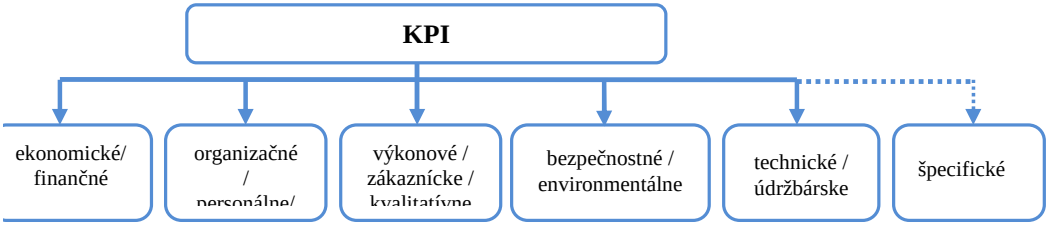
KĽÚČOVÉ UKAZOVATELE VÝKONNOSTI
Norma ISO 15 341 Údržba. Kľúčové ukazovatele výkonnosti priniesla ako jedna z prvých pojem KPIs a súčasne štruktúru týchto ukazovateľov použiteľnú v akejkoľvek organizácií v oblasti údržby. A definuje ich takto: KPI (Key Performance Indicator) „je meraná charakteristika (alebo súbor charakteristík) javu, ktorá podľa daného vzorca hodnotí vývoj (ukazovatele súvisia s cieľmi!)" [3]. Ide o ukazovatele, ktorý kvantifikuje výkonnosť konkrétneho procesu s ohľadom na tvorbu výstupov a pridanej hodnoty.
Prvá zmienka o KPIs v oblasti manažérstva kvality je v norme ISO 9004:2009 (článok 8.3.2) a sú definované takto: „Faktory, ktoré sú riadené organizáciou a ktoré sú zásadné pre jej udržateľný úspech, by mali byť predmetom merania výkonnosti a mali by byť identifikované ako kľúčové ukazovatele výkonnosti (KUV)" [2].
Napriek skratke KUV využívanej v slovenskej verzii ISO 9004, naďalej v článku bude využívaná anglická skratka KPIs, ktorá je bežné zaužívaná aj v praxi.
KPIs by mali byť kvantifikovateľné a mali by organizácii umožňovať stanovovanie merateľných cieľov, identifikovať, monitorovať a predvídať trendy a v nutných prípadoch poskytovať nápravné a preventívne opatrenia a opatrenia k zlepšovaniu. Vrcholové vedenie by malo zvoliť KPIs ako základ pre strategické a taktické rozhodnutia. KPIs by mali byť postupne vhodným spôsobom rozpracované ako ukazovatele výkonnosti pre relevantné funkcie a úrovne organizácie v závislosti od štruktúry procesov, aby tak podporovali sledovanie úrovne dosahovania cieľov na vrcholovej úrovni.
Kľúčové ukazovatele výkonnosti by mali odpovedať povahe a veľkosti organizácie a jej produktom, procesom a činnostiam. Je potrebné, aby boli konzistentné s cieľmi organizácie, ktoré by ďalej mali byť konzistentné s jej stratégiou, politikou. Pri výberu KPIs by mali byť vzaté do úvahy špecifické informácie vzťahujúce sa k rizikám a príležitostiam. Pri výbere KPIs by mala organizácia zaistiť, že budú poskytovať informácie, ktoré sú merateľné, presné a spoľahlivé a využiteľné pri implementácii nápravných opatrení v prípade, že výkonnosť nie je v zhode s cieľmi.

Ďalej by mali poskytovať informácie využiteľné pri zlepšovaní činností a efektívnosti procesov.

ANALÝZA A NÁVRH ŠTRUKTÚRY KPIs

V nasledujúcej analýze som porovnávala aktuálne používané KPIs v rôznych výrobných organizáciách v priemysle.
Priemyselné organizácie:
- výrobca hliníka,
- výrobca ocele,
- výrobca chladiarenských zariadení,
- výrobca bielej techniky,
- výrobca automobilových súčiastok,
- jadrová elektráreň,
- vodná elektráreň,
- prepravca plynu.

Posledné tri organizácie síce nemajú priamo charakter klasickej výrobnej priemyselnej organizácie, konkrétne vyrábajú elektrickú energiu, alebo majú rozsiahlu sieť plynovodu, sú však priemyselného charakteru.



Obr. 1 Rozdelenie KPI

Vo všeobecnosti, podľa vykonanej analýzy v priemysle [5] je možné KPIs rozdeliť do piatich základných skupín (viď. Obr. 1).

Zo zozbieraných údajov z organizácií bolo možné KPIs rozdeliť do týchto základných oblastí. Niektoré organizácie priradzujú KPIs k systémom riadenia, napr. Systém manažérstva kvality, Systém manažérstva BOZP a pod., iné zasa priradzujú KPIs k procesom, alebo k článkom normy, napr. ISO 9001, OHSAS 18001 a pod. Z dôvodu týchto rozdielov, som navrhla priradzovať KPIs k oblastiam v organizácií. Spomínané oblasti pokrývajú celú organizáciu, priemyselného charakteru. V každej z týchto oblastí boli priradené základné KPIs, ktoré by mala mať implementované každá organizácia.

Popis jednotlivých oblastí:
Ekonomické „E“ KPIs:
- náklady na vyrobenú jednotku produkcie,
- celkové náklady na jedného zamestnanca,
- hotové výrobky – hodnota skladu,
- materiál – hodnota skladu,

- celkové náklady na údržbu,
- zisk organizácie.

Organizačné „O“ KPIs:
- OTIF – On Time In Full,
- priemerné náklady na školenia na jedného zamestnanca,
- produktivita zamestnanca,
- priemerný počet hodín školenia na jedného zamestnanca,
- počet reklamácií.

Výkonové/zákaznícke „V“ KPIs:
- prieskum spokojnosti zákazníka,
- PPM chybných kusov u zákazníka,
- % scrap – nepodarky,
- celková produktivita,
- výrobný čas (čistý),
- čas výroby jednotky produkcie,
- % plnenia plánu.

Bezpečnostné/environmentálne „B“ KPIs:
- počet úrazov za sledované obdobie,
- index úrazovosti,
- spotreba elektrickej energie,
- spotreba vody,
- množstvo nebezpečného odpadu na jednotku produkcie.

Technické „T“ KPIs:
- odstávky,
- MTTR,
- MTBF,
- OEE,
- % korektívnych zásahov.

Špecifické „Š“ - ukazovatele špecifické pre danú organizáciu, ktoré sa rozhodne zaradiť do danej štruktúry.

CHARAKTERISTIKY KAŽDÉHO UKAZOVATEĽA

Táto štruktúra obsahuje odporúčaný základný počet ukazovateľov, ktoré by organizácie mali mať implementované a podľa nich hodnotiť svoju výkonnosť v danej oblasti. Ku každému ukazovateľu je uvedená stručná charakteristika ukazovateľa, význam jednotlivých položiek, z ktorých sa ukazovateľ skladá:
- legenda,
- jednotka v akej by sa KPI mal merať,
- zodpovednosť za výsledky daného ukazovateľa,
-frekvencia s akou sa majú vyhodnocovať výsledky,
- trend, ktorý môže byť znázornený takto:

t. z., ak má daná hodnota (jednotka) stúpajúci charakter, je to z pohľadu výkonnosti pre organizáciu priaznivejšie („čím vyššia hodnota, tým lepšie“).

t. z., ak má daná hodnota (jednotka) klesajúci charakter, je to z pohľadu výkonnosti pre organizáciu negatívne („čím nižšia hodnota, tým lepšie“).
Ak trend nie je možné zovšeobecniť pre všetky organizácie, je označený symbolom „-“.
- cieľ, čiže priradenie cieľa ku každému KPI. Iba porovnaním aktuálne dosiahnutej hodnoty k stanovenému cieľu vedia organizácie určiť zlepšenie alebo zhoršenie, t.z. posúdiť výkonnosť procesov, resp. celkovú výkonnosť organizácie.
- prepojenie na iné ukazovatele z rovnakej, prípadne inej úrovne,
- miesto a forma zapisovania, teda určiť či výsledky z daného ukazovateľa sa budú evidovať elektronicky, alebo ručne a určiť aj miesto ich zapisovania – konkrétny súbor v PC, prípadne inú formu.

Navrhované označenie KPI

Skratka oblasti KPI: E, V, O, B, T, Š	Úroveň riadenia: I, II, III	Poradové číslo KPI v danej oblasti: (1, 2, ...)	Frekvencia merania: D – denná T – týždenná M - mesačná

Príklad uvedeného ukazovateľa sa číta nasledovne:

Je to kľúčový ukazovateľ „ekonomický“ (čiže z ekonomickej oblasti), prvej úrovne riadenia z ekonomickej oblasti, s poradovým číslom 3 a mesačnou frekvenciou merania.

ZÁVER

Cieľom zrealizovanej analýzy bolo skoncipovať a navrhnúť globálu štruktúru ukazovateľov merania výkonnosti, ktorá bude použiteľná v priemyselných organizáciách na manažérskej úrovni. Ukazovatele v štruktúre sú rozdelené do šiestich oblastí, ktoré plošne prekrývajú celú organizáciu, t.z., že každý proces, každá činnosť v organizácií „spadá“ pod jednu z uvedených oblastí. Táto štruktúra je návod pre organizácie, ktoré ešte nevyužívajú KPIs na meranie výkonnosti procesov ako nastaviť systém merania. Ale aj pre tie organizácie, ktoré už KPIs využívajú, ale ukazovatele nie sú zatriedené, strácajú v nich prehľad a chcú usporiadať všetky ukazovatele. Spomínaná štruktúra je iba akýsi „odrazový mostík“ pre zavedenie a rozvinutie ďalších KPIs v jednotlivých organizáciách.
Z vyššie uvedených dôvodov sa čoraz častejšie ozývajú odborníci z praxe (z rôznych organizácií) a upozorňujú na nutnosť vytvorenia globálnej štruktúry ukazovateľov merania výkonnosti procesov.

Príspevok bol vypracovaný v rámci projektu APVV - 0337 - 11 Výskum nových a novo vznikajúcich rizík priemyselných technológii v rámci integrovanej bezpečnosti ako predpoklad pre riadenie trvalého rozvoja.

LITERATÚRA

[1] NENADÁL, J.: Měření v systémech managementu jakosti, 2. doplnkvé vydání, Management Press, Praha 2004, 335 s, ISBN 80-7261-110-0.
[2] STN EN ISO 9004:2010 Manažérstvo trvalého úspechu organizácie. Prístup na základe manažérstva kvality, SÚTN Bratislava 2010.
[3] STN EN 15341:2007 Údržba. Kľúčové ukazovatele výkonnosti. SÚTN, Bratislava 2007.
[4] STN EN ISO 9001:2009 Systém manažérstva kvality. Požiadavky. SÚTN Bratislava 2009.
[5] PAČAIOVÁ, H. – NAMEŠANSKÁ,J. – NAGYOVÁ, A. : Advantages and disadvatntages of KPI in Risk Management PRocess, In: 3rd iNTeg-Risk Conference & 20th SRA - Europe Meeting : book of abstracts : Stuttgart, 6-8 June 2011, Stuttgart : Steinbeis-Edition, 2011, ISBN 978-3-941417-65-6

SIMULÁCIA REŽIMOV ŽÍHANIA NA C-Mn DVOJFÁZOVEJ OCELI VALCOVANEJ ZA STUDENA

SIMULATION OF ANNEALING REGIMES OF A C-Mn COLD ROLLED DUAL PHASE STEEL

Martin Šebek[1], Peter Horňak[1], Peter Zimovčák[2]
[1]Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra náuky o materiáloch
[2]U. S. Steel Košice, s. r. o, 044 54 Košice, Slovak republic

ABSTRACT
The aim of present article was to consider the influence of annealing parameters on evolution of microstructure and mechanical properties of dual phase steel. Dual phase steel was annealed according to the three chosen cycles of annealing: into intercritical region (780°C), into austenite region (920°C) and into austenite region (920°C) and subsequent cooling into intercritical region (780°C) with the hold at the temperature of 495°C. Tensile tests of the heat-treated specimens were carried out. The obtained microstructure consists from three phases: ferritic matrix, austenite and martensite.

ÚVOD

V súčasnosti neustále rastie záujem automobilových spoločností v používaní vysokopevných ocelí, kde patria aj dvojfázové (DP) ocele. DP ocele sa vyznačujú dobrou kombináciou pevnostných (nízka medza klzu, vysoká medza pevnosti) a plastických vlastností [1-3].
Dvojfázové ocele valcované za studena sú vyrábané hlavne kontinuálnym žíhaním v interkritickej oblasti. Ovládaním parametrov kontinuálneho žíhania (najmä teploty) je možné riadiť vývoj mikroštruktúry a mechanických vlastností DP ocele [4-6].
Mikroštruktúra DP ocelí je tvorená mäkkou feritickou matricou, disperzných ostrovčekov martenzitu a malým množstvom reziduálneho austenitu. Vplyv všetkých týchto fáz, ich množstvo a rozloženie je predmetom neustáleho výskumu. Pri výrobe DP ocelí vplýva na ich výsledné vlastnosti mnoho faktorov, ako je teplota interkritického žíhania, teplota pozinkovania a rýchlosti ochladzovania počas tepelného spracovania. Zmenou parametrov kontinuálneho žíhania bude dochádzať k zmene objemového podielu jednotlivých fáz tvoriacich mikroštruktúru DP ocele, ako aj veľkosti zŕn feritu [7-9].

MATERIÁL A METODIKA EXPERIMENTOV

Pre experimentálne skúmanie bola použitá laboratórne pripravená dvojfázová oceľ. Na prípravu ocele s chemickým zložením umožňujúcim výrobu dvojfázovej ocele bola použitá indukčná odporová pec s inertnou atmosférou argónu. Ďalej nasledovalo laboratórne valcovanie za tepla a za studena s finálnym úberom 70%. Chemické zloženie experimentálneho materiálu je uvedené v tab. 1.

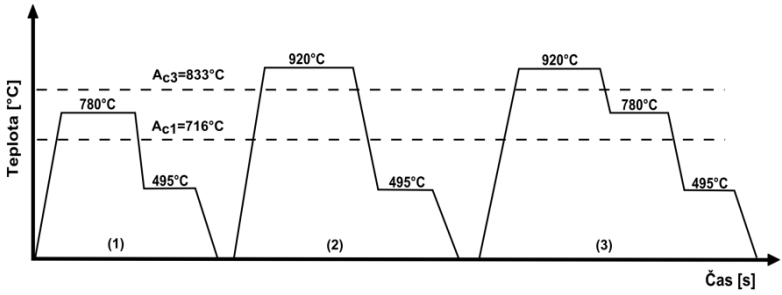
Tab. 13 Chemické zloženie DP ocele

C	Mn	Cr + Mo	P	S	Si	Al_{total}	V
0.14	2.00	1.00	0.080	0.015	0.80	≤ 2.00	0.2

Po laboratórnom valcovaní nasledovala simulácia režimov žíhania na termo-mechanickom zariadení Gleeble. Boli zvolené tri režimy žíhania: s ohrevom do interkritickej oblasti (1), ohrevom do oblasti austenitu (2) a ohrevom do oblasti austenitu s následným ochladením do interkritickej oblasti a s výdržou na teplote 495°C ako to zobrazuje Obr.1. Pre výpočet transformačných teplôt interkritickej oblasti A_{c1} a A_{c3} boli použité nasledujúce rovnice [10]:

$$\mathbf{Ac_1} = 723\text{-}10{,}7Mn\text{-}16{,}9Ni\text{+}29{,}1Si\text{+}16{,}9Cr\text{+}290As\text{+}6{,}8W = \mathbf{716°C}$$

$$\mathbf{Ac_3} = 910\text{-}203C(exp1/2)\text{-}15{,}2Ni\text{+}44{,}7Si\text{+}10{,}4V\text{+}31{,}5Mo\text{+}13{,}1W\text{-}(30Mn\text{+}11Cr\text{+}20Cu\text{-}700P\text{-}400Al\text{-}120As\text{-}400Ti) = \mathbf{833°C}$$



Obr. 1 Schéma simulácie režimov žíhania

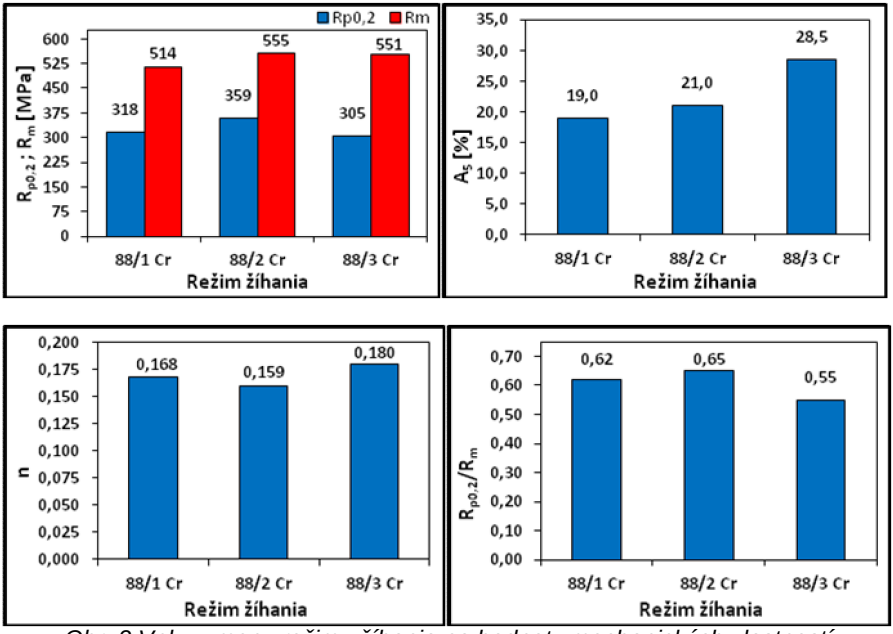
Po simulácií režimov žíhania bola na vzorkách DP ocelí vykonaná skúška ťahom a vynesené grafické závislosti medze klzu „$R_{p0,2}$“ a pevnosti „R_m“, ťažnosti „A_5“, koeficienta deformačného spevnenia „n“ a pomeru medze klzu ku medzi pevnosti „$R_{p0,2}/R_m$“.

Mikroštruktúra DP ocelí bola dokumentovaná na optickom (OM) a rastrovacom elektrónovom mikroskope (REM). Na vyvolanie mikroštruktúry bolo použité farebné kombinované leptanie v Nitale a leptadle Klemm. Pre zvýraznenie hraníc zŕn boli vzorky leptané v 3% Nitale a pre zvýraznenie prítomných fáz v mikroštruktúre bolo použité leptadlo Klemm. Po aplikácií tohto postupu by sa mali jednotlivé fázy mikroštruktúry javiť farebne odlišné: ferit v odtieňoch hnedej alebo modrej, martenzit by mal byť hnedý a austenit by mal byť biely. Pre elektrónovú mikroskopiu boli vzorky leptané iba 3% Nitalom.

VÝSLEDKY EXPERIMENTOV A ICH DISKUSIA

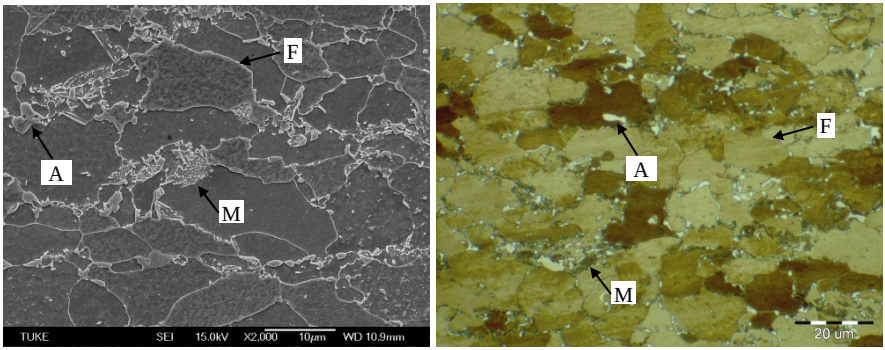
Zo získaných hodnôt mechanických vlastností po statickej skúške ťahom boli vynesené grafické závislosti medze klzu a pevnosti, ťažnosti, koeficienta deformačného koeficienta a pomer medze klzu ku medzi pevnosti. Hodnoty medze klzu a pevnosti vykazujú lokálny extrém pre druhý režim žíhania. Ťažnosť so zmenou režimu žíhania narastala z hodnoty 19% na hodnotu 28,5%. Koeficient deformačného spevne-

nia vykazoval lokálne minimum s maximálnou hodnotou n = 0,180 pre tretí režim žíhania. Pomer medze klzu ku medzi pevnosti dosiahol minimum pre tretí režim žíhania, čo je želaným javom.

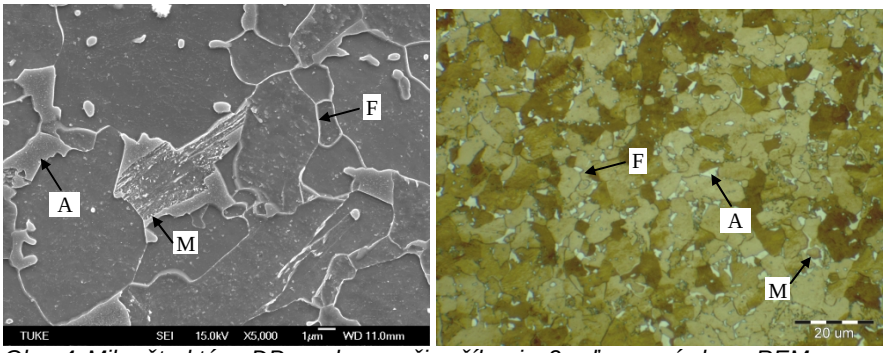


Obr. 2 Vplyv zmeny režimu žíhania na hodnoty mechanických vlastností

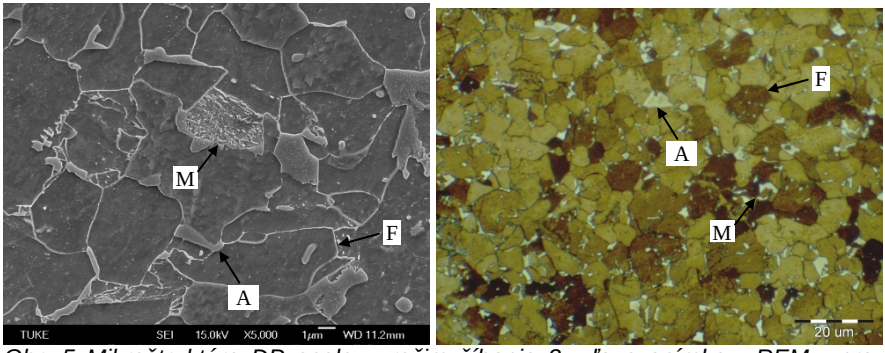
Mikroštruktúra DP ocele pre všetky režimy žíhania pozostáva z feritickej matrice (F), austenitu (A) a martenzitu (M). Pri režimoch žíhania 2 a 3 môžeme pozorovať čiastočne transformované martenzitické zrná okolo ktorých sa nachádza nepremenený austenit. Tento typ martenzitických zŕn v prípade režimu žíhania 1 nebol pozorovaný. V mikroštruktúrach po farebnom leptaní v leptadle Klemm vieme rozlíšiť v prvom prípade režimu žíhania iba dve fázy a to ferit (odtiene hnedej farby) a austenit (biela farba). Pri režimoch žíhania 2 a 3, u ktorých boli pozorované čiastočne transformované martenzitické zrná vieme rozlíšiť prítomnosť všetkých fáz v mikroštruktúre. Z pozorovaní na optickom mikroskope vidíme že veľkosť zrna v prvom prípade režimu žíhania je oproti zvyšným režimom žíhania (2 a 3) väčšia. Je to spôsobené prechodom cez interkritickú oblasť kedy dochádza k prekryštalizácii feritu na austenit a späť.



Obr. 3 Mikroštruktúra DP ocele – režim žíhania 1: vľavo snímka z REM, vpravo snímka z OM



Obr. 4 Mikroštruktúra DP ocele – režim žíhania 2: vľavo snímka z REM, vpravo snímka z OM



Obr. 5 Mikroštruktúra DP ocele – režim žíhania 3: vľavo snímka z REM, vpravo snímka z OM

ZÁVER

Z vykonaných experimentálnych simulácií režimov žíhania a získaných výsledkov skúšky ťahom a metalografickej analýzy možno formulovať nasledujúce závery:

1. Z vykonaných simulácií režimov žíhania sa ako najlepší pre dosiahnutie dobrých pevnostných a plastických vlastností preukázal režim žíhania s označením ako 3. Pre daný režim žíhania boli dosiahnuté optimálne výsledky hodnôt mechanických vlastností a to: vysoká medza pevnosti 551 MPa pri zachovaní nízkej medze klzu 305 MPa s ťažnosťou 28,5%. Taktiež boli získané aj dobré parametre plastických vlastností: hodnota koeficientu deformačného spevnenia n = 0,180 a pomer medze klzu ku medzi pevnosti $R_{p0,2}/R_m$ = 0,55, čo je želaným trendom.
2. Mikroštruktúra všetkých študovaných stavov DP ocelí je tvorená feritickou matricou, austenitom a martenzitom.

LITERATÚRA

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

POUŽITIE KALCINOVANÉHO MAGNEZITU NA ODSTRAŇOVANIE ŤAŽKÝCH KOVOV ZO ZMIEŠANÝCH VODNÝCH ROZTOKOV

USE OF CALCINED MAGNESITE TO REMOVE HEAVY METALS FROM MIXED AQUEOUS SOLUTIONS

Katarína Štefušová, Pavel Raschman
Katedra keramiky, Hutnícka fakulta, TU Košice, Letná 9, 042 00 Košice

ABSTRACT
In this study, calcined magnesite was experimentally tested as potential reactive material for removal of Cu^{2+}, Ni^{2+} and Zn^{2+} from mixed-electrolyte water solutions. Each solution was shaken with the media at given time intervals, filtered and analyzed. Results indicated that calcined magnesite was found to be principally suitable for this purpose.

ÚVOD
Voda je najrozšírenejšou látkou na zemi, je podstatnou zložkou biosféry, má prvoradý význam pri zabezpečovaní výživy ľudstva, je základnou zložkou biomasy, hlavným prostriedkom pre transport živín, pre ich prijímanie a vylučovanie.
Priemysel, domácnosti a rôzne typy objektov a zariadení produkujú množstvo rôznych typov odpadových vôd. Ťažké kovy patria medzi základné skupiny znečisťujúcich látok, ktoré sa nachádzajú v odpadových vodách a vo vysokých koncentráciách predstavujú nebezpečenstvo pre všetky živé organizmy.
Ťažké kovy ako olovo, **meď**, **zinok**, kadmium a **nikel** patria medzi veľmi toxické prvky prítomné v moriach, pôde a priemyselných odpadových vodách. Sú biologicky neodbúrateľné, perzistentné, veľmi rýchlo a dobre sa akumulujú. Zo životného prostredia sa odstraňujú veľmi ťažko, sú preto hrozbou pre celú sféru životného prostredia [1].

TEORETICKÁ ČASŤ
V súčasnosti sa využívajú najrôznejšie technológie na odstraňovanie ťažkých kovov z priemyselných odpadových vôd. Procesy úpravy a čistenia odpadových vôd sa rozdeľujú na: mechanické, fyzikálno-chemické, chemické a biologické.
Zrážanie je najpoužívanejšou metódou, ktorá sa používa na odstraňovanie ťažkých kovov z odpadových vôd, pričom pridaním vhodného chemického činidla sa ťažké kovy vylučujú vo forme zrazenín [2]. Zrážacie činidlá, ktoré sa najviac používajú na vyzrážanie toxických kovov z odpadových vôd, sú vápno, vápenec a hydroxid sodný. V posledných rokoch sa ako alternatíva CaO a NaOH na zrážanie ťažkých kovov z odpadových vôd využíva aj MgO [3]. Pri použití bázických reaktívnych materiálov (vrátane MgO) zrážanie prebieha súčasne s adsorpciou.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ
Na experimenty bol použitý magnezitový koncentrát dodaný zo spoločnosti SMZ, a.s., Jelšava. Pred vlastnými laboratórnymi pokusmi bol najprv pomletý, presitova-

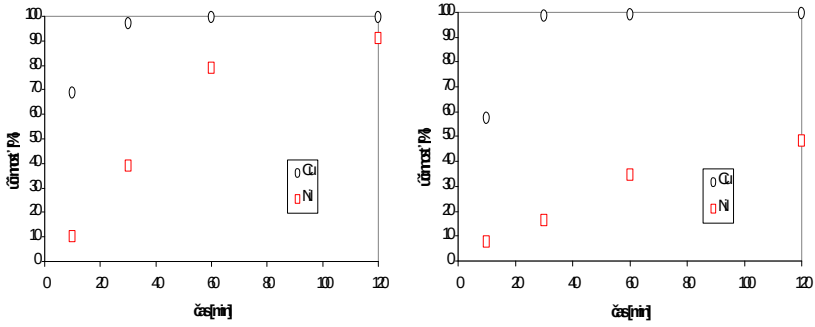
ný na zrnitosť pod 0,250 mm a následne vyžíhaný pri teplote 640˚C po dobu 30 minút. Špecifický povrch vzorky bol 73 m^2/g.

Modelové roztoky katiónov jednotlivých kovov boli pripravené rozpustením príslušných dusičnanov v destilovanej vode. Pokusy boli realizované v laboratórnom izotermickom miešanom reaktore pri teplotách 30 a 50°C. Objem roztoku bol 200 ml, pričom počiatočné koncentrácie boli $c_0(Cu^{2+}) = c_0(Ni^{2+}) = c_0(Zn^{2+}) = 5.10^{-3}$M. Na základe predchádzajúcich výsledkov bola vypočítaná hmotnosť pridávaného tuhého reaktívneho materiálu (0,34 g pri 30˚C a 0,15 g pri 50˚C) potrebná na dosiahnutie čo najvyššej účinnosti. Do miešaného roztoku bol na začiatku pokusu pridaný kalcinát a následne v stanovených časových intervaloch bol zisťovaný zvyškový obsah kovov metódou ICP-AESA. Pre jednotlivé ťažké kovy bola vyhodnocovaná účinnosť ich odstraňovania z vodného roztoku, E [%], zo vzťahu (1):

$$E = 100.(c_0-c_r)/c_0 \qquad (1)$$

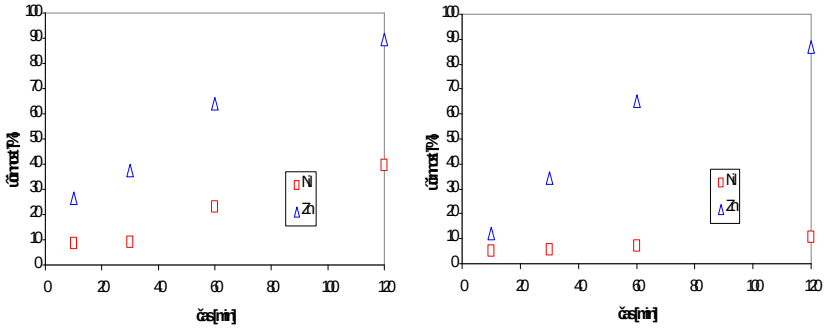
kde c_0 = východisková koncentrácia katiónu v roztoku [$mg.l^{-1}$], c_r = koncentrácia po dostatočne dlhej dobe kontaktu roztoku so vzorkou [$mg.l^{-1}$].

Výsledky štúdia vplyvu teploty na časový priebeh odstraňovania vybraných ťažkých kovov zo zmiešaných (binárnych) modelových roztokov sú zhrnuté na obrázkoch 1 až 3. Účinnosť odstraňovania katiónov kovov sa s časom zvyšovala. Vo všetkých testoch účinnosť odstraňovania medi už po 60 minútach dosiahla cca 99%. Dokonca v niektorých prípadoch už aj po 30 minútach bola dosiahnutá vysoká hodnota účinnosti odstraňovania medi od 94 do 99% a to v prítomnosti Ni^{2+} iónov pri 30˚C aj 50˚C, v prítomnosti Zn^{2+} iba pri 50˚C. Účinnosť odstraňovania niklu v prítomnosti medi po dvoch hodinách pri 30˚C je cca 90%, pri 50˚C len cca 50%, v prítomnosti zinku boli zaznamenané ešte nižšie účinnosti - pri 30˚C len cca 40%, pri 50˚C dokonca len cca 10%. Hodnota účinnosti odstraňovania zinku pri teplote 30˚C v prítomnosti Cu^{2+} iónov po 120 minútach bola len 36%, v prítomnosti Ni^{2+} iónov nastalo zvýšenie na 90%. Pri 50˚C bola pozorovaná v prítomnosti medi ešte nižšia účinnosť odstránenia zinku, iba 23%, kým v prítomnosti niklu bola 87%, t.j. porovnateľná ako pri teplote 30˚C.



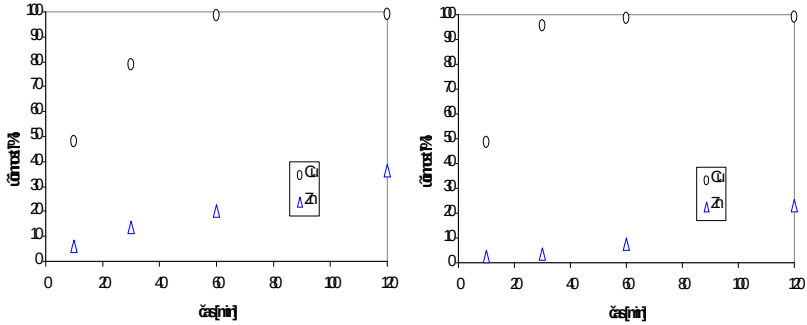
a) 30˚C; 0,34g b) 50˚C; 0,15 g

Obr. 1 Účinnosť odstraňovania Cu^{2+} a Ni^{2+} zo zmiešaných modelových roztokov v závislosti od času



a) 30˚C; 0,34g b) 50˚C; 0,15 g

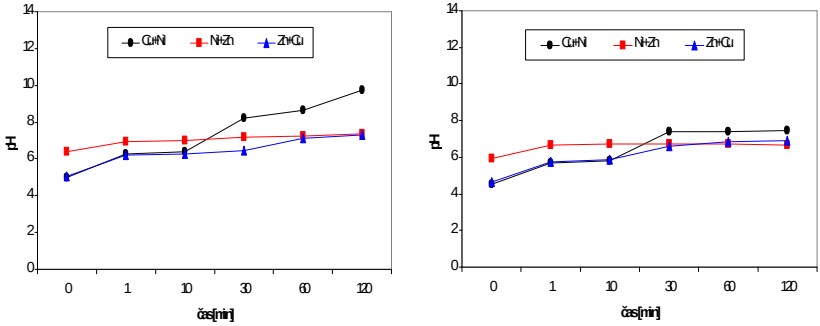
Obr. 2 Účinnosť odstraňovania Ni^{2+} a Zn^{2+} zo zmiešaných modelových roztokov v závislosti od času



a) 30˚C; 0,34g b) 50˚C; 0,15 g

Obr. 3 Účinnosť odstraňovania Cu^{2+} a Zn^{2+} zo zmiešaných modelových roztokov v závislosti od času

Na obrázku 4 sú zobrazené krivky závislostí pH od času pre zmiešané roztoky. Hodnoty pH dosiahli v priebehu experimentov pri 30˚C hodnotu cca 7. Len v prípade binárneho roztoku Cu^{2+} a Ni^{2+} iónov sa dosiahlo pH takmer 10. Aj pri teplote 50˚C boli konečné hodnoty pH cca 7.



a) 30˚C; 0,34g b) 50˚C; 0,15 g

Obr. 4 Závislosť pH od času pre zmiešané roztoky

ZÁVER

Na základe získaných výsledkov môžeme povedať, že vybraná vzorka kalcinátu je vhodný materiál na odstraňovanie vybraných ťažkých kovov zo zmiešaných modelových vodných roztokov. Účinnosť odstraňovania vybraných kovov zo zmiešaných roztokov bola rôzna. Vo všetkých prípadoch bola prednostne odstraňovaná meď pred niklom a zinkom. V niektorých prípadoch odstraňovanie niklu a zinku zo zmiešaných roztokov nebolo ani po dvoch hodinách dostatočne účinné a bolo by potrebné použiť väčšie množstvo kalcinátu.

Poďakovanie

Táto práca vznikla s podporou Grantovej agentúry VEGA (grant č. 1/0840/13).

LITERATÚRA

[1] GOLDHABER, Susan B.: Trace element risk assessment: essentiality vs. Toxicity. In: Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2003, 38, s. 232-242.

[2] BLAIS, J. F. et al.: Metals precipitation from effluents: review. In: Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management, 2008, s. 135-149.

[3] LIN, X. - BURNS, R. - JAWRANCE, G.: Heavy metals in wastewater: the effect of electrolyte composition on the precipitation of cadmium (II) using lime and magnesia. In: Water, Air, and Soil Pollution, 2005, s. 131-152.

ANALÝZA DOSAHOVANÝCH nCL HODNÔT V IPD

nCL VALUES ACHIEVED IN IPD PROCESSES

Juraj Tiža,Tibor Kvačkaj
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta
Katedra tvárnenia kovov

ABSTRACT
The aim of this work was, due to mathematical simulation, to obtain a value of ductile fracture criteria reached in intensive plastic deformation processes ECAP and ECAR. Objective was to determine whether different materials reach different values of the criteria in ECAP and ECAR technology. In mathematical simulation EN AW 7075 T6, EN AW 6082 T6, CuCrZr and HSLA steel were used.

ÚVOD
Matematické modelovanie plastických deformácií pomocou numerických metód umožňuje získať hodnotné informácie o napätiach, toku materiálu, miestach s rizikom vzniku trhlín, mŕtvych zón, voľných rohov, preložiek a pod. V Matematických simuláciách je možné vykonať množstvo experimentov, vyhodnotiť ich, optimalizovať tvary deformačných zón (DZ) a výsledky aplikovať na reálny systém. Neexistuje iná “metóda” alebo “teória”, ktorá by umožňovala experimentovať so zložitým systémom ešte predtým ako bol uvedený do prevádzky [1,2]. V oblasti predikcie tvárniteľnosti materiálov v procesoch plastických deformácií (PPD) nachádza matematické modelovanie svoj neodškriepiteľný význam. V prácach [3,4] boli pre predikciu tvárniteľnosti materiálov spracovaných v PPD v spojení s matematickými simuláciami použité kritéria plastického lomu. Predikcia tvárniteľnosti respektíve porušenia materiálov vyžaduje poznanie hodnôt dosahovaných v príslušných PPD. Okrem určenia hodnôt kritérií plastického lomu (KPL), ktoré sú dosahované v skúmaných technológiách je potrebné poznať kritické hodnoty KPL materiálov určených k spracovaniu prekročením ktorých dochádza k materiálovému zlyhaniu. Na hodnotenie a predikciu tvárniteľnosti v PPD je najpoužívanejšie Cockcroft – Latham (CL) KPL [5]. Toto kritérium bolo použité na predikciu tvárniteľnosti pre ocele, titán, hliník, meď a ich zliatiny [6-9]. Oh a spoluautori modifikovali CL kritérium pomocou maximálneho efektívneho napätia. Toto kritérium bolo pomenovane normalizované CL kritérium (nCL) [10]:

$$nCL = \int_0^{\bar{\varepsilon}_{fract}} \frac{\sigma_1}{\bar{\sigma}} d\bar{\varepsilon} \qquad (1)$$

Kde σ_1 [MPa] - je maximálne hlavné ťahové napätie,
$\bar{\varepsilon}$ [-] - je efektívna deformácia,
$\bar{\varepsilon}_{fract}$ [-] - je efektívna deformácia pri porušení,

$\overline{\sigma}$ [MPa] - je maximálne efektívne napätie,
nCL [-] - hodnota nCL kritéria.

V tejto práci budú pomocou matematických simulácií v softvéry Deform 3D sledované dosahované hodnoty nCL kritéria v procesoch IPD ECAP a ECAR.

MATERIÁL A EXPERIMENTÁLNE METÓDY

Pre matematické simulácie boli použité zliatiny EN AW 7075 T6, EN AW 6082 T6, CuCrZr and HSLA oceľ. Tab. 1 uvádza materiálové charakteristiky použitých experimentálnych materiálov.

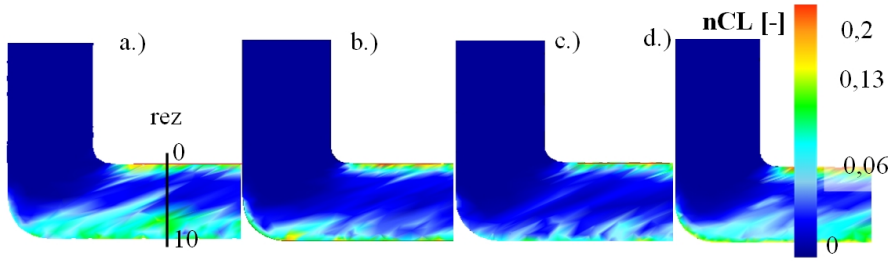
Tab. 1 materiálové charakteristiky materiálov.

	EN AW 7075 T6	**EN AW 6082 T6**	**CuCrZr**	**HSLA oceľ**
Materiálová konštanta K [MPa]	673	421	390	940
Exponent def. spevnenia n [-]	0,0406	0,0451	0,28	0,15
Youngov modul pružnosti [MPa]	68900	180,194	115000	206754
Poissonova konštanta μ [-]	0,33	0,33	0,33	0,3
Tepelná vodivosť [kW/m.K]	180,2	180,194	365	52
Tepelná kapacita [kJ.kg-1.K-1]	2,433	2,43329	3,42	3,7

Na analýzu bol použitý softvérový produkt Deform 3D, ktorý je založený metóde konečných prvkov (MKP). Zostrojenie geometrie sa realizovalo v CAD programe SolidWorks. Vzorka s priemerom d = 10 mm a dĺžkou l = 100 mm pre ECAP, rozmermi 6,5x7 mm a dĺžkou l = 150 mm pre ECAR bola v programe Deform 3D popísaná konečnoprvkovou sieťou s 45000 elementmi. Vzorka bola zadefinovaná ako tuho-plastický objekt. Z dôvodu skrátenia výpočtového času simulácie, bola matrica považovaná za dokonalé tuhé teleso. IPD procesy boli simulované pri teplote 20°C s rýchlosťou pretlačovania 1,7 mm/s. Trecie podmienky medzi matricou, tŕňom a vzorkou boli zadefinované podľa shear modelu s koeficientom trenia μ = 0,2 [-].

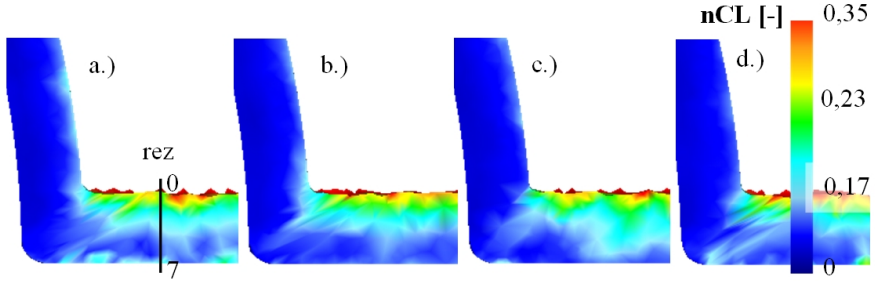
ANALÝZA VÝSLEDKOV MATEMATICKÝCH SIMULÁCIÍ

Na Obr. 1 je zobrazená distribúcia dosahovaných nCL hodnôt v reze pretlačovaných experimentálnych vzoriek v ECAP. Na hornom povrchu vzorky po prechode DZ sa nachádza miesto s najvyššími nCL hodnotami. Z grafického zobrazenia je zrejmé, že v 90° ECAP matrici je pre všetky experimentálne materiály dosahovaná hodnota nCLmax = 0,22 [-]. Vysoké nCL hodnoty sa generujú na povrchu a blízko neho, kde sa sústreďujú ťahové napätia. V tomto mieste dochádza k uvoľňovaniu materiálu z dotyku s matricou a normálové napätia na povrchu vzorky sa strácajú. Nárast hodnôt nCL kritéria na spodnej strane vzorky je nižší a pravdepodobne zapríčinený prítomnosťou ohybového mechanizmu plastickej deformácie ktorý generuje ťahové napätia na spodnej strane vzorky.



Obr. 1 Distribúcia nCL hodnôt v reze vzorky pre 90° ECAP matricu: a.) EN AW 7075 T6, b.) EN AW 6082 T6, c.)CuCrZr, d.)HSLA oceľ.

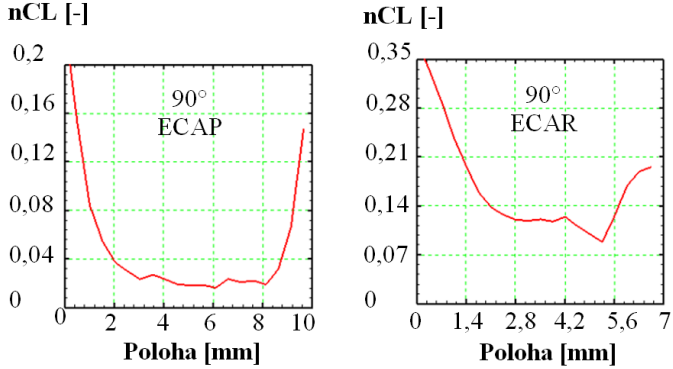
Na Obr. 2 je zobrazená distribúcia dosahovaných nCL hodnôt v reze pretlačovaných experimentálnych vzoriek v ECAR. Podobne ako v procese ECAP sa u všetkých experimentálnych vzoriek pozorovala oblasť na hornom povrchu vzorky s najvyššími nCL hodnotami nCLmax = 0,37 [-]. Na spodnej strane boli oproti ECAP pozorované nižšie hodnoty nCL kritéria. Rozdielnosti v priebehu dosahovaných nCL hodnôt súvisia s princípom technológie ECAR, kde pred samotným vstupom materiálu do DZ ECAR dochádza k deformácii materiálu vo valcovacej medzere a k ohybu materiálu po obvode kalibru.



Obr. 2 Distribúcia nCL hodnôt v reze vzorky pre 90° ECAR matricu: a.) EN AW 7075 T6, b.) EN AW 6082 T6, c.)CuCrZr, d.)HSLA oceľ.

Daná ohybová oblasť generuje na hornom povrchu vzorky ťahové napätia, ktoré sa premietajú do zvýšenia výsledných hodnôt nCL kritéria po ECAR spracovaní.

Na Obr. 3 je znázornený priebeh nCL hodnôt rezom vzorky v ECAP a ECAR matrici s uhlom 90°. Miesto rezu je znázornené na Obr. 1a a Obr. 2a.



Obr. 3 Priebeh nCL hodnôt rezom vzorky v ECAP a ECAR matrici s uhlom 90°.

ZÁVERY

Z matematických simulácií technológie ECAP a ECAR je zrejmé, že vnášané hodnoty nCL kritéria plastického lomu sú za zhodnosti podmienok deformácií (napr.: geometria nástroja, teplota spracovania, trenie...) pre rôzne materiály totožné. V prvom prechode vnútorným zaoblením r=2mm a vonkajším zaoblením R=5mm v 90° ECAP matrici s kruhovým kanálom sa dosiahla hodnota nCLmax = 0,22 [-] a v technológia ECAR s 90° matricou, štvorcovým kanálom 6,5x7 mm, hodnota nCLmax = 0,37 [-].

LITERATÚRA

[1] M. ZEMKO.: Výskum plastických deformácií pomocou MKP. Dizertačná práca. Technická univerzita v Košiciach, HF, KTK 2006.
[2] R. DEBNÁR et al.: Simulácia ako nástroj pre zvyšovanie produktivity a zisku v podniku. Žilinská univerzita, Strojnícka fakulta, Žílina 1998 [online]. [cit.2010-05-21]. Dostupné na internete: http://fstroj.utc.sk/journal/sk/024/024.htm
[3] H. TAKUDA, K. MORI, N.HATTA: J.Mater. Process. Technol., 95, 1999, p. 116.
[4] P. BELLA, J. HAŠAN, R. KOČIŠKO, A. KOVÁČOVÁ, J. SAS: Numerical simulation of extrusion elbows. In: Acta Metallurgica Slovaca, Vol. 17, 2011, No. 3, p. 200-206.
[5] M.G. Cockcroft, D.J. Latham. Ductility and workability of materials. in Journal of the Institute of Metals 96 (1968) 33-39.
[6] F. Ozturk, D. Lee: J Mater Eng and Performance. Vol. 16, no. 2, 2007, 224-228
[7] M.A. Shabara, A.A. El-Domiaty, A. Kandil: Journal of Materials Engineering and Performance, (1996); 5(4), 478-88.
[8] P. Kumar, U. Chakingal: Materials Science Forum 584-586, (2008), 275-280.
[9] B.P.P.A. Gouveia, J.M.C. Rodrigues, P.A.F. Martins: International Journal of Mechanical Sciences, (1996),
[10] S.I. Oh, C.C. Chen and S. Kobayashi: J. Eng. Indus. Vol. 101, (1979), 36.

HODNOTENIE DODÁVATEĽOV POMOCOU ROZHODOVACEJ MATICE V ORGANIZÁCII: PRÍPADOVÁ ŠTÚDIA

EVALUATION OF SUPPLIERS USING A DECISION-MAKING MATRIX IN THE ORGANIZATION: CASE STUDY

Mária Maďoranová
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra integrovaného manažérstva

ABSTRACT
This article is a case study, which consists in the application of decision matrix to evaluate suppliers in non-manufacturing organization. The method of assessment was levied in respect of specific skills and requirements of the organization. This is the older version of the decision-making matrix, which does not take into account for example important criteria - price. Although this method is suitable for use in small organizations that do not have the necessary resources (time, staff) later in order to undergo more critical suppliers and detailed assessment.

ÚVOD

Hodnotenie dodávateľov je nevyhnutným procesom v každej organizácii. O samotnej dôležitosti tohto hodnotenia pojednáva aj norma ISO 9001:2008 v časti 7.4.1 Proces nakupovania, nasledovne: *„Organizácia musí hodnotiť a vyberať dodávateľov na základe ich schopností dodať produkt, podľa požiadaviek organizácie. Musia sa definovať kritéria výberu, hodnotenia a prehodnotenia. Záznamy z výsledkov hodnotení a akýchkoľvek nevyhnutných činností vyvolaných hodnotením sa musia udržiavať.“* 0 Riadenie a využívanie vonkajších vzťahov sa stáva novým zdrojom obchodného úspechu 0.

PRÍPADOVÁ ŠTUDIA

Charakteristika organizácie

HSW Signall je popredným dodávateľom materiálov a technológií pre výrobu reklamy v Českej a Slovenskej republike. Sídlom organizácie je Praha na Slovensku ju zastupujú dve pobočky a to konkrétne v Bratislave a Košiciach. Charakteristickou črtou je silné odborné a technické zázemie, ktoré organizácii vybudovalo veľmi dobré renomé hlavne pri dodávkach technológií. Ku všetkým dodávaným zariadeniam je poskytovaná technická podpora a profesionálny servis. HSW Signall zastupuje na českom a slovenskom trhu značky Neschen, Mutoh, Durst, HP Design Jet a HP Scitex, Mactac, Poli-Tape, Multi-fix, Forex, KAPA, Dibond, Interlicoat, Verseidag, Onyx a dalšie. Ústredným mottom organizácie je Profesionalita – Odbornosť – Spoľahlivosť. Dlhodobou víziou je orientácia na kvalitu a zákaznícky komfort. Spoločnosť HSW Signall je aktívnym členom Združení dodavatelu prosignmaking CRpro . Aplikácia hodnotenia dodávateľov bola vykonávaná na pobočke v Košiciach 0.

Problém

Organizácia HSW Signall dodáva technológie a materiály množstvu reklamných agentúr. Aj napriek tomu v organizácii neexistovalo žiadne hodnotenie, alebo sledovanie dodávateľov. Na základe problémov so včasnosťou a kvalitou dodávky dochádzalo k stratám zákazníkov, meškaniu objednávok a podobných problémov. Riadenie dodávateľských vzťahov (teda ich hodnotenie) je zamerané na rôzne oblasti ako riadenie kvality, vývoj produktov či znižovanie nákladov 0. Pre hodnotenie bolo vybraných 6 dodávateľov a to konkrétne MACtac, Neschen, HP, Poli Tape, Alcan a Yellotoons.

Riešenie

Pre hodnotenie dodávateľov bola vybraná metóda rozhodovacej matice, ktorá predstavuje dvojosovú grafickú formu, pričom každá os je nositeľom jedného kritéria spoľahlivosti dodávateľov.

4) **Výpočet kritérií:** Hodnotenie je založené na dvoch kritériách:
   - kritérium kvality dodávok Q,
   - kritérium včasnosti dodávok T.

Kritéria sa vypočítavajú podľa 0 pomocou vzťahov (1) a (2)0:

Q = počet prijatých zhodných kusov v dodávke/celkový počet kusov v dodávke (1)

T = počet kusov dodaných načas/celkový počet kusov v dodávke (2)

Pre matice sú potrebné tri údaje a to: objem dodávky, počet zhodných kusov a počet načas dodaných kusov v jednotlivej dodávke. Na základe dát boli kritéria vyčíslené nasledovne:

Tab. 14 Výpočet kritérií Q a T

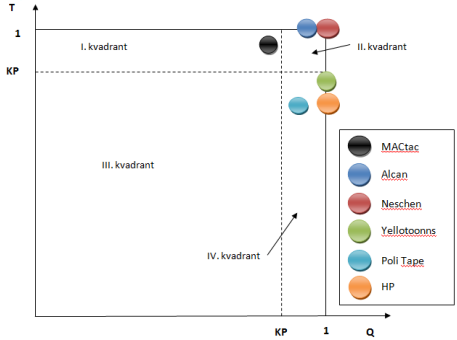
Dodávateľ	Objednané množstvo	Dodané	Nedodané	Zhodné	Nezhodné	Q	T
MACtac	16	15	1	12	3	0,80	0,94
Neschen	14	14	0	14	0	1,00	1,00
HP	4	3	1	3	0	1,00	0,75
Poli Tape	27	20	7	18	2	0,90	0,74
Alcan	155	155	3	146	9	0,94	1,00
Yellotoons	81	68	13	68	0	1,00	0,84

5) **Zostavenie rozhodovacej matice**

Z predchádzajúcej tabuľky bola zostavená matica. Pre zostavenie je potrebné určiť parameter KP, ktorý predstavuje prijateľnú úroveň kvality v literatúre sa tiež vyskytuje ako AQL0. Tento parameter si určila organizácia sama a to na hodnotu 0,85. Pre prísnejšie hodnotenie dodávateľov je možné týmto parametrom pohnúť smerom nadol, čím sa sprísni kritérium prijateľnosti a tým celkové umiestnenie dodávateľov v matici. Práve toto kritérium rozdeľuje maticu na 4 kvadranty. Priesečníkom kritérií Q a T sa dodávateľ ocitne v jednom z týchto kvadrantov.

Význam jednotlivých kvadrantov **Chyba! Nenašiel sa žiaden zdroj odkazov.**:

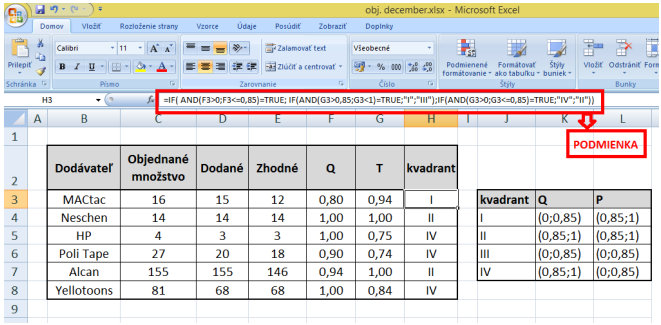
- Kvadrant I – dodávateľ spoľahlivý z hľadiska včasnosti,
- Kvadrant II – dodávateľ spoľahlivý aj hľadiska včasnosti aj z hľadiska kvality dodávky,
- Kvadrant III – dodávateľ nevyhovujúci čo sa týka kvality ani včasnosti,
- Kvadrant IV – dodávateľ spoľahlivý v kvalite dodávaných produktov.



Obr. 22 Zaradenie dodávateľov v kvadrantoch 0

6) Softvérová podpora

Pre organizáciu bola navrhnutá a otestovaná softvérová pomôcka v programe Microsoft Excel. Vďaka tejto pomôcke (nástroju) možno vykonávať hodnotenie dodávateľov a vizualizovať rozhodovanie rýchlejšie a spoľahlivejšie, znížia sa aj mesačné, týždenné a denné časové straty. V tabuľke sú preddefinované vzorce, ktoré automaticky vypočítajú hodnoty kritérií a tak isto je tam preddefinovaná podmienka, ktorá automaticky určí kvadrant v ktorom sa daný dodávateľ ocitol. Pre aplikáciu takejto softvérovej podpory už nie je nutné vypracovávať graf, aby sme zistili v ktorom kvadrante sa dodávateľ nachádza, nakoľko výsledok je automaticky vypočítaný.



Dodávateľ	Objednané množstvo	Dodané	Zhodné	Q	T	kvadrant
MACtac	16	15	12	0,80	0,94	I
Neschen	14	14	14	1,00	1,00	II
HP	4	3	3	1,00	0,75	IV
Poli Tape	27	20	18	0,90	0,74	IV
Alcan	155	155	146	0,94	1,00	II
Yellotoons	81	68	68	1,00	0,84	IV

kvadrant	Q	P
I	(0;0,85)	(0,85;1)
II	(0,85;1)	(0,85;1)
III	(0;0,85)	(0;0,85)
IV	(0,85;1)	(0;0,85)

Obr. 23 Hodnotenie dodávateľov v programe Excel 0

Podmienka je preddefinovaná pre kritérium prijateľnosti 0,85, v prípade zníženia tohto kritéria na hodnotu napr. 0,5 sa toto hodnotenie stáva kritickejším. To znamená, že pre zvyšovanie náročnosti tohto hodnotenia je postačujúce pozmeniť podmienku v programe.

NAVRHOVANÉ OPATRENIA

Z dosiahnutých výsledkov možno uskutočniť nasledujúce opatrenia: (i) u dodávateľa MACtac je potrebné klásť dôraz na kvalitu produktov, pre tento prípad je vhodné zamerať sa na výstupnú kontrolu u dodávateľa a zároveň upriamiť pozornosť na

dôraznejšiu vstupnú kontrolu; (ii) u dodávateľov Poli Tape, HP, Yellotoons je potrebné klásť dôraz na včasnosť dodávok, keďže tu majú medzery. V tomto prípade je zrejmé, že dodávky JIT nie sú vhodné. Pre zamedzenie vzniku nepríjemnosti spôsobených neskoro dodanými dodávkami by bolo vhodné objednávať viac produktov na sklad, alebo objednávanie vo väčšom časovom intervale; (iii) dodávateľa Alcan možno pobádať k lepšej kvalite dodávok, a dodávateľa Neschen je potrebné viesť k tomu, aby si zachoval štandard vynikajúcej dodávky a kvality.

ZÁVER

Prípadová štúdia bola zameraná na aplikáciu vhodnej metodiky hodnotenia dodávateľov pre organizáciu s malý počtom zamestnancov. Metóda bola navrhnutá tak, aby nebola časovo náročná a aby poskytovala rámec na zvyšovanie kritérií, čo umožňuje pohyblivý koeficient KP. Vytvorením šablóny v programe Microsoft Excel sa táto metóda stáva aplikovateľnou na dennej báze, nakoľko údaje je možné vpisovať dennodenne bez toho aby boli dáta hneď aj vyhodnocované, a organizácia si môže určiť v akom časovom intervale bude vyhodnocovať „pozíciu“ dodávateľov. Samostatnou aplikáciou hodnotenia dodávateľov získala organizácia hodnotenie dodávateľov na základe kritérií a prostredníctvom výsledkov vie na daných dodávateľov vplývať. Okrem toho, organizácia môže vyhodnocovať aké výsledky daný dodávateľ dosahuje v určenom časovom horizonte a následne sa rozhodnúť či s ním ukončí spoluprácu alebo bude pokračovať naďalej. Pre zvyšovanie kvality dodávateľov je možné túto rozhodovaciu maticu rozšíriť o ďalšie kritéria. A takto vytvoriť multikriteriálnu rozhodovaciu maticu.

POĎAKOVANIE

Týmto sa chcem poďakovať mojej školiteľke prof. Ing. Kristíne Zgodavovej, PhD. Článok je riešený v rámci projektu KEGA 009TnUAD-4/2011 Kreatívne laboratórne vyučovanie na technických fakultách „CRELABTE“ podporovaného MŠSR.

LITERATÚRA

[1] STN EN ISO 9001:2008: Systémy manažérstva kvality – Požiadavky
[2] HALLIKAS, J.; PUUMALAINEN, K.; VESTERINEN, T.; VIROLAINEN, V. M.: Risk-based classification of supplier relationships, *Journal of Purchasing & Supply Management*, 2005
[3] HSW SIGNALL: *Katalóg materiálov pre veľkoformatovú tlač a signmaing,* 2011
[4] NENADÁL, J.: *Management partnerství a dodávateli – Nové perspektívy firemního nakupováni*, Management Press 2006, ISBN 80-7261152-6
[5] ZGODAVOVÁ, K., LINCZÉNYI, A., NOVÁKOVÁ, R., SLIMÁK, I. (2002): *Profesionál kvality*, Technická univerzita v Košiciach, Košice, 4-316.
[6] MAĎORANOVÁ, M.: Návrh a aplikácia hodnotenia dodávateľov v nevýrobnej organizácii, *Diplomová práca*. Košice: TU SJF, 2012.
[7] SRINIVAS, T.; NARASIMHAN, R.; WENMING, CH.: Manufacturer cooperation in supplier development under risk, *European Journal of Operational Research*, 2010.

VÝZNAM BAKTÉRIÍ PRI ZÍSKAVANÍ MEDI A NIKLU Z DOSIEK PLOŠNÝCH SPOJOV

SIGNIFICANCE OF BACTERIA FOR COPPER AND NICKEL RECOVERY FROM PRINTED CIRCUIT BOARDS

Anna Mražíková, Jana Kaduková

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

ABSTRACT

The importance of mixed bacterial culture of *Acidithiobacillus ferrooxidans,* and *Acidithiobacillus thiooxidans* on copper and nickel recovery from printed circuit boards (PCBs) was investigated. The bacteria were adapted on PCB waste and consequently used on metal bioleaching process. In the presence of bacteria much higher metal leaching efficiencies were reached in comparison with control leaching. The copper bioleaching and control leaching efficiencies were 40% and 7%, respectively. The nickel bioleaching and control leaching efficiencies were 100% and 50%, respectively.

1. Úvod

Rýchly vývoj informačných a komunikačných technológií, zároveň vysoká produkcia a pomerne krátka životnosť týchto zariadení priniesol so sebou vážny problém kvôli nadmernej tvorbe elektroodpadov. Možnosti recyklácie elektronického odpadu sú však obmedzované rôznorodosťou tohto druhu materiálu. Dosky plošných spojov (DPS) sú základnou súčasťou elektronických zariadení a pozostávajú z polymérov, keramiky a kovov. Kovová časť predstavuje približne 28% (meď: 10-20 %, nikel: 1-3%, olovo: 1-5%). Zvyšné najdôležitejšie materiály tvoria plasty (19%), bróm (4%), sklo a keramika (49%). V malom množstve majú v DPS zastúpenie aj ušľachtilé kovy ako zlato, striebro a platina, a to 0,3-0,4%. Okrem anorganických zložiek sa v DPS našli aj organické zložky: izokyanatan, fosgén z polyuretánov, akrylové a fenolové živice, epoxidy a fenoly, ale aj lepidlá čipov (Ilyas a kol. 2007, Wang a kol. 2009, Saidan, 2012).

Najzaužívanejšie procesy na recykláciu DPS sú pyrometalurgické a hydrometalurgické. Nevýhodou spomínaných procesov je vysoká energetická náročnosť, ale tiež nežiaduca záťaž pre životné prostredie, pri ktorých dochádza ku veľkému znečisteniu ovzdušia vďaka tvorbe dioxínov a furánov a zároveň ku vysokej produkcii odpadových vôd. Niektorí autori uvádzajú aj mechanické procesy ako spôsob oddeľovania kovovej časti od nekovovej, kde kovové časti sú následne spracovávané elektrochemickými procesmi, v ktorých sa jednotlivé kovy od seba separujú. Kvôli spomínaným dôvodom je recyklácia elektronického odpadu dôležitá nielen z pohľadu získavania kovov, ale aj z pohľadu environmentálneho riešenia tohto problému. Využitie mikroorganizmov, ktoré sú úspešne aplikované pri lúhovaní kovov z rúd, sa javí ako úspešná alternatíva spomínaných procesov. Pri biolúhovaní kovov z rúd sa potvrdila vyššia lúhovateľnosť pomocou mierne termofilných baktérií v porovnaní s mezofilnými, ale aj extrémne termofilnými baktériami (Deve-

ci a kol., 2004). K biolúhovaniu kovov zo sulfidických rúd dochádza pomocou oxidačného činidla Fe^{3+}, ktoré je výsledkom metabolickej činnosti baktérií, vďaka ktorému sa kovy (M) oxidujú do formy síranov, ako je to vyjadrené v nasledovnej reakcii:

$$2Fe^{3+} + MS \rightarrow 2Fe^{2+} + M^{2+} \quad (1)$$

Z uvedenej rekcie vyplýva, že pridanie Fe^{2+} do lúhovacieho média spolu s inokulom baktérií zohráva hlavnú úlohu v lúhovaní kovov (Lee, Pandey, 2011, Bálintová, Luptáková, 2012).
V rámci štúdia možností aplikácie biolúhovania kovov z DPS boli sledované schopnosti rôznych mikroorganizmov rozpúšťať kovy, napr. mezofilných chemoautotrofných baktérií (*Acidithiobacillus ferrooxidans* a *Acidithiobacillus thiooxidans*), kyanogénnych baktérií (*Chromobacterium violaceum*), mierne termofilných baktérií *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* alebo húb (*Aspergillus niger, Penicillium simplicissimum)*(Ilyas a kol., 2013). Uvedené baktérie a huby sú schopné rásť v prítomnosti elektronického odpadu za súčasnej tvorby anorganických a organických kyselín, čo zároveň spôsobuje mobilizáciu kovov z pevnej fázy do kvapalnej *(*Brandl, 2001 Ilysas a kol. 2007*)*. Najväčší priemyselný význam sa pripisuje rodu *Acidithiobacillus*, hlavne jeho mezofilným druhom *A. ferrooxidans* a *A. thiooxidans.* Baktérie *A. ferrooxidans* sú striktne anaeróbne chemolitotrofné mikroorganizmy u ktorých Brandl a kol. (2001) spozoroval, že aj napriek toxicite spracovávaného materiálu sú schopné tolerovať vysoké koncentrácie kovov.
V tejto práci som sa zamerala na porovnanie vplyvu čistej bakteriálnej kultúry *A. ferrooxidans* a zmiešanej kultúry baktérií *A. thioooxidans* a *A. ferrooxidans* na účinnosť lúhovania Ni a Cu do roztoku.

2. MATERIÁL A METÓDY

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

Bakteriálne kultúry *A. ferrooxidans* a *A. thiooxidans* použité v experimentoch boli získané z internej zbierky bakteriálnych kultúr z Oddelenia minerálnych biotechnológií, Ústavu geotechniky SAV v Košiciach. Pôda, ktorá bola použitá pre kultiváciu zmesi baktérií *A. ferrooxidans* a *A. thiooxidans* mala nasledovné chemické zloženie (g/l): KCl 0,1, $(NH_4)_2SO_4$ 2,0; K_2HPO_4 0,25; $MgSO_4.7H_2O$ 0,25; $FeSO_4.7H_2O$ 44,2. Ako energetický zdroj pre baktérie *A. thiooxidans* bolo do živného média pridané 1 g sterilnej síry. Pred samotným experimentom boli bakteriálne kultúry pomnožené. Kultivácia prebiehala 3-4 dni pri teplote 35°C.

2.2. Usporiadanie biolúhovacieho experimentu

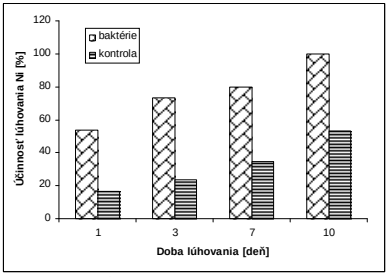
Experimenty boli uskutočňované v 250 ml v Erlenmayerových bankách, ktoré obsahovali 200 ml živnej pôdy pre zmiešanú bakteriálnu kultúru, 2 g pomletých dosiek

plošných spojov a 20 ml zmiešanej kultúry baktérií *A. ferrooxidans* a *A. thiooxidans*. Počiatočná hodnota pH bola v každej banke upravená na hodnotu pH = 1,5. Počas celého experimentu boli banky umiestnené v termostate, kde bola nastavená teplota na 30°C. Cieľom experimentu bolo sledovať vplyv zmesi baktérií *A. ferrooxidans* a *A. thiooxidans* na účinnosť biolúhovania vybraných kovov. Súčasťou experimentu boli vykonané aj kontrolné merania v tých istých podmienkach, avšak bez prítomnosti baktérií. Stanovenie koncentrácie Cu a Ni vo výluhu bolo vykonané pomocou atómovej absorpčnej spektrofotometrie (AAS).

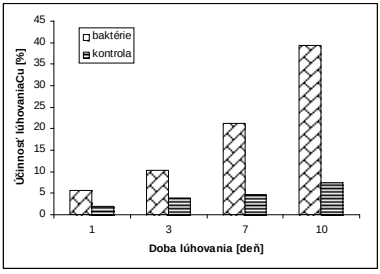
3. VÝSLEDKY A DISKUSIA

Použitie zmesi adaptovaných a pomnožených baktérií *A. thiooxidans* a *A. ferooxidans* efektívne ovplyvnilo rýchlosť a účinnosť lúhovania Ni a Cu z DPS. V obidvoch prípadoch lúhovania kovov sa preukázal významný rozdiel lúhovania v roztoku kde sa nachádzali baktérie oproti roztoku s rovnakým chemickým zložením, ale bez baktérií. Pomocou baktérií sa u niklu na desiaty deň experimentu dosiahla až 100% účinnosť lúhovania (Obr. 1) a medi sa za takú istú dobu vylúhovalo 40% (Obr. 2). V kontrolných médiách bez baktérií, ktoré prebiehali za tých istých experimentálnych podmienok, sa dosiahla oveľa nižšia účinnosti lúhovania v porovnaní s médiami, v ktorých boli baktérie. Na desiaty deň sa vylúhovalo 50% niklu a len 7% medi (Obr. 1, 2).

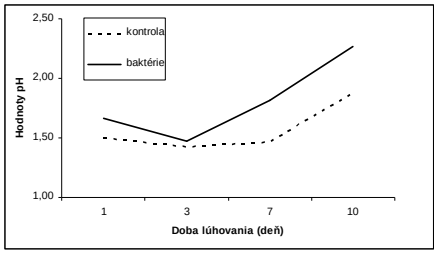
Počas experimentu boli sledované zmeny pH v biolúhovacom aj kontrolnom médiu. V oboch boli na začiatku experimentu rovnaké hodnoty, a to pH = 1,5 (Obr. 3). V médiu so zmesou baktérií od 1. do 3. dňa najprv pH klesalo a po 3. dni bol pozorovaný nárast, čo korešponduje so zvyšovaním účinnosti biolúhovania medi a niklu. Na 10. deň bola v bakteriálnom médiu nameraná hodnota pH = 2,24. V kontrolnom médiu bola hodnota pH počas lúhovania nižšia oproti médiu s baktériami. Mierny nárast bol pozorovaný až po 7. dni, kedy sa postupne zvyšovali hodnoty a na 10. deň sa zaznamenala hodnota pH = 1,88.



Obr. 1 Účinnosť biolúhovania Ni



Obr. 2 Účinnosť biolúhovania Cu



Obr. 3 Zmeny pH v roztoku počas biolúhovania

4. ZÁVER

Dosiahnuté výsledky potvrdzujú významný vplyv zmesi adaptovaných baktérií *A. ferrooxidans* a *A. thiooxidans* na efektívnosť získavania medi a niklu z DPS. Dôsledkom prítomnosti baktérií sa za desať dní dosiahla vyššia účinnosť rozpúšťania Ni (100%) a Cu (40%) do roztoku oproti roztoku bez baktérií, kde sa rozpustilo len 50% niklu a len 7% medi. Týmito experimentálnymi výsledkami sa zároveň potvrdilo, že zvolený druh bakteriálnej kultúry je schopný rásť v roztoku v prítomnosti primeraného množstva (1g/100ml) elektronického odpadu – DPS.

POĎAKOVANIE

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

LITERATÚRA

1. Ilyas, S., Ruan, Ch, Bhatti, H.N., Ghauri, M.A., Anwar, M.A.: Bioleaching of metals from electronic scrap by moderately thermophilic acidophilic bacteria, *Hydrometallurgy* 88, 2007, 180-188
2. Wang, J. et al. Bioleaching of metals from printed wire boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* and their mixture. *Journal of Hazardous Material,* 172, 2009, p.1100-1105.
3. Saidan M., Brown B., Valix M.: Leaching of Electronic Waste Using Biometabolished Acids. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20 (3) (2012) 530- 534.
4. Deveci, H., Akcil, A., Alp, I.: Boleaching of complex zinc sulphides using mesophilic and thermophilic bacteria: comparative importance of pH and iron. *Hydrometallurgy, 73, 2004, 293-303.*
5. Lee, J., Pandey, B.D.: Bio-processing of solid wastes and secondary resources for metal extraction - A review, *Waste management*, 2011.
6. Bálintová M., Luptáková A.: Úprava kyslých banských vôd. Košice, Stavebná fakulta, Technická univerzita (2012) 131s. ISBN 978-80-553–0868–5.Ilyas S.,
7. Lee J., Chi R.: Bioleaching of metals from electronic scrap and its potential for commercial exploitation. *Hydrometallurgy*, (131-132) , (2013) 138 – 143.
8. Brandl H., Bosshard R., Wegmann M.: Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi, *Hydrometallurgy*, 59 (2001) 319-326.

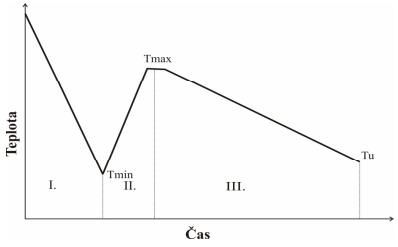
FRAKTOGRAFICKÁ ANALÝZA MORFOLÓGIE LOMU PO KRUTOVEJ SKÚŠKE ZA PODMIENOK TEPLOTNÉHO CYKLOVANIA TEPLÔT

FRACTOCRAPHIC ANALYSIS OF FRACTURE MORFOLOGY AFTER TORSION TEST FOR CONDITION REPEAT THERMAL CHANGE

Jana Konrádyová,Margita Longauerová
TU HF Katedra náuky o materiáloch, Park Komenského 11, Košice

ABSTRACT
The main goal of this paper is fractographic analysis of repeat thermal change effect during torsion test on fracture morfology NbVTi microalloyed steel. We observed fracture morfology by scannig electron microscopy with accent on embrittlement in area of stabile of austenite (1 100°C) and in area of phase transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ (800°C and 700°C).

ÚVOD
Proces dynamiky tepelnej histórie pri plynulom odlievaní je veľmi zložitý, hlavne pri rovnaní kontiodliatkov a môže výrazne ovplyvňovať kvalitu ich povrchovej zóny. Pokles plasticity pri ochladzovaní ocelí, ktorý spravidla zhoršuje aj kvalitu odliatkov možno rozdeliť do 3 hlavných oblastí: oblasť I. v blízkosti solidu, oblasť II. stabilného austenitu γ a oblasť III. fázovej premeny $\gamma \rightarrow \alpha$ resp. $\alpha \rightarrow \gamma$ [1,2]. Zníženie plasticity pri vysokých teplotách (od 700 – 1100°C) je predmetom skúmania s veľkým významom pre priemyselné využitie, pretože deformácia v rozmedzí kritických teplôt môže spôsobiť narušenie celistvosti materiálu u ocelí citlivých na tento druh defektov [3]. Skrehnutie pri vysokých teplotách ovplyvňuje mimo základných faktorov aj teplotné cyklovanie materiálu pred deformáciou. Ukázalo sa, že v CMnNbAl oceli sa dosiahlo so stúpajúcou amplitúdou teplotného cyklovania prehĺbenie minima plasticity [4]. Výsledky prác týchto autorov jasne ukazujú, že teplotná história má výrazný vplyv na vysokoteplotnú plasticitu ocelí, lebo výrazne môže ovplyvňovať mikroštruktúru. Na obr.1 je znázornený priebeh teploty povrchu bramy v procese plynulého odlievania [4]. Pri určitej kritickej teplote v oblasti Tmax existuje určitý sklon ku skrehnutiu. Minimálna teplota výrazne ovplyvňuje vysokoteplotnú plasticitu ocelí, pretože existuje prechodová teplota, ktorá oddeľuje



Obr. 1 Schématický diagram priebehu teploty povrchu bramy pri plynulom odlievaní (Tmax – max. teplota ,Tmin – min. teplota , Tu – teplota ťahovej skúšky pre NbTi oceľ, ΔT rozdiel (Tmax – Tmin)) [4]

oblasť s vysokou a nízkou ťažnosťou. Pri minimálnej teplote prebieha nukleácia precipitátov, potom ich rast pozdĺž hraníc zŕn pri nízkej ťažnosti. Ak Tmin je znížená pod 780°C, tieto NbTi ocele vykazujú skrehnutie v celej teplotnej oblasti ťahovej skúšky (1030-920°C). Pri kritickej hodnote parametru ΔT / Tmin dochádza k výraznému poklesu ťažnosti. Cieľom tejto práce je fraktografická analýza lomovej plochy vplyvom teplotných zmien pri krutovej skúške za tepla v oblasti stabilného austenitu γ (1100°C) a oblasti fázovej premeny $\gamma \rightarrow \alpha$ plynule odlievanej bramy z VNbTi mikrolegovanej ocele z hľadiska posúdenia vplyvu teplotného cyklovania.

MATERIÁL A EXPERIMENTÁLNE METODIKY

Ako experimentálny materiál sa použila NbVTi mikrolegovaná oceľ. Chemické zloženie je uvedené v Tab.1. Teploty fázových premien: $A_{C1} = 750°C$, $A_{C3} = 886°C$, $A_{r3} = 800°C$, $A_{r1} = 680°C$.

Tab. 1 Chemické zloženie analyzovanej ocele

Chemické zloženie [hm.%]					
C	**Mn**	**Si**	**P**	**S**	**Al**
0,081	1,593	0,348	0,0124	0,0044	0,044
Nb	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mo**	**N_2**
0,05	0,015	0,061	0,023	0,002	0,0047

Použili sa skúšobné vzorky s polomerom 6 mm, $l_0 = 50$ mm, a driek skúšobnej vzorky odpovedal hĺbke 4 - 10 mm pod povrchom bramy. Vysokoteplotné skúšky sa uskutočnilii na krutovom plastometri SETARAM v Materiálovom a metalurgickom výskume, spol.s.r.o., Ostrava – Vítkovice. V príspevku sa realizovali programy s meniacim sa teplotným cyklusom po rozpúšťacom žíhaní. Podmienky programu skúšky, ako aj výsledky krutovej skúšky sú uvedené v Tab.2.

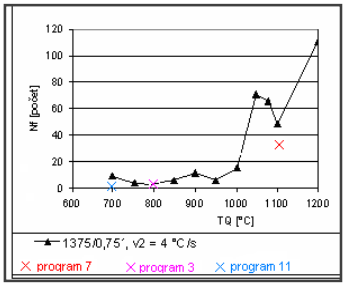
Tab. 2 Podmienky programu s cyklovaním teplôt a výsledky krutovej skúšky

Program č.	Podmienky programu	N_f
3	1375°C/0,75´ → 1200°C/1´ → 800°C/1´ → deformácia	3,6
7	1375°C/0,75´ → 1200°C/1´ → 900°C/1´→ 1100°C/1´→ deformácia	34,7
11	1375°C/0,75´→ 1200°C/1´→ 750°C/1´→ 900°C/1´→ 700°C/1´→ deformácia	2,7

Rýchlosť ochladzovania z rozpúšťacieho žíhania na teplotu deformácie bola $v_2 = 4$ °C.s^{-1} a deformačná rýchlosť: $4 – 8.10^{-3}.s^{-1}$. V ochrannej argónovej atmosfére prebiehal ohrev, ochladenie a následná deformácia. Vzorky po krutovej skúške sa priamo kalili do vody (č. 3, 7) resp. kalili po prerušenej skúške krutom (č. 11 – porušenie dodatočne ťahom). Na skúšaných vzorkách sa merala plasticita, ktorá sa hodnotila počtom otáčok do porušenia N_f. Lomy sa študovali elektrónovým rastrovacím mikroskopom (REM) Jeol – 7000F .

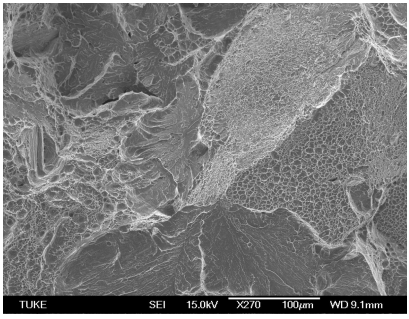
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Krivka teplotnej závislosti plasticity pri krutovej skúške základného programu na obr. 2 [5] zobrazuje dve oblasti minima plasticity. Prvý výrazný pokles plasticity je v oblasti stabilného austenitu (oblasť II.) pri teplote 1100°C a druhé zníženie plasticity je zobrazené v oblasti fázovej premeny γ→α (oblasť III.) v teplotnom rozsahu 950 – 700°C. Vplyvom opakovaných zmien teploty pri krutovej skúške na obr.2 sa potvrdilo v II. a III. kritickej oblasti skrehnutia ďalšie zníženie plasticity oproti základnej skúške, predovšetkým v oblasti stabilného austenitu o 13,8 ot. V oblasti fázovej premeny γ→α pokles ťažnosti pri 700°C bol malý a to o 6,3 ot., avšak pri 800° C zanedbateľný. Makroskopická analýza ukázala, že povrch drieku vzorky po krutovej skúške s deformáciou pri 1 100°C (č. 7) je deformovaný

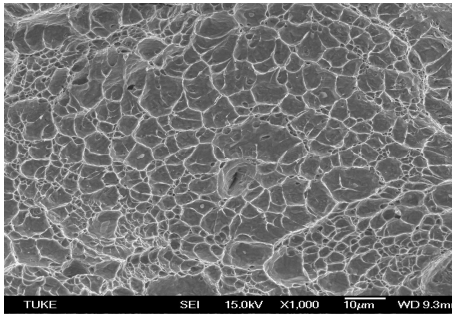


Obr.2 Teplotná závislosť plasticity pri krutovej skúške základného programu a programov s cyklovaním teplôt [5,6]

s viacerými trhlinami. V prípade vzoriek deformovaných pri 800°C (č. 3), resp. 700°C (č. 11) je ich povrch iba reliéfny, bez viditeľných trhlín. Pretože ide o kalené stavy, štruktúry sú pri teplote deformácie 1 100°C martenzitické, alebo pri 800°C, resp. 700°C martenzitické s alotriomorfným feritom [6]. Povrch lomov vzoriek sa v tejto práci pozoroval REM. Hodnotili sa vzorky č. 3 a 11 s veľmi nízkymi a vzorka č. 7 s vysokými hodnotami počtu otáčok do porušenia N_f. Povrch lomu vzorky č. 3 (T_{def}=800°C, N_f=3,62ot.) sa vyznačoval krehkým, viditeľne zoxidovaným povrchom, s množstvom kavít. EDX spekrum na lomovom povrchu vzorky č. 3 poukazuje na častice na báze Fe, Mn, O, S. Vzorka č. 11 (T_{def}=700°C, N_f=2,7ot.) bola dodatočne roztrhnutá ťahom, aby sa predišlo oxidácií povrchu. Na povrchu lomu (obr.3) vidieť interkryštalické tvárne porušenie ITP s plytkými jamkami a transkryštalické štiepne fazety TŠF s kavitami v oboch morfológiách. Detail jamiek interkryštalického tvárneho porušenia s časticami na dne plytkých jamiek a ojedinelými kavitami možno vidieť na obr.4. Na TŠF sa vyskytovali guľovité častice. EDX analýza potvrdila, že



Obr.3 ITP a TŠF, vzorka č.11, T_{def}=700°C, N_f=2,7ot.

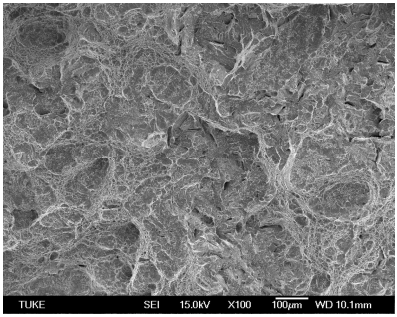


Obr.4 Jamky TTP, vzorka č.11, T_{def}=700°C, N_f=2,7ot.

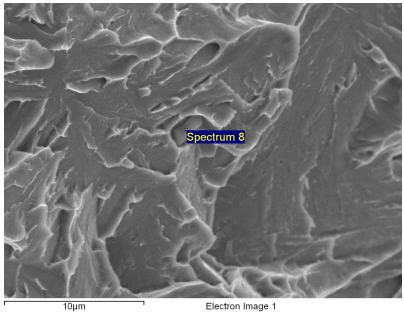
ide o častice na báze Fe, Mn, O, Al, Si. Výskyt Al a Si môže súvisieť s prítomno-

sťou liaceho prášku. Obr.5 dokumentuje stred povrchu lomu vzorky č.7 (T_{def}=1100°C, N_f=34,7ot.). Lomový povrch je charakterizovaný prítomnosťou jamiek transkryštalického a interkryštalického tvárneho porušenia (TTP a ITP) a transkryštalických štiepnych faziet TŠF s prítomnosťou kavít. Analýza EDX spektra potvrdila na štiepnej fazete existenciu častíc na báze Mn, Fe (obr.6).Na dne plytkých jamiek sa pozorovali častice kuboidného tvaru na báze Fe, Mn, S.

ZÁVER



Obr.5 TTP a ITP a TŠF, vzorka č.7,T_{def}=1100°C, N_f=34,7ot.



Obr.6 Častica v štiepnej fazete, vzorka č.7, T_{def}=1100°C, N_f=34,7ot.

Z fraktografickej analýzy morfológie lomov daných vzoriek za podmienok teplotného cyklovania pri krutovej skúške vyplývajú následovné závery:

1. Na lome vzorky z oblasti poklesu plasticity v oblasti stabilného γ pri T_{def}=1100°C boli identifikované jamky TTP a ITP a tiež TŠF s výskytom kavít. Povrch lomu vzorky z oblasti minima plasticity v oblasti fázovej premeny $\gamma \rightarrow \alpha$ pri T_{def}=800°C je krehký s množstvom kavít a viditeľne zoxidovaným povrchom. Z oblasti poklesu plasticity v oblasti fázovej premeny $\gamma \rightarrow \alpha$ sa analyzoval lomový povrch vzorky s T_{def}=700°C, ktorý je charakteristický výskytom ITP s plytkými jamkami a TŠF s kavitami v oboch morfológiach.
2. EDX spektrum poukazuje pri T_{def}=1100°C, že častice na TŠF sú na báze Mn, Fe a častice kuboidného tvaru na dne jamiek vykazujú prítomnosť Fe, Mn, S. EDX spektrum častíc na povrchu lomu vzorky pri T_{def}=800°C poukazuje, že sú na báze Fe,Mn, O, S. Na povrchu lomu pri T_{def}=700°C sa na dne plytkých jamiek identifikovali častice na báze Fe, Mn, O, Si, Al.

Práca vznikla vďaka podpore projektu č.1/0513/08 Vedeckou grantovou agentúrou MŠ SR a SAV.

LITERATÚRA

[1] OUCHI, C. et al.: Trans. ISIJ, Vol. 24, 1982, 181
[2] WOLF, M.M.: Trans. ISIJ, Vol. 24, 1984, 351-358
[3] VEDANI, M. et al.: Hot ductility of microalloyed steel, la Metalurgia Italiana, maggio 2008, 19-24
[4] EL-WAZRI, A.M. et al.: ISIJ International, vol. 39, 1999, No.3, 253-256
[5] LONGAUEROVA M, et al.: AMS 11, Special issue 2/2005, 97-103
[6] KONRÁDYOVÁ J., LONGAUEROVÁ M., BOŘUTA J. : Metalografická analýza vplyvu opakovaných teplotných zmien pri krutovej skúške na morfológiu lomu, In: Metalurgia junior 2008, HF TU, Košice, 2008, 131-134

Zborník prednášok z konferencie

Názov: METALURGIA JUNIOR 2013
FACULTY OF METALLURGY PhD students day

Zostavovateľ: doc. RNDr. Ľubomír Pikna, PhD.
Vydavateľ: Technická univerzita v Košiciach
Rok: 2013
Vydanie: prvé
Náklad: 10 ks
Rozsah: 233 strán
ISBN: 978-80-553-1429-7

© COPYRIGHT 2013

ISBN: 978-80-553-1429-7