

ZBORNÍK PREDNÁŠOK Z KONFERENCIE

METALLURGIA JUNIOR 2014

*FACULTY OF METALLURGY
PHD STUDENTS DAY*

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

MÁJ 2014, KOŠICE

Hutnícka fakulta Technickej univerzity v Košiciach

Zborník prednášok z konferencie

METALLURGY JUNIOR 2014

FACULTY OF METALLURGY
PHD STUDENTS DAY

21.-22. máj 2014, Košice

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

Recenzenti:

prof. Ing. Karol Flórián, DrSc.
prof. Ing. Mária Fröhlichová, CSc.
prof. Ing. Tomáš Havlík, DrSc.
prof. Ing. Tibor Kvačkaj, CSc.
prof. Ing. Pavel Raschman, CSc.
prof. Ing. Augustín Varga, CSc.
prof. Ing. Kristína Zgodavová, PhD.

© COPYRIGHT 2014

Zborník prednášok z konferencie

METALURGIA JUNIOR 2014

FACULTY OF METALLURGY PHD STUDENTS DAY

ISBN: 978-80-553-1712-0

Vytlačené v edícii Strediska 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

<i>P</i> REDSLOV	6
Ivana Kobialková	
TERMODYNAMICKÉ PREDPOKLADY KYSLÉHO LÚHOVANIA ODPADOV S OBSAHOM CÍNU	7
Anna Kochmanová, Andrea Miškufová	
MOŽNOSTI ZÍSKAVANIA YTRIA Z ODPADOV	12
Gréta Maruškinová	
MOŽNOSTI RECYKLÁCIE ZINKU A JEHO ZLÚ ENÍN Z OCELIARENSKÝCH ÚLETOV	17
Marek Palenár, Andrea Miškufová	
MOŽNOSTI SPRACOVANIA POUŽITÝCH Nd-Fe-B MAGNETOV	22
Jana Pirošková, Jarmila Trp evská	
SPRÁVANIE SA ZINKU V PROCESE HYDROMETALURGICKÉHO SPRACOVANIA SALMIAKOVÉHO STERU	27
Marianna Dorková, Silvia Ružičková	
MODERNÉ SPEKTRÁLNE METÓDY PRI IDENTIFIKÁCIÍ PRVKOV VO VZORKÁCH ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA	32
Martina Dudová, Alexander Hudák	
STANOVENIE ANORGANICKÝCH UKAZOVATEŇOV V MINERÁLNEJ VODE „GAJDOVKA“	36
Jana Semančíková, Dagmar Remeteiová	
SPOJENIE EXTRAKCIE S VYUŽITÍM TEPLoty ZÁKALU MICELÁRNYCH ROZTOKOV S METÓDOU ATÓMOVEJ ABSORPČNEJ SPEKTROMETRIE PRI STANOVENÍ MEDI VO VZORKÁCH VÔD	40
Lenka Šestinová, Mária Heželová	
ANALYTICKÉ APLIKÁCIE ELEKTROCHEMICKÝCH SENZOROV NA STANOVENIE POTENCIÁLNE TOXICKÝCH LÁTOK	44
Miroslava Smrčková, Dagmar Remeteiová	
VYUŽITIE MW PODPOROVANÉHO ROZKLADU PRI STANOVENÍ OBSAHU AKTÍVNEJ ZLOŽKY KATALYZÁTORA METÓDOU HR-CS FAAS	48
Dávid Medveď, Pavol Vadász	
KORÓZIA KORUNDOVEJ KERAMIKY HYDROXIDOM SODNÝM	52
Adriana Szabóová, Gabriel Sušič	
PRÍPRAVA A VLASTNOSTI PÓROVITÝCH TELIESOK Z KAUSTICKEJ MAGNÉZIE	56

Mária Švandová, Pavel Raschman

**PRÍRODNÉ MATERIÁLY PRE REMEDIÁCIU KYSLÝCH
PODZEMNÝCH VŮD TECHNOLOGIOU PRIEPUSTNÝCH
REAKTÍVNÝCH BARIÉR** 60

Peter Blaško

ANALÝZA STABILITY MERACIEHO SYSTÉMU 64

Marek Ka mář

**K NIEKTORÝM MOŽNOSTIAM EFEKTÍVNEHO RIADENIA
DOKUMENTOVANÝCH INFORMÁCIÍ** 69

Mária Moranová

**MANAŽÉRSTVO RIZÍK V DODÁVATE SKO-ODBERATE SKÝCH
VZ AHOCH: DEFINOVANIE PROCESU** 74

Maria Butkovská

**PÓROVITOS ŽELEZORUDNÉHO AGLOMERÁTU
S PRÍDAVKOM DUBOVÝCH PILÍN** 77

Jozef Hudák

**VPLYV DUBOVÝCH PILÍN AKO ALTERNATÍVNEHO
PALIVA NA TECHNOLOGICKÉ PARAMETRE
AGLOMERÁČNÉHO PROCESU** 81

Jaroslav Leško

**VPLYV PRÍDAVKU DUBOVÝCH PILÍN PRI VÝROBE
ŽELEZORUDNÉHO AGLOMERÁTU NA ŽIVOTNÉ PROSTREDIE** 85

Renáta Marcináková, Jana Kaduková

**BIOLÚHOVANIE KOVOV Z LÍTIOVÝCH AKUMULÁTOROV
POMOCOU ASPERGILLUS NIGER** 89

Jana Šoltész Matulová, Jaroslav Legemza

**ŠTÚDIUM CHEMICKÝCH VLASTNOSTÍ OCELIARENSKÝCH
PRACHOV A KALOV** 93

Miroslav Dudrik, Augustín Varga

**MODELOVANIE TEPLOTOVÉHO PO A PRI SPA OVANÍ
ZEMNÉHO PLYNU S OBOHATENÝM OXIDAČNÝM
MEDIOM O KYSLÍK POMOCOU CFD** 98

Slávka Komanová, Ladislav Luká

**TVORBA SKLÁDKOVÉHO PLYNU A JEHO VYUŽITIE
V KOGENERÁČNEJ JEDNOTKE V KOŠICKOM KRAJI** 102

Jana Nalevanková, Augustín Varga

**MODELOVANIE ZAPALOVACEJ KOMORY V PROCESE
AGLOMERÁCIE** 107


Salahedeem Mohammed Salem Elayeb, Ladislav Luká

POUŽITIE BIOPALÍV V KOGENERÁCII 111

Dávid Széplaky, Augustín Varga

**VPLYV PRIETOKU NA TLAKOVÝ A TEPLOTNÝ REŽIM
ZEMNÉHO PLYNU V TRANZITNOM PLYNOVODE** 115

Sandra Ahmidat Fedáková, Rudolf Miši ko	
PRÍJINY VZNIKU MIKROPRIEVALOV A PRIEVALOV NA ZPO	119
Jana Cervová, Mária Hagarová	
KORÓZNA DEGRADÁCIA PLYNOVODNÝCH POTRUBÍ A ICH PASÍVNA OCHRANA	123
Gabriel Dúl, Štefan Nižník	
VÝZNAM PODMIENOK TVÁRNEŇIA PRE VÝVOJ TEXTÚRY V IF OCELIACH	127
Miroslav Glogovský, Martin Fajda	
MIKROŠTRUKTÚRA A MECHANICKÉ VLASTNOSTI ZRNITÉHO KOMPOZITU 6061/SiC	131
Petra Lacková, Marián Buršák	
VPLYV INTENZÍVNEJ PLASTICKEJ DEFORMÁCIE NA VLASTNOSTI ZLIATINY EN AW 6012	135
Miroslav Német, Mária Miháliková	
PRÍRASTKY DEFORMÁCIÍ OCELE DP 600 V STATICKÝCH A DYNAMICKÝCH PODMIENKACH	139
Peter BELLA, Miloslav LUPTÁK	
ANALÝZA VPLYVU HRÚBKY NA MAGNETICKÉ STRATY C-Si OCELÍ	143
Lukáš DRAGOŠEK, Róbert BIDULSKÝ	
IMPLEMENTÁCIA ZÁLIATKOV DO TLAKOVÝCH ODLIATKOV	147
Zuzana Molánová, Marián Mihálik	
RAST KRYŠTÁLOV A CHARAKTERIZÁCIA Ce-Ni-Ge ZLÚČENÍN	151
Jana Konrádyová, Margita Longauerová	
POROŇNANIE VÝSLEDKOV DILATOMETRICKEJ ANALÝZY TiNb IF OCELE A TiNb MIKROLEGOVANEJ OCELE V LIATOM STAVE	157


TECHNICKÁ UNIVERZITA V KOŠICIACH

KOŠICE 2013
pomel páreku

TECHNICKÁ UNIVERZITA



PREDSLOV

Vážení doktorandi, milé kolegyne a kolegovia,

odborný seminár „De doktorandov Hutníckej fakulty - Metalurgia Junior“ zaujal po as svojej existencie pevné miesto v kalendári vedeckých konferencií organizovaných našou fakultou. Cieľom tohto vedecko-odborného podujatia, ktorý sa organizuje raz ročne, je pripraviť našich doktorandov k prezentovaniu svojich dosiahnutých vedeckých výsledkov pred svojimi kolegami doktorandmi, ale aj pedagogickými pracovníkmi fakulty. Dnes sa toto vedecko-odborné podujatie koná už po jedenásty krát.

Konferencie sa tradične zúčastňujú doktorandi všetkých študijných programov denne aj externej formy štúdiá. Za veľké pozitívum tejto konferencie je možné považovať fakt, že sa doktorandi navzájom informujú o dosiahnutých výsledkoch, a z diskusie môžu často vyplývať cenné poznatky, ktoré následne umožnia modifikovať tézy a vedecké ciele dizertačných prác.

Všetkým kolegom doktorandom, prajem úspešnú prezentáciu, plodnú diskusiu, ktorá prinesie veľa nových inšpiratívnych podnetov pre Vašu ďalšiu vedeckú prácu. Semináru „De doktorandov Hutníckej fakulty - Metalurgia Junior 2014“ želim príjemnú konferenčnú pracovnú atmosféru a bohatú diskusiu.

Zdar Boh!

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

Košice, 14.5.2014

TERMODYNAMICKÉ PREDPOKLADY KYSLÉHO LÚHOVANIA ODPADOV S OBSAHOM CÍNU

THERMODYNAMICS PRECONDITIONS OF ACIDIC LEACHING WASTE CONTAINING TIN

Ivana Kobialková

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

ABSTRACT

Tin is currently one of the irreplaceable metals playing a unique role in the electrical industry. In the Slovak Republic, it is possible to identify the creation of three significant types of waste containing tin, which are: flue dust from the secondary production of copper, sludge created during electrolytic tin coating and waste from electrical and electronic equipment in which tin is in the form of solder. From thermodynamic studies, it is clear that the transfer of tin into a solution in a hydrochloric acid environment is possible using a more concentrated water solution of hydrochloric acid and a higher temperature.

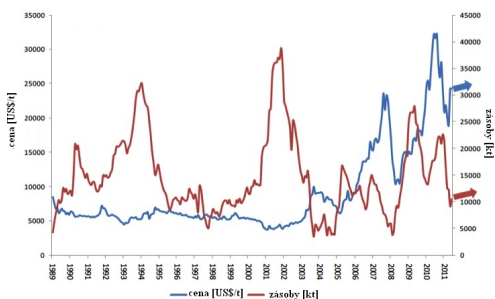
ÚVOD

S neustálym trendom vývinu nových technológií terajšej konzumnej spoločnosti a neustále pokračujúcej industrializácii sa prirodzene zvyšuje aj množstvo vyprodukovaného odpadu [1]. Slovenská republika v roku 2012 vyprodukovala 8,67 mil. ton odpadu [2]. Na začiatku roka 2014 sa zvýšili poplatky za ukladanie odpadov na skládky [3] a aj to vedie spoločnosť k hľadaniu nových alternatívnych možností využívania odpadu ako druhotnej suroviny. Jednou z takýchto možností je aj recyklácia, ktorá šetrí prírodné zdroje (primárne suroviny), energie a v neposlednom rade minimalizuje množstvo odpadu, ktorý je ukladaný na skládky.

SÚASNÝ STAV PROBLEMATIKY

Dopyt po kovoch celosvetovo rastie z dôvodu ich využitia v rôznych odvetviach priemyslu. Náhrada kovov inými materiálmi je zväčša problematická. Hlavným problémom je, že každý kov má svoje špecifické vlastnosti. V práci [4] sa uvádza, že z celkového množstva kovov využívaných v priemysle, až 62 kovov nemá náhradu, ktorá by spĺňala požadované vlastnosti na 100%. Z prieskumu vyplýva, že 12 kovov je úplne nenahraditeľných. Európska komisia v roku 2011 vydala oznámenie o zozname kritických kovov, ktoré sú v súčasnej dobe nevyhnutné na zabezpečenie energetickej politiky Európskej únie (EÚ). V tomto zozname prijala EÚ tzv. SET – plán (Plán strategických energetických technológií), ktorý preferuje využívanie alternatívnych zdrojov energií bez fosílnych palív. Pre uplatnenie a rozvoj týchto energií bolo definovaných 14 kritických kovov nevyhnutných pre ich prevádzku, uvedené podľa dôležitosti: telúr, indium, cín, hafnium, striebro, dysprozium, gálium, neodým, kadmium, nikel, molybdén, vanád, niób a selén [5].

Z uvedeného je zrejmé, že jedným z takýchto kovov je aj cín, ktorý má nezastupiteľnú úlohu v rôznych odvetviach priemyslu najmä však v elektrotechnickom priemysle kde sa používa vo forme spájok. V súčasnosti dopyt po tomto kove celosvetovo rastie [6]. Najnovšie odhady US Geological Survey poukazujú na zásoby cínu v množstve 4 900 000 ton. V súčasnej dobe sa pod aktuálnej produkcie 230 000 t za rok odhadujú zásoby cínu na 21 rokov [7]. Stále sa zvyšujúca cena cínu, aktuálne nepostačuje rezervy a zvyšujúca sa spotreba tohto kovu poukazuje na potrebu možnosti získavania cínu aj z odpadov - druhotných surovín, a to ich recykláciou. Vzhľadom na to, že zásoby cínu sú obmedzené, je nutné zaoberať sa problematikou spracovania odpadov resp. druhotných surovín s obsahom cínu. Obr. 1 dokumentuje pokles zásob a neustále zvyšujúcu sa cenu cínu. V roku 2008 sa cena cínu pohybovala okolo 11 000 US\$/t, o bolo spôsobené svetovou hospodárskou krízou. V roku 2010 dosiahla cena cínu rekordných 33 000 US\$/t. V súčasnej dobe (28.02.2014) je cena cínu 23 815 US\$/tona [8].



Obr. 1 Vývoj ceny a zásob cínu [9]

VÝSKYT CÍNU V DRUHOTNÝCH SUROVINÁCH

Cín je často používaným kovom. Hlavným dôvodom sú predovšetkým jeho vlastnosti. V minulosti sa používal na výrobu nádob. Jeho použitie je však oveľa obširnejšie napr. pri výrobe bronzov, pocínovaných plechov a spájok. Jeho nedostatok a jeho nedostatok spôsobujú, že cín sa používa stále menej a do popredia sa dostávajú snahy o jeho náhradu iným materiálom. Sú však oblasti, v ktorých sa cín nemá nahradiť. Jednou z takýchto oblastí je aj elektrotechnický priemysel [10]. V súčasnosti sa na spájkovanie používajú bezolovnaté spájky [11]. Najviac cínu sa z celosvetovej produkcie využije v elektrotechnickom priemysle – spájky (51%), alej sa cín využíva na pocínovanie (17%), pri výrobe mosadzí a bronzov (5%), prídavok do skla (2%), v chemickom priemysle (15%) a pre iné aplikácie (10%) [12]. V Slovenskej republike možno registrovať vznik troch významných odpadov s obsahom cínu, a to:

Tab. 1 Odpady s obsahom cínu vznikajúce na území SR

odpad	forma prítomnosti
úlety z druhotnej výroby medi	SnO
kaly z elektrolytického pocínovania	Sn(OH) ₂
OEEZ (spájky)	Sn

TERMODYNAMICKÉ PREDPOKLADY HYDROMETALURGICKÉHO SPRACOVANIA ODPADOV S OBSAHOM CÍNU

Samotný proces lúhovania prebieha v heterogénnej sústave tuhá fáza (s) – kvapalina (l), prípadne plynná zložka (g) [14]. V procese lúhovania odpadov s obsahom cínu v kyseline chlorovodíkovej prebiehajú s pravdepodobnosťou tieto reakcie:

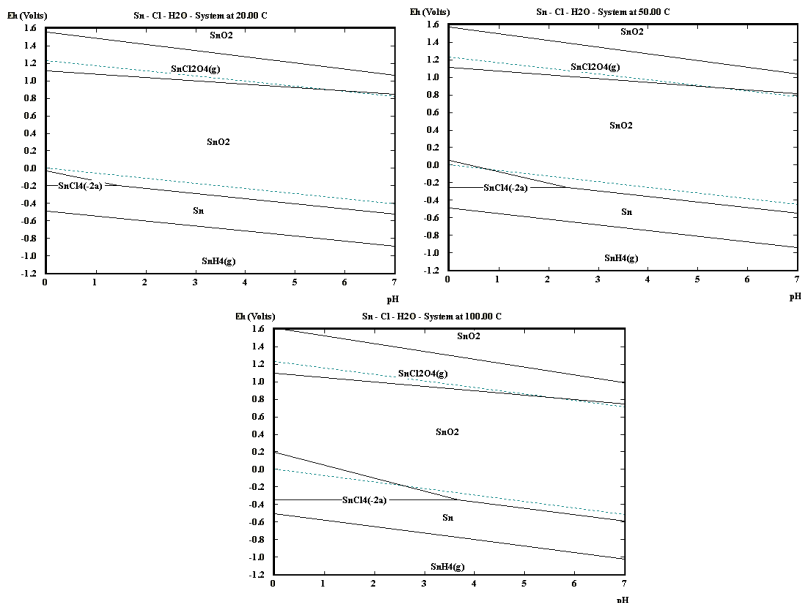
Tab. 2 Hodnoty zmien štandardných Gibbsových energií [kJ]

Reakcia	20°C	50°C	100°C
$\text{Sn}_{(s)} + 2\text{HCl}_{(a)} = \text{SnCl}_{2(a)} + \text{H}_{2(g)}$ (1)	-35,944	-40,140	-47,405
$\text{Sn}_{(s)} + 4\text{HCl}_{(a)} = \text{SnCl}_{4(a)} + 2\text{H}_{2(g)}$ (2)	-15,849	-8,509	12,634
$\text{Sn}_{(s)} + 2\text{H}^+ + \text{Cl}^- = \text{SnCl}^+ + \text{H}_{2(g)}$ (3)	-32,561	-36,365	-44,232
$\text{Sn}_{(s)} + 2\text{H}^+ + 3\text{Cl}^- = \text{SnCl}_3^- + \text{H}_{2(g)}$ (4)	-35,171	-40,329	-49,416
$\text{Sn} + 2\text{H}^+ + 4\text{Cl}^- = \text{SnCl}_4^{2-} + \text{H}_{2(g)}$ (5)	-38,714	-48,805	-66,732
$\text{SnO} + 2\text{HCl}_{(a)} = \text{SnCl}_{2(a)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ (6)	-21,508	-23,727	-27,855
$\text{SnO} + 2\text{H}^+ + \text{Cl}^- = \text{SnCl}^+ + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ (7)	-18,125	-19,953	-24,683
$\text{SnO} + 2\text{H}^+ + 3\text{Cl}^- = \text{SnCl}_3^- + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ (8)	-20,735	-23,916	-29,866
$\text{SnO} + 2\text{H}^+ + 4\text{Cl}^- = \text{SnCl}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$ (9)	-24,278	-32,392	-47,182
$\text{Sn}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}_{(a)} = \text{SnCl}_{2(a)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ (10)	-26,536	-30,357	-36,244
$\text{Sn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + \text{Cl}^- = \text{SnCl}^+ + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ (11)	-15,396	-16,508	-20,797
$\text{Sn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 3\text{Cl}^- = \text{SnCl}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ (12)	-18,006	-20,472	-25,980
$\text{Sn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 4\text{Cl}^- = \text{SnCl}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ (13)	-21,549	-28,947	-43,296

V Tab. 2 sú uvedené hodnoty zmien štandardných Gibbsových energií (G^0) lúhovania odpadov s obsahom cínu v kyseline chlorovodíkovej. Ako je zrejme z Tab. 2 hodnoty G^0 vykazujú záporné hodnoty, o poukazuje pravdepodobnosť priebehu týchto reakcií.

Pre teoretický rozbor podmienok lúhovania je vhodné voliť štúdium pomocou rovnovážnych diagramov potenciál – voda (E-pH). Tieto diagramy vo všeobecnosti vyjadrujú oblasti stability jednotlivých špecií, za predpokladu, že sa jedná o isté zložky. Keže reálne procesy prebiehajú pri vyšších teplotách ako je teplota okolia je zaujímavé študovať termodynamiku lúhovania aj pri zvýšených teplotách [13].

Na Obr. 2 sú zobrazené E-pH diagramy systémov Sn-Cl-H₂O pri teplotách 20°C, 50°C a 100°C. Diagram Sn-Cl-H₂O pri teplote 20°C zobrazuje stabilitu iónov SnCl₄²⁺ mimo oblasti stability vody. Zvyšovaním teploty na 50°C sa oblasť stability špecie SnCl₄²⁻ výrazne rozširuje v rozmedzí elektródového potenciálu (E) 0,05 - 0,20 V a rozmedzí pH 0 – 1,5. alším zvyšovaním teploty na 100°C sa táto oblasť výrazne rozširuje v rozmedzí E 0,2 – 0,35 V a pH 0 – 4.



Obr. 2 E-pH diagramy systému Sn-Cl-H₂O pri teplotách 20°C, 50°C a 100°C

ZÁVER

Z termodynamického štúdia lúhovania odpadov s obsahom cínu v prostredí kyseliny chlorovodíkovej možno usúdi, že prevod cínu do roztoku použitím kyseliny chlorovodíkovej je možný vo forme SnCl₄⁻² iónov. Koncentrácia kyseliny má vplyv na prevod cínu do roztoku o je možné usúdi z polohy špecie SnCl₄⁻², ktorej stabilita je vykazovaná v kyslých hodnotách pH do 1,5 pri 20°C. So zvyšujúcou teplotou sa táto oblasť rozširuje až do hodnoty pH 4,5 (100°C). Zvyšovaním teploty sa oblasť stability iónov SnCl₄⁻² výrazne rozširuje v hodnotách potenciálu i v hodnotách pH. Z uvedených hodnôt G⁰ je zrejmé, že odpady s obsahom cínu je možné hydrometalurgicky spracovať, keďže hodnoty G⁰ vykazujú zápornú hodnotu. Z dosiahnutých výsledkov možno konštatovať, že na prevod cínu do roztoku sú potrebné vyššie koncentrácie kyseliny chlorovodíkovej z toho dôvodu, aby bolo udržiavané kyslé pH po celú dobu procesu a vyššie teploty.

PO AKOVANIE

Táto práca vznikla v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0293/14 a za jeho finančnej podpory. Tento príspevok vznikol vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj, pre projekt: Univerzitný vedecký park TECHNICOM pre inovatívne aplikácie s podporou znalostných technológií, kód ITMS: 26220220182, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- [1] Štatistika odpadov [online]. [cit. 2014-01-15]. Dostupné na internete: <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics_explained/index.php/Waste_statistics/sk>.
- [2] MŽP SR, 20. Správa o stave životného prostredia Slovenskej republiky v roku 2012 [online]. [cit. 2014-01-15]. Dostupné na internete: <<http://www.enviroportal.sk/uploads/spravy/2012-04-2-odpady.pdf>>.
- [3] Zákon 17/2004 Z. z. zo 4. decembra 2003(Aktualizovaný 1. 1. 2014) o poplatkoch za uloženie odpadov.
- [4] GRAEDEL – HARPER – NASSAR – BARBARA: On the materials basis of modern society, New Haven: Yale University, 2013, ST 06511
- [5] MOSS – TZIMAS – KARA – WILLIS – KOOROSHY: Critical Metals in Strategic Energy Technologies, Petten, European Commission, Institute for Energy and Transport, 2011, 164 s. ISBN 987–92–79–20698–6
- [6] The Global tin Market [online]. [cit. 2013-12-28]. Dostupné na internete: <<http://www.mgt.net.au/investor-centre/the-global-tin-market/>>.
- [7] U. S. Geological Survey, Tin, Mineral Commodity Summaries [online]. Aktualizované 01-2003 [cit. 2014-01-05]. Dostupné na internete: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/tin/660303.pdf>>.
- [8] London Metal Exchange [online] [cit. 2014-02-18]. Dostupné na internete: <<http://www.lme.com/metals/non-ferrous/tin/>>.
- [9] Mineral Investment Opportunity 2012 [online]. Aktualizované 05-06-2012 [cit. 2013-11-10]. Dostupné na internete: <<http://mineralinvestment.logspot.sk/search/label/Tin%20Mining>>.
- [10] Smernica Európskeho parlamentu a rady 2002/95/EC, Official Journal of the European Union [online]. Aktualizované 13-02-2003 [cit. 2012-10-05]. Dostupné na internete: <<http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:037:0019:0023:en:pdf>>.
- [11] Mineral Commodity Summaries The Global Tin Market [online]. [cit. 2012-12-02]. Dostupné na internete: <<https://www.lme.com/en-gb/metals/non-ferrous/tin/production-and-consumption/>>
- [12] Mineral Commodity Summaries The Global Tin Market [online]. [cit. 2012-12-02]. Dostup London Metal Exchange [online]. [cit. 2013-12-12]. Dostupné na internete: <<https://www.lme.com/en-gb/metals/non-ferrous/tin/production-and-consumption/>>.
- [13] HAVLÍK: Štúdium termodynamiky rozpúšťania niektorých sŕnikov neželezných kovov pri zvýšených teplotách. In: Hydrometalurgia v hutníctve, Košice, 1980, s. 1 - 11
- [14] HAVLÍK: Hydrometalurgia – podstata a princípy. Košice: Emilena Košice, 2005, s. 479, ISBN 80–8073–337-6

MOŽNOSTI ZÍSKAVANIA YTRIA Z ODPADOV

RECOVERY OF YTTRIUM FROM WASTES

Anna Kochmanová, Andrea Miškufová

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

ABSTRACT

The aim of this paper is to study the possibilities of waste treatment containing rare earth elements (REE), especially yttrium. Yttrium is used in many applications, for example luminescent layer in screens and fluorescent lamps. Due to high demand of REE is recycling of these metals very important. In this work description of chosen potential wastes which contain yttrium and methods of treatment these wastes are also given.

ÚVOD

V súasnej dobe, ktorej dominuje miniaturizácia a zvyšovanie výkonnosti všetkých typov technológií, sa do popredia záujmu dostali aj v minulosti menej využívané prvky vzácnych zemín (PVZ). V roku 2010 Európska únia prijala tzv. SET plán (Plán strategických energetických technológií pre najbližšie obdobie), ktorý zahŕňa okrem kovov ako sú indium, cín a gálium aj PVZ. Tieto kovy sa používajú napríklad v magnetoch, optických kábloch, veterných turbínach, automobiloch a pod. Jednou z dôležitých aplikácií PVZ je ich využitie aj ako luminofóry v zobrazovacích a osvetľovacích technológiách. Príspevok sa zaoberá charakteristikou vybraného PVZ – yttria, popisom vybraných zobrazovacích a osvetľovacích technológií s obsahom luminofóru. Práca sa alej zameriava na možnosti získavania yttria z vybraných druhov odpadov.

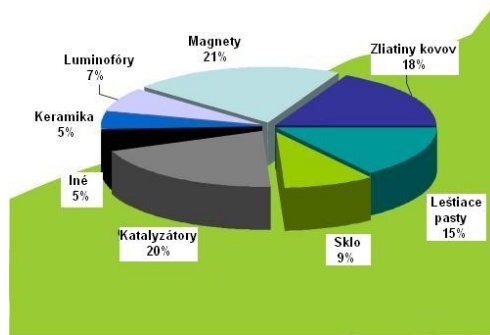
CHARAKTERISTIKA ZÁUJMOVÉHO PRVKU - YTRIA

Prvky vzácnych zemín tvorí skupina 14 prírodných prvkov s atómovými hmotnosťami od 57 (lantán) po 71 (lutécium) a jeden syntetický prvok, prométium. Na základe podobných vlastností sem patria aj yttrium a skandium. PVZ sa delia na ľahké PVZ (lantán až európium) a ťažké PVZ (gadolínium až lutécium). Hoci je yttrium z PVZ najľahšie, zvyčajne sa zaraďuje k ťažkým PVZ, na základe podobných fyzikálnych a chemických vlastností [1].

Kovové yttrium sa ľahko rozpúšťa a v zriedených kyselinách, takmer sa nerozpúšťa a v koncentrovanej kyseline sírovej. Alkalické rozpúšťačelia na neho nepôsobia. Yttrium sa vznecuje na vzduchu pri 470 °C a horí červeným plameňom. Vytvára viaceré chemické zlúčeniny (hydroxidy, sírany, halogenidy, sulfáty) [2]. Pri teplote 700°C reaguje s dusíkom za vzniku nitridu YN. Práškové yttrium veľmi rýchlo podlieha samovoľnej oxidácii a reaguje aj s oxidmi dusíka za vzniku dusitanu yttritého $Y(NO_3)_3$. Chemické vlastnosti yttria a jeho zlúčenín sa najviac podobajú vlastnostiam lantánu a jeho zlúčenín. V zlúčeninách vystupuje v oxidačnom stupni III ako bezfarebný kation Y^{3+} .

Priemerný obsah yttria v zemskej kôre je 33 ppm. V prírode sa yttrium vyskytuje len veľmi zriedkavo, a to len vo forme zlúčenín, často v doprovode skandia, lantánu, céru

a ďalších, najmä ťažkých lantanoidov. Známymi minerálmi yttria sú napr. xenitóm (YPO_4) a bastnazit $(Y,Ce)(CO_3)F$. Celkovo bolo popísaných okolo 160 minerálov yttria, avšak vo svete je priemyselne významných len niekoľko ložísk [3]. Najviac yttria sa používa v luminófoch v elektrozariadeniach, v keramike a priemyselných katalyzátoroch (Obr. 1). Nakoľko možnosti použitia PVZ a yttria nevyvímajúc, sú naozaj veľmi rôznorodé, nie je možné sa zamerať na všetky oblasti. Preto sa vybrali a v nasledujúcej časti popísali len vybrané zdroje yttria.



Obr. 1 Možnosti využitia PVZ [4]

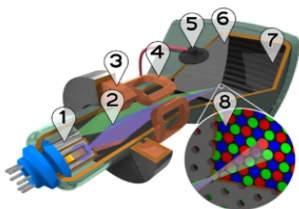
VYBRANÉ ODPADY S OBSAHOM YTRIA

Zaujímavým zdrojom PVZ, no najmä yttria, sú luminofóry vyskytujúce sa v zobrazovacích a osvetľovacích technológiách.

Zobrazovacie technológie

Najviac yttria sa nachádza v luminófore z klasických katódových obrazoviek (CRT, Cathode Ray Tube). Obraz v týchto zariadeniach vzniká pomocou vysielania troch elektrónových diel, ktoré sú usmerované pomocou elektromagnetického poľa vychyvacích cievok (Obr. 2). Lúče dopadajú na tienidlové sklo, na ktorom je nanesený luminófor. Elektróny v danom usmernení dopadajú na presne určené miesto, ktoré sa na určitú dobu rozžiari. Rýchlym opakovaním tohto procesu vzniká na obrazovke obraz [5].

Najpoužívanejšie luminofóry pre optimálne vlastnosti vysokého kontrastu a jasú sú oxidy, sulfidy, kremičitany a fosforenany s kationmi zinku, kadmia, yttria a európie. Ako aktivátory sa používajú najmä yttrium, Ag, Au, Al, Mn, Cu a PVZ. Za priemerný obsah kovov v luminófore sa dá považovať: 9,2 % Zn, 4,6 % Pb, 3,4 % Cd, 3,1 % Al, 0,8 % Y, 0,05 % Ni, 0,002 % Cu a Cr [6].



- | | |
|---|---------------------------|
| 1 | Elektrónové delo (emitor) |
| 2 | Zväzky elektrónov |
| 3 | Zaostrovacie cievky |
| 4 | Vychyvacie cievky |
| 5 | Pripojenie anódy |
| 6 | Maska |
| 7 | Luminiscenčná vrstva |
| 8 | Detail luminofóru |

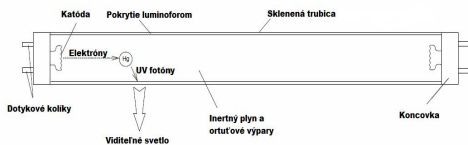
Obr. 2 Princíp fungovania CRT obrazovky [5]

Luminofóry na báze ytria sa v menších množstvách vyskytujú aj v iných druhoch zobrazovacích technológiách, ako sú napríklad LCD (Liquid Crystal Display) a LED (Light Emitting Diode), kde sa nachádzajú v jednotke podsvietenia. Ako potenciálny zdroj PVZ sa javia aj plazmové obrazovky, v ktorých je luminofór nanosený na vnútornej strane obrazovky.

Osvetovacie technológie

Pomerne veľa luminofórov sa nachádza aj v osvetovacích technológiách. Perspektívnym odpadom sú práve fluorescenčné lampy (FL). Je to druh elektrického svetelného zdroja, nízkotlaková ortuová výbojka, ktorá na premenu elektrickej energie na svetelnú využíva žiarenie tlejivého elektrického výboja v parách ortuti. Samotný výboj vyžaruje neviditeľné ultrafialové žiarenie, ktorým je ožarovaná tenká vrstva vhodného luminofóru nanosená na vnútornej strane banky žiarivky. Žiarenie excituje molekuly luminofóru, ktoré následne po návrate do pôvodného stavu emitujú fotóny viditeľného svetla (Obr. 3). Tento jav sa nazýva fluorescencia (odtia je odvodený aj anglický názov žiarivky – fluorescent lamp) [7].

Patria sem kompaktné žiarivky a lineárne žiarivky [7]. FL obsahujú od 2 do 5 % ytria a cca 15 % vápnika. Okrem týchto prvkov obsahujú vo väčšom množstve aj kremík a iné PVZ (La, Eu, Tb) [8].



Obr. 3 Zloženie a princíp fungovania FL [7, 9]

Situácia v spracovaní týchto odpadov je celosvetovo zameraná na demontáž a oddelenie jednotlivých frakcií ako sú sklo, plasty, hliník (tieto je možné alej recyklovať) a luminofór, ktorý následne postupuje do procesu destilácie za účelom zhodnotenia ortuti [10]. Spracovanie luminofóru, z ktorého sa odstráni ortu, je vo veľkej miere v štádiu výskumu. Výskumné aktivity v tejto oblasti sú popísané v nasledujúcej kapitole.

VÝSKUMNÉ AKTIVITY V OBLASTI SPRACOVANIA LUMINOFÓROV A ZÍSKAVANIA YTRIA Z ODPADOV

Možnostiam spracovania tohto nebezpečného odpadu sa venovala aj Innocenzi a kol. [8] vo svojej práci, kde sa skúmala možnosť ako spracovať spolu luminofór z CRT a CFL. Proces pozostával z kyslého lúhovania, leštenia roztoku po lúhovaní použitím NaOH a Na₂S, precipitácie ytria kyselinou šaveovou a kalcinácie šaveovanov za vzniku Y₂O₃. K luminofóru z CRT a MIX sa počas lúhovania pridalo 10 obj. % peroxidu vodíka. Z výluhu sa následne odstránil Zn zrážaním s Na₂S. V konečnom kroku sa použitím roztoku kyseliny šaveovej (40 g/l) vyžrážali šaveany ytria, ktoré sa kalcinovali 1 hod. pri 600 °C za vzniku oxidu ytritého. Nakoľko zloženie použitých luminofórov je rozdielne, tie sa v jednotlivých krokoch spracova-

nia správali rôzne v závislosti od zloženia. Zistili sa nasledovné výťažnosti daného procesu: 95 % pre CRT luminofór, 55 % pre CFL luminofór a 65 % pre CRT+CFL (MIX) luminofór. Istota finálnych produktov bola viac ako 95 %.

Tunso a kol. [11] Jsa taktiež venovali spracovaniu CFL. V odpade sa identifikovala prítomnosť PVZ s priemerným obsahom 8,4 g/kg suchého odpadu, pričom najväčšiu časť tvorili ytrium a európium. Vápnik predstavoval cca 70 g/kg odpadu. Skúmali sa viaceré ťuhovacie podmienky a ako optimálne podmienky sa stanovili roztok kyseliny dusíkej, doba ťuhovania do 24 hod., teplota procesu 20 °C, pomer K:P=10. Pri týchto podmienkach sa dosiahlo vylúhovanie 97 % ytria a 95 % európie. Kovy z roztokov je možné následne selektívne získať iónovou výmenou.

Rabah [12] vo svojej práci popisuje získavanie PVZ z lmp tlakovým ťuhovaním v zmesi kyselín. Vápnik sa z vyluhu odstráni precipitáciou a získané sírany Y a Eu sa prídavkom tiokyanátu draselného transformovali na tiokyanáty. Tieto tiokyanáty sa následne z roztoku získavali pomocou organických rozpúšťadiel. Tie isté kovy sa získali redukciou plynným vodíkom.

Na základe uvedeného sa možnosti získavania ytria z odpadových luminofórov pri nastavení vhodných podmienok javia ako reálne. Avšak je potrebné bližšie skúmať mechanizmy daných procesov a správanie sa ytria a iných PVZ obsiahnutých v odpade.

ZÁVER

Je nesporné, že PVZ sa dostávajú do popredia záujmu mnohých krajín. Nakoľko produkciu týchto kovov kontroluje najmä Čína, ako zaujímavou možnosťou získavania PVZ sa javí ich recyklácia z druhotných surovín.

Tento príspevok bol zameraný na popis základných vlastností, výskytu a možnosti využitia vybraného PVZ, ytria. Avšak sa popísali základné princípy fungovania vybraných technológií (CRT a FL), v ktorých sa ytrium nachádza a možnosti získavania ytria z týchto odpadov.

Ytrium je možné získať aj z druhotných surovín, a to hydrometalurgickými postupmi zahŕňajúcimi ťuhovanie a následné získavanie Y z roztoku. Bolo popísaných viacero postupov, pričom každý disponuje špecifikami, ktoré je dôležité dodržať pre získanie predajného produktu s vysokou čistotou a možnosťou následného využitia.

V súvislosti s množstvom odpadov s obsahom PVZ sa ako vhodná javí možnosť zmiešania vybraných odpadov, za účelom nakoncentrovania záujmových zložiek, hoci to prináša zvýšené nároky na čistenie roztokov a získanie dostatočného množstva čistých zlúčenín ytria.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0293/14 a za jeho finančnej podpory. Tento príspevok vznikol vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj, pre projekt: Univerzitný vedecký park TECHNICOM pre inováčné aplikácie s podporou znalostných technológií, kód ITMS: 26220220182, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

LITERATÚRA

[1] KOCHMANOVÁ, A. – MIŠKUFOVÁ, A. – PETRÁNIKOVÁ, M.: Význam prvkov vzácnych zemín a možnosti ich získavania z použitých batérií [online]. Košice,

- TU, 2009. [cit. 2014– 4- 12]. Dostupné na internete: <<http://www.censo.sk/clanky/RPPBA%20Kochmanova.pdf>>
- [2] REMY H. Anorganická chemie II, 1962, 04-626-62
- [3] Dostupné na internete: <<http://www.prvky.com/39.html>> [cit. 2014-04-14]
- [4] Dostupné na internete: <<http://www.cim.org/en/RareEarth/Home/GlobalUseofREEs.aspx>> [cit. 2014-04-18]
- [5] KOCHMANOVÁ, A. – MIŠKUFOVÁ, A.: Sú asnos a budúcnos spracovania vyradených obrazoviek a luminofórov: as 1. In: Odpady. ro . 8, 2008, . 10, s. 10-15. Dostupné na internete: <http://www.censo.sk/clanky/Odpady%2010_2008.pdf> [cit. 2014-04-24]
- [6] Dostupné na internete: <<http://www.sazp.sk/slovak/periodika/enviromagazin/enviro2005/enviro1/priloha%201-2005.pdf>> [cit. 2014-04-24]
- [7] Dostupné na internete: <<http://svf.uniza.sk/kpsu/pages/grunova/material/zan/osvetlenie.pdf>> [cit. 2014-04-18]
- [8] INNOCENZI et. al: Recovery of yttrium from cathode ray tubes and lamp's fluorescent powders: experimental results and economic simulation [online], Elsevier, 2013. [cit. 2013-10-13]. Dostupné na internete: <www.sciencedirect.com>
- [9] TUNSU, C. - RETEGAN, T. - EKBERG, Ch.: Sustainable process development for recycling of fluorescent phosphorous powders – rare earths and mercury separation [online]. Gothenburg, 2011. [cit. 2013-11-14]. Dostupné na internete: <http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/local_157270.pdf>
- [10] Dostupné na internete: < <http://www.sazp.sk/pdf/COH/elektrorec.pdf>> [cit. 2013-11-25]
- [11] TUNSU, C. - RETEGAN, T. - EKBERG, Ch.: Characterization and leaching of real fluorescent lamp waste for the recovery of rare earth metals and Merkury [online], Elsevier, 2014. [cit. 2014-04-12]. Dostupné na internete: <www.sciencedirect.com>
- [12] RABAH, M.: Recyclables recovery of europium and yttrium metals and some salts from spent fluorescent lamps [online]. USA: Elsevier, 2007. [cit. 2013 – 12 – 7]. Dostupné na internete: <www.sciencedirect.com>

MOŽNOSTI RECYKLÁCIE ZINKU A JEHO ZLÚČENÍN Z OCELIARENSKÝCH ÚLETOV

RECYCLING POSSIBILITIES OF ZINC AND ZINC COMPOUNDS FROM STEELMAKING DUST

Gréta Maruškinová

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

ABSTRACT

The aim of this work is to characterize zinc and its compounds in terms of physical and chemical properties, describe their possibilities of use and methods of their production. This work also provides a review of the recycling of zinc and its compounds from steelmaking dust.

ÚVOD

V súasnosti približne 25 % celosvetovo vyprodukovaného zinku predstavuje recyklovaný zinok. Záujem o spracovanie druhotných surovín s obsahom zinku narastá z viacerých dôvodov, ku ktorým možno zaradiť prísnejšie právne predpisy v oblasti životného prostredia obmedzujúce skládkovanie odpadov obsahujúcich ťažké kovy a taktiež fakt, že sa jedná o cenný zdroj zinku a iných záujmových kovov. Medzi takéto druhotné suroviny zinku patria aj oceľiarenské úlety, ktorých zhodnocovanie je problémom oceľiarenskeho priemyslu v celosvetovom meradle.

CHARAKTERISTIKA ZINKU



Zinok je sivobiely neušachtilý kov s modrastým nádychom, patriaci medzi 24 najrozšírenejších prvkov v zemskej kôre [1]. Tabuľka 1 zobrazuje odhady rezerv zinku v jednotlivých rokoch.



Tab. 1 Odhad rezerv zinku v jednotlivých rokoch [1]

Rok	Globálna produkcia rafinovaného zinku (Mt)	Identifikované rezervy zinku (Mt)	Životnosť rezerv zinku (v rokoch)
1980	6,1	140	23
1990	7,3	144	20
2000	7,6	190	25
2010	12,9	250	19

Povrch Zn sa na vlhkom vzduchu pokrýva tenkou vrstvou oxidov sivej farby [2]. Vzniknuté oxidy znemožňujú ďalšiu oxidáciu kovu, a tým chránia kov pred koróziou [3]. Tabuľka 2 popisuje vlastnosti, výrobu, použitie a cenu zinku a jeho vybraných zlúčenín.

Tab. 2 Vlastnosti, výroba, použitie a cena zinku a jeho vybraných zlúčenín [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]

Zinok/Zn	
	
Vlastnosti	ažký, neušachtilý kov sivobielej farby, antikorózne vlastnosti, mäkký, akho tavný, teplota tavenia 419,5 °C, teplota varu 907 °C, štvrtý najpoužívanejší kov, stredne reaktívny, amfoterný, reaguje s kyslíkom a inými nekovmi, pri 700 °C reaguje s vodnou parou za vzniku ZnO
Výroba	<ul style="list-style-type: none"> hydrometalurgický spôsob výroby Zn – pozostáva z lúhovania Zn koncentráty v H₂SO₄, istenia roztoku po lúhovaní pomocou praženia, cementácie práškovým zinkom, elektrolytického získavania Zn s použitím Al katódy. Elektrolytický zinok sa pretavuje a odlieva do ingotov. Ingoty zinku môžu mať rôzne stupne istoty: High Grade (HG) 99,95 % a Special High Grade (SHG) 99,99 % zinku. pyrometalurgický spôsob výroby Zn – Imperial Smelting Process – sa zakladá na redukcií tavenia Zn – Pb koncentráty pomocou koksu, pod rovnice $ZnO + C = Zn(g) + CO$
Použitie	<ul style="list-style-type: none"> pozinkovanie – 50 % vyprodukovaného zinku výroba rôznych druhov zliatin, predovšetkým mosadze (zliatina medi so zinkom) výroba oxidu zino natého
Cena	2051 USD/t
Oxid zino natý/ZnO	
	
Vlastnosti	najrozšírenejšia zlúčenina Zn, biela farba, transparentnosť pre viditeľné svetlo, absorbent ultrafialového svetla, reaguje s kyselinami aj so zásadami, nízka rozpustnosť vo vode, absorbuje vodnú paru a oxid uhličitý zo vzduchu a vytvára zásaditý uhličitý zino natý, reaguje s H ₂ S za vzniku ZnS – komerčne využitie pri odstraňovaní H ₂ S, pri teplote 1975 °C sa rozkladá na Zn pary a kyslík
Výroba	<p>Nepriamy (Francúzsky) spôsob – kovový zinok sa taví v grafitovom kelímku a odparuje sa pri teplote nad 907 °C. Zn pary okamžite reagujú s kyslíkom za vzniku ZnO.</p> <p>Priamy (Americký) spôsob – východiskovým materiálom sú rôzne zneistené kompozity Zn. Zn je redukovaný zahrievaním s uhlíkovými látkami (napr. antracit) za vzniku Zn párov, ktoré sa oxidujú ako v nepriamom procese.</p> <p>Mokrý chemický proces – je založený na získavaní Zn zlúčenín (ZnCO₃, Zn(OH)₂) z roztokov pomocou zrážania. Zn zlúčeniny sú následne kalcinované pri teplotách 800 °C.</p> <p>Elektrolýza roztoku hydrogenuhličitánu sodného - pomocou Zn anódy za vzniku hydroxidu zino natého a vodíka. Zn(OH)₂ sa následne zahrievaním rozkladá na ZnO.</p> <p>Syntéza ZnO nanovláčiek z vodných roztokov – sa zvyčajne vykonáva pri teplote 90 °C z ekvimolárneho vodného roztoku dusičnanu zino natého a hexaamínu, za prídavku napríklad polyetylénglykolu, ktorý zlepšuje kvalitu ZnO vláčiek</p>
Použitie	<ul style="list-style-type: none"> gumársky priemysel – ZnO ako vulkanizačné činidlo keramika a sklo – ZnO znižuje teplotu tavenia glazúry a využíva sa ako

	<p>pigment</p> <ul style="list-style-type: none"> • katalyzátor organických reakcií, napríklad dehydrogenácie • piezoelektrické zariadenia a semikonduktory • farmaceutický priemysel – antiseptické prípravky • na výrobu zinok dialkyl dithio fosfátu ako prísady do mazacích olejov • na výrobu boritanu zino natého ako retardéru horenia • na výrobu antikoročných fosfore nanových náterov a povlakov
Cena	1000 – 2000 USD/t
Sulfid zino natý/ZnS	
	
Vlastnosti	biela kryštalická látka, dôležitý polovodi skupiny II – VI, teplota tavenia 1700 °C, tvrdos (Mohs) – 3, vo vode nerozpustný
Výroba	• zrážaním z roztoku zino natých solí pomocou sulfidu amónneho
Použitie	<ul style="list-style-type: none"> • zmes ZnS a síranu bárnateho sa využíva ako biely pigment známy ako Litopón • detektor alfa žiarenia • spolu so selenidom zinku ZnSe sa ZnS využíva v infra ervenej optike • tla iarenské farby • práškové náterové hmoty • lepidlá • LED diódy, elektroluminiscen né a katodoluminiscen né displeje
Cena	600 – 900 USD/t
Síran zino natý/ZnSO₄	
	
Vlastnosti	biela farba, kryštalická štruktúra, teplota tavenia 100 °C, teplota varu 500 °C, dobre rozpustný vo vode, hygroskopický
Výroba	<ul style="list-style-type: none"> • rozpúš aním Zn odpadov v zriedenej kyseline sírovej a následnou kryštalizáciou • opatrným pražením síranu zino natého • odparovaním vodného roztoku ZnSO₄ pod teplotou 39 °C kryštalizuje modrá skalica (ZnSO₄·7H₂O) • pri teplote nad 39 °C kryštalizuje ZnSO₄·6H₂O • pri teplote nad 70 °C kryštalizuje ZnSO₄·H₂O
Použitie	<ul style="list-style-type: none"> • na prípravu Lithoponu • impregnácia dreva • na prípravu zinkovacích kúpe ov • pri výrobe Zn zlu enín • po nohospodárstvo – výroba hnojív • farbiarský priemysel – výroba zinkových farieb
Cena	600 – 900 USD/t - ZnSO ₄ ·H ₂ O 320 – 580 USD/t - ZnSO ₄ ·7H ₂ O

MOŽNOSTI ZÍSKAVANIA ZINKU A JEHO ZLÚ ENÍN Z OCELIARENSKÝCH ÚLETOV

V dnešnej dobe približne 75 % zinku spotrebovaného vo svete pochádza z vy aženej rudy a 25 % predstavuje recyklovaný alebo sekundárny zinok. Úroveň recyklácie zinku sa zvyšuje každým rokom, o súvisí aj s vývojom technológií v oblasti výroby zinku z druhotných surovín [2]. Medzi možné druhotné suroviny zinku patria aj oceliarske úlety, ktoré môžu byť principiálne spracúvané dvoma spôsobmi, a to pyrometalurgicky a hydrometalurgicky. Hydrometalurgický spôsob sa považuje za environmentálne prijateľnejší pre spracovanie materiálov s relatívne nízkym obsahom zinku [9].

Ruiz a kol. [9] sa zaoberali hydrometalurgickým spôsobom spracovania oceliarskych úletov s cieľom získať ZnO vysokej čistoty. V prvom kroku úlety podrobili lúhovaniu vo vode, pri izbovej teplote, za účelom odstránenia chloridov obsiahnutých vo vzorke. Ďalšie experimenty boli zamerané na lúhovanie úletov pomocou roztoku uhličitanu amónneho o koncentrácii 100 g/l a pH roztoku 10,5. Priemerná úroveň prechodu zinku do roztoku sa pohybovala na úrovni 45 %. Roztok po lúhovaní úletov bol následne podrobený cementácii práškovým zinkom, pri teplote 20 °C, po asi 10 minútach a pri množstve pridaného zinku 5 g. Výsledky cementácie poukazujú na takmer úplné odstránenie medi, kadmia a olova z roztoku. Po cementácii bol roztok spracovaný destiláciou pri teplote 80 – 90 °C, za účelom precipitácie uhličitanu zinku natého. Posledným krokom spracovania oceliarskych úletov bola kalcinácia uhličitanu zinku natého. Najoptimálnejšie podmienky kalcinácie boli stanovené na teplotu 900 °C a reakčný čas 2 hodiny. Výsledným produktom kalcinácie pri týchto podmienkach bol čistý ZnO s obsahom Zn 80,34 %. Tsakiridis a kol. [10] lúhovali úlety z elektrickej oblúkovej pece v zriedenej kyseline sírovej o koncentrácii 1,5 mol/l. Pre spracovanie roztoku po lúhovaní úletov navrhli proces skladajúci sa zo štyroch krokov, a to: odstránenia železa jarositovým zrážaním pri pH 3,5 a teplote 95 °C, kvapalinovej extrakcia zinku pomocou extraktora inidla Cyanex 272, pri pH roztoku 3,5 a teplote 40 °C, oddelenia zinku od organickej fázy pomocou premyvania v zriedenej kyseline sírovej (3 mol/l) a teplote 40 °C a elektrolytického získavania zinku zo síranových roztokov (80,37 g/l Zn) pri teplote 38 °C, za použitia Al katódy a Pb anódy, pri konštantnej prúdovej hustote 500 A/m². Pri daných podmienkach bola dosiahnutá prúdová úroveň 92 %. Langová a kol. [11] vo svojej práci popisujú hydrometalurgické spracovanie úletov z elektrickej oblúkovej pece a oceliarskych kalov za účelom získavania zinku. Úlety boli lúhované v zriedenej kyseline sírovej o koncentrácii 0,3 M, za použitia mikrovlnného ohrevu a zvýšeného tlaku, pri teplote 260 °C. Výťažnosť Zn do roztoku bola pri daných podmienkach 92 %. Do roztoku prešlo aj železo (Fe²⁺), ktoré bolo v úletoch prítomné vo forme wüstitu a magnetitu. Väčšina železa sa z roztoku vyzrážala vo forme hematitu. Koncentrácia železa sa v roztoku výrazne znížila použitím peroxidu vodíka na začiatku experimentu, čím sa dosiahla výťažnosť zinku do roztoku o hodnote 99 %.

Z literárneho prehľadu vyplýva, že oceliarske úlety je možné spracovať hydrometalurgickým spôsobom s cieľom získať zinok alebo jeho komerne predajné produkty. Väčšina štúdií je zameraná na získavanie elektrolytického zinku, aj keď spracovanie úletov s cieľom získať predajné produkty zinku vo forme Zn zliatin môže byť ekonomicky efektívnejšie. Preto je potrebné zaoberať sa aj problematikou spracovania oceliarskych úletov za účelom získania komerne predajných Zn zliatin.

ZÁVER

Zinok si vďaka svojim vlastnostiam nachádza uplatnenie vo viacerých odvetviach priemyslu. Keďže zásoby zinku sú obmedzené, do popredia sa dostáva jeho výroba z druhotných surovín, medzi ktoré patria aj úlety z elektrickej oblúkovej pece. Úlety z EOP sú vedajším produktom výroby ocele a sú hodnotené ako nebezpečný odpad vzhľadom na ich obsah ťažkých kovov, medzi ktoré patrí aj Zn. Okrem získania zinku, prípadne jeho zlučenia, recyklácia oceliarskych úletov prináša aj iné výhody, medzi ktoré patrí aj zníženie množstva nebezpečného odpadu a/alebo jeho premena na ostatný odpad. Práca sa zaoberá možnosťami recyklácie zinku a jeho zlučenia z úletov z elektrickej oblúkovej pece.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0293/14 a za jeho finančnej podpory. Tento príspevok vznikol vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj, pre projekt: Univerzitný vedecký park TECHNICOM pre inovatívne aplikácie s podporou znalostných technológií, kód ITMS: 26220220182, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- [1] Zinc Statistics and Information. [online]. U. S. Geological Survey. [cit. 18. 3. 2014]. Dostupné na internete: <http://minerals.usgs.gov/minerals/>
- [2] Zinc Background Data. [online]. International Lead and Zinc Study Group. [cit. 18. 3. 2014]. Dostupné na internete: <http://www.ilzsg.org/static/backgroundinfo.aspx>
- [3] Refined Zinc Metal. [online]. Geology – Geoscience News and Information. [cit. 20.3.2014]. Dostupné na internete: <http://geology.com/usgs/uses-of-zinc/>
- [4] Properties of Zinc Oxide. [online]. Zinc Oxide. [cit. 20. 3. 2014]. Dostupné na internete: <http://cn-zinc-oxide.com/product.htm>
- [5] Zinc Sulphide. [online]. READE. [cit. 28. 3. 2014]. Dostupné na internete: <http://www.reade.com/products/40-sulfide-compounds-powder/834-zinc-sulfide-zinc-sulphide-zns-sphalerite-wurtzite-zinc-monosulfide-irtran-2-cleartran-cas1314-98-3->
- [6] Zinc Sulphate. [online]. Grillo-Werke AG. [cit. 28. 3. 2014]. Dostupné na internete: <http://www.grillo.de/index.php?id=80&L=2>
- [7] Suwanboon, S. and col.: Physical and chemical properties of multifunctional ZnO nanostructures prepared by precipitation and hydrothermal methods, *Ceramics International* 40, 2014, s. 975 – 983
- [8] LME Zinc. [online]. London Metal Exchange. [cit. 30. 4. 2014]. Dostupné na internete: <http://www.lme.com/en-gb/metals/non-ferrous/zinc/>
- [9] Ruiz and col.: Recycling of an electric arc furnace flue dust to obtain high grade ZnO, *Journal of Hazardous Materials* 141, 2007, s. 33 – 36
- [10] Tsakiridis and col.: Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust(EAFD). Part II: Downstream processing and zinc recovery by electrowinning, *Journal of Hazardous Materials* 179, 2010, s.8–14
- [11] Langová and col.: Zinc recovery from steel - making wastes by acid pressure leaching and hematite precipitation, *Hydrometallurgy* 101, 2010, s. 171 – 173

MOŽNOSTI SPRACOVANIA POUŽITÝCH Nd-Fe-B MAGNETOV

THE POSSIBILITIES TREATMENT OF THE USED Nd-Fe-B MAGNETS

Marek Palenár, Andrea Miškufová

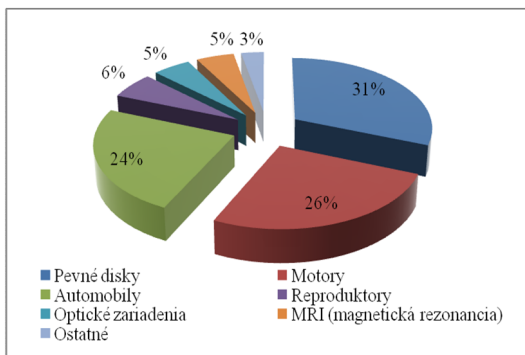
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov

ABSTRACT

The aim of this work is an overview of processing methods of used Nd-Fe-B magnets for the purpose of obtaining neodymium as one of the deficient rare earth element. In the experimental part leaching of Nd-Fe-B magnets in acidic (H_2SO_4 , HCl) and alkaline (NaOH, NH_4OH) solutions is verified. The results showed that neodymium can be leached in acidic solutions, but in alkaline solutions was the yield very low.

ÚVOD

V súčasnej modernej spoločnosti zohrávajú podstatnú úlohu informačné technológie a ich neustála modernizácia. S príchodom nových výkonnejších elektronických zariadení logicky nadobúda produkcia odpadu z elektrických a elektronických zariadení exponenciálny charakter. Tento typ odpadu ale predstavuje cennú sekundárnu surovinu neželezných kovov z ktorých veľký význam z hľadiska strategických surovín predstavujú prvky vzácnych zemín. Jedným z týchto prvkov je aj neodým, ktorého zásoby sú obmedzené a jeho deficit sa predpokladá približne o 20 rokov [1]. V súčasnosti sa recyklácia neodýmu pohybuje celosvetovo v rozmedzí 1-10 %. Majoritné množstvo neodýmu sa používa na výrobu permanentných Nd-Fe-B magnetov. Ich použitie v praxi v rôznych typoch zariadení je znázornené na obr. 1.



Obr. 1 Použitie Nd-Fe-B magnetov v rôznych typoch zariadení [2]

Cieľom tejto práce je na základe literárneho prehľadu popísať možnosti spracovania použitých Nd-Fe-B magnetov a experimentálne overiť ich lúhovateľnosť vo vybraných lúhovacích médiách.

TEORETICKÁ ČASŤ

Možnosti spracovania použitých Nd-Fe-B magnetov

V sfére laboratórneho výskumu boli realizované viaceré experimenty získavania neodýmu z týchto magnetov, a to pyrometalurgické, hydrometalurgické a kombinované metódy.

Niektoré z pyrometalurgických metód spracovania Nd-Fe-B magnetov umožňujú priamu extrakciu neodýmu extrakčným činidlom napríklad Mg alebo Ag, iné využívajú troskové systémy (CaO- SiO₂- Al₂O₃, CaO- CaF₂ resp. B₂O₃) [3- 6].

Hydrometalurgické metódy získavania neodýmu z vyradených Nd-Fe-B magnetov sú založené na lúhovaní zliatiny v silnej minerálnej resp. organickej kyseline, pričom následne sú neodým a ďalšie prvky vzácnych zemín selektívne vytráňované ako podvojný sulfid, oxalát alebo fluorid. Nevýhodou týchto metód je vyššia spotreba chemikálií a prechod železa do roztoku [7].

Keďže prvky vzácnych zemín tvoria plynné chloridy, je možné ich získavať z Nd-Fe-B šrotu aj extrakciou pomocou plynnej fázy, selektívnou chloráciou [8].

Spomedzi týchto metód spracovania sa ukazujú ako environmentálne a energeticky najvhodnejšie hydrometalurgické metódy. Tieto metódy nevyžadujú vysoké prevádzkové náklady a sú podobné procesom získavania PVZ z primárnych surovín. Vo výskumnej sfére bolo zatiaľ publikovaných niekoľko výsledkov lúhovania v kyslých médiách.

Lyman a kol. [9] lúhovali podrobený Nd-Fe-B magnetový šrot, trosku a odpad z primárnej výroby týchto magnetov. Lúhovanie bolo realizované v 2 M roztoku H₂SO₄ bez miešania pri teplote okolia (25 °C) po dobu 24 hodín. Pri týchto podmienkach sa dosiahla 98 %-ná výťažnosť neodýmu do roztoku.

Lee a kol. [10] sa zaoberali lúhovaním vyradených Nd-Fe-B magnetov. Po mechanickej úprave (drvenie, mletie) bol materiál podrobený lúhovaniu v H₂SO₄ a v HCl. V oboch médiách pri koncentráciách kyselín 3 M (H₂SO₄ a HCl), teplote lúhovania 27 °C, pomere K:P= 0,02 a dobe lúhovania 120 minút boli dosiahnuté 100 %-né výťažnosti Nd a Fe a 99,5 % výťažnosť B.

Itakura a kol. [11] hydrotermálne spracovávali Nd-Fe-B šrot v zmesi roztokov kyselín 3 M HCl a 0,2 M (COOH)₂. Pri teplote 110 °C, dobe lúhovania a zároveň aj precipitácie 6 hodín sa získal neodým vo forme precipitátu Nd₂(C₂O₄)₃.xH₂O s čistotou 99,8 %.

Z uvedených experimentálnych štúdií vyplýva, že mechanickej predúpravou použitých Nd-Fe-B magnetov a následným lúhovaním v kyslých roztokoch (H₂SO₄ a HCl) sa dosiahli vysoké výťažnosti neodýmu do roztoku už pri nízkych teplotách.

EXPERIMENTÁLNA AS**Materiál a metodika experimentov**

Pre hydrometalurgické spracovanie boli použité poniklované spekané Nd-Fe-B magnety z vyradených pevných diskov. Po ich úprave demagnetizáciou v komorovej peci (Curieho teplota 340 °C), boli podrobené drveniu a následne mletiu vo vibračnom mlyne (po dobu 2 minút). Kvartáciou sa získala reprezentatívna vzorka, ktorá bola podrobená chemickej analýze kde sa použitím atómového absorpčného spektrometra Varian AA240+ stanovil obsah Nd, Fe a Ni. Ďalšie prvky, ktoré ešte môžu obsahovať Nd-Fe-B magnety sú B a Dy. Výsledky chemickej analýzy sú uvedené v tab. 1.

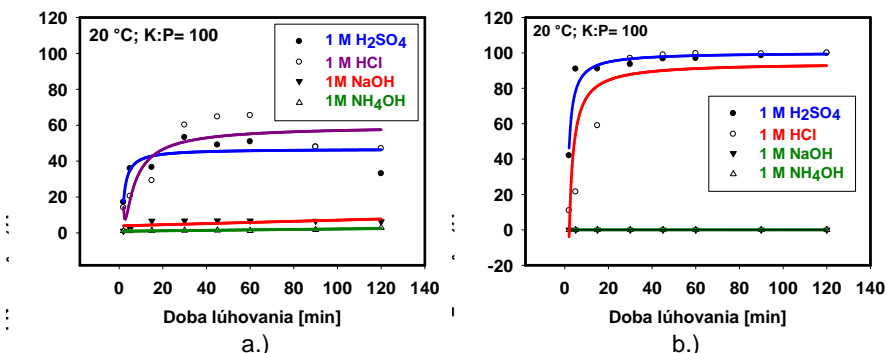
Tab.1 Výsledky chemickej analýzy demagnetizovanej a mechanicky upravenej Nd-Fe-B zliatiny

Prvok	Nd	Fe	Ni
[%]	38,23	56,39	2,99

Na lúhovanie boli použité 4 g vzorky a 400 ml lúhovacieho média (K:P=100). Pre experimentálne štúdium boli zvolené roztoky H_2SO_4 , HCl, NaOH a NH_4OH o koncentracii 1M. Experimenty prebiehali v štandardnej lúhovacej aparatúre pri podmienkach: teplota okolia (20 °C), 250 ot.min⁻¹, doba lúhovania 120 min. Cieľom experimentálneho štúdia bolo overiť lúhovacie demagnetizovaných a mechanicky upravených Nd-Fe-B magnetov vo vybraných médiách a na základe dosiahnutých výsledkov navrhnúť ďalšie experimentálne smerovanie práce.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Kinetické krivky lúhovania Nd a Fe v jednotlivých médiách sú znázornené na obrázku 2 a.) a b.)



Obr. 2 Kinetické krivky lúhovania a.) Nd a b.) Fe v kyslých a zásaditých médiách

Z dosiahnutých výsledkov znázornených na obr. 2 a.) vyplýva, že v kyslých médiách (HCl a H_2SO_4) sa neodým lúhuje, pričom v roztoku 1M HCl sa dosiahla približne 65% - ná výťažnosť a v roztoku 1 M H_2SO_4 približne 50% - ná výťažnosť neodýmu. V zásaditých médiách sa neodým lúhoval, ale dosiahli sa veľmi nízke

vý ažnosti (v roztoku 1M NaOH iba 7 % a v roztoku 1 M NH₄OH bola vý ažnos neodýmu len 3 %-ná).

Pri lúhovaní železa bola dosiahnutá vý ažnos 100 % v prípade kyslých roztokov, v prípade zásaditých roztokov sa železo nelúhovalo. Podobne ako železo sa správal aj nikel v kyslých a zásaditých médiách, kde sa takmer vôbec nelúhoval, preto sa jeho vý ažnos pri experimentoch alej nesledovala.

Z h adiska alšieho experimentálneho štúdia je potrebné sledova vý ažnosti kovov predovšetkým Nd zmenou podmienok lúhovania (koncentrácia lúhovacieho média, teplota, pomer K:P, doba lúhovania, rýchlos miešania).

alej je potrebné otestova vplyv teploty na vý ažnos neodýmu v roztoku NaOH, resp. NH₄OH, v ktorom sa železo a nikel nelúhujú a dosahujú sa nízke vý ažnosti. To by mohlo by výhodou pre selektívne oddelenie neodýmu. Rovnako je potrebné zaobera sa možnos ami získavania Nd zo vzniknutých výluhov.

ZÁVER

Neodým ako jeden z kritických prvkov vzácnych zemín zaberá najvä šiu oblas použitia predovšetkým v oblasti výroby Nd-Fe-B magnetov, pri om až 31 % týchto magnetov sa použije pre výrobu pevných diskov osobných po íta ov. Z h adiska deficitu tohto prvku a ceny, je potrebné h ada vhodné riešenia jeho recyklácie. Ako najvhodnejšie sa javia hydrometalurgické metódy recyklácie, ktoré sú environmentálne a ekonomicky najvhodnejšou vo bou aj s oh adom na množstvo odpadu z Nd-Fe-B magnetov. Cie om experimentálnej asti tejto práce bolo overenie lúhovania Nd a Fe z Nd-Fe-B magnetov v kyslých a zásaditých médiách. Výsledky poukázali na potrebu alšieho hydrometalurgického štúdia zmenou parametrov lúhovania za ú elom dosiahnutia vyšších vý ažností neodýmu do roztoku.

PO AKOVANIE

Táto práca vznikla v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0293/14 a za jeho finan nej podpory. Tento príspevok vznikol v aka podpore v rámci opera ného programu Výskum a vývoj, pre projekt: Univerzitný vedecký park TECHNICOM pre inova né aplikácie s podporou znalostných technológií, kód ITMS: 26220220182, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

LITERATÚRA

- [1] Rare earth elements 101; [online].[cit.2014-01-01]. Dostupné na internete: < http://www.iamgold.com/files/REE101_April_2012.pdf >
- [2] U. S. Department of energy: Critical Materials Strategy ; [online]. [cit.2013-10-24]. Dostupné na internete: < http://energy.gov/sites/prod/files/DOE_CMS2011_FINAL_Full.pdf >
- [3] OKABE a kol.: Direct extraction and Recovery of neodymium metal from Magnet Scrap; Materials Transactions, Vol.44, No. 4 (2003) pp.798 to 801
- [4] TAKEDA, O. a kol: Phase equilibrium of the system Ag-Fe-Nd, and Nd extraction from magnet scrap using molten silver; Journal of Alloys and Compounds 379 (2004) 305-313

- [5] YANG, Y. a kol.: Recovery of rare earth elements from EOL permanent magnets with slag extraction; 3rd International Slag Valorisation Symposium, Leuven, 19-20/03/2013
- [6] SAITO, T. a kol.: The extraction of Nd from waste Nd-Fe-B alloys by the glass slag method; Journal of Alloys and Compounds 353 (2003) 189-193
- [7] BINNEMARS, K.: Recycling of rare earths: a critical review; Journal of cleaner production xxx (2013) 1-22
- [8] ITOH, M. a kol.: Novel rare earth recovery process on Nd-Fe-B magnet scrap by selective chlorination using NH_4Cl ; Journal of Alloys and Compounds 477 (2009) 484-487
- [9] LYMAN, W. a kol.: Recycling of Neodymium Iron Boron Magnet Scrap; Report of investigations 1993
- [10] LEE, Ch-H. a kol.: Selective leaching process for neodymium recovery from scrap Nd-Fe-B magnet; The Minerals, Metals a Materials Society and ASM International 2013
- [11] ITAKURA, T a kol.: Resource recovery from Nd-Fe-B sintered magnet by hydrothermal treatment; Journal of Alloys and Compounds 408-412 (2006) 1382-1385

SPRÁVANIE SA ZINKU V PROCESSE HYDROMETALURGICKÉHO SPRACOVANIA SALMIAKOVÉHO STERU

BEHAVIOUR OF ZINC IN PROCESS OF HYDROMETALLURGICAL TREATMENT OF FLUX SKIMMING

Jana Pirošková, Jarmila Trp evská

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. For experimental purposes, flux skimming samples was supplied from Slovak and Czech company. Aim of the experiments was to determine the influence of the leaching medium for recovery of zinc in solution. Experiments were conducted at a constant temperature of 20°C, leaching time of 60 min. and constant ratio S:L=1:20. As leaching medium was used distilled water and various solution concentration of HCl (0.25, 0.5 and 2M). Optimal conditions are as follows for sample A: 0.25 M HCl, 20°C, S:L=1:20 and leaching time of 5 minutes and for sample B: 2M HCl, 20°C, S:L=1:20 and leaching time of 60 minutes.

ÚVOD

V oblasti povrchovej úpravy patrí k moderným trendom ochrany oce ových výrobkov technológia žiarového zinkovania. Zinkový povlak možno vytvori viacerými spôsobmi, pri om medzi najviac využívaný spôsob vytvárania zinkového povlaku je *žiarové zinkovanie ponorom*. Tento proces sa pod a technológie rozde uje na *kontinuálne a kusové*. Dôležitou operáciou je nanášanie tavidla, ktoré rozde uje kusové žiarové zinkovanie ponorom na *suché a mokré* žiarové zinkovanie. Pri *mokrom kusovom žiarovom zinkovaní (MKŽZ)* oce ové diely postupujú na zinkovanie ešte mokré z procesu morenia [1-3].

ÚLOHA TAVIDLA A VZNIK ŠPECIFICKÉHO ODPADU

Hlavnou úlohou tavidla v procese MKŽZ je rozpúš a povrchové oxidy tvoriace sa na oceli po morení a aktivova povrch ocele pre reakciu ocele so zinkom. Tavidlo je tvorené z vä šej asti NH_4Cl , do ktorého sa pridáva malé množstvo peniaceho inidla (glycerol) [4,5]. Pri mokrom procese zinkovania sa na hladine roztaveného zinku v oddelenej asti vane nachádza napenené tavidlo. Zinkovanie oce ových dielcov sa vykonáva práve v tejto asti vane, kedy výrobky ešte mokré z procesu morenia vstupujú do roztaveného zinku cez vrstvu tavidla do druhej asti vane bez tavidla.

V procese dochádza k tvorbe odpadov s charakterom kvapalným, plynným a tuhým. 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 kúpe a v oddelenejasti vane. Chlorid amónny, ktorý tvorí tavidlo sa v priebehu zinkovania stráca odparovaním, ale aj reakciami medzi zinkom, oxidom zinku a železom [4]. Neaktívne tavidlo sa z hladiny roztaveného zinku odstraňuje v pravidelných časových intervaloch približne každé 4 - 8 hod. Odstránenie musí byť dôsledné, aby sa minimalizovalo zachytenie zinku v stere.

Zloženie salmiakového steru pod a jednotlivých autorov je uvedené v (Tab.1).

Tab. 1 Obsah prítomných fáz v salmiakovom stere

Prítomné fázy v salmiakovom stere						
Autor	Zn [%]	ZnCl ₂ [%]	ZnO [%]	AlCl ₃ [%]	solí	zvyšok
Kunhalmi [5] Krištofová [6]	18-22	-	30-35	-	NH ₄ Cl ZnCl ₂ ZnCl ₂ .2NH ₄ Cl	Fe ₂ O ₃
Sjoukes [7]	5.6	48.1	27.4	3.1	-	iné chloridy, oxidy Al, Fe, Cd

Zdroj [8] uvádza, že celkový obsah zinku v salmiakovom stere je približne 40%.

Podľa Vyhlášky MŽP SR 284/2001 Z.z., ktorou sa ustanovuje „Katalóg odpadov“ je salmiakový ster zaradený do kategórie „nebezpečný odpad“ [9].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Materiál a metodika experimentov

Na experimentálne účely boli poskytnuté vzorky salmiakového steru zo SR (vzorka A) a R (vzorka B).

Dodané vzorky salmiakového steru bolo potrebné pred samotným procesom lúhovania podrobiť úpravnickým metódam ako drvenie (+1,25mm) a mletie (-1,25 mm). Po úprave a homogenizácii nasledovala kvartácia s cieľom získania reprezentatívnej vzorky. Vzorky boli podrobené chemickej analýze metódou AAS s cieľom kvantitatívneho stanovenia prvkov (Tab.2).

Tab. 2 Chemické zloženie dodaných vzoriek salmiakového steru

Vzorka	Obsah stanovených prvkov [hm. %]						
	Zn	Cl ⁻	Fe	Al	Si	Pb	Zvyšok
Vzorka A	46,78	22,7	0,03	0,12	-	-	30,37
Vzorka B	43,86	31,92	0,15	0,19	1,49	0,02	22,37

Dodané vzorky steru boli podrobené RTG difrakčnej fázovej analýze Tab.3. Na získanie difrakčného záznamu bol použitý difraktometer SEIFERT XRD 3003/PTS. Difrakčný záznam bol analyzovaný programom DIFFRAC.EVA s databázou PDF2 a programom TOPAS.

Tab. 3 Fázové zloženie salmiakového steru

Vzorka	Kvalitatívna RTG difrakčná analýza	Kvantitatívna RTG difrakčná analýza
Vzorka A	Zn(OH)Cl	96.43hm.%
	NH ₄ Cl	3.57hm.%
Vzorka B	Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂ .H ₂ O	70.83hm.%
	ZnCl ₂ (NH ₃) ₂	5.15hm.%
	(NH ₄) ₂ ZnCl ₄	24.02hm.%

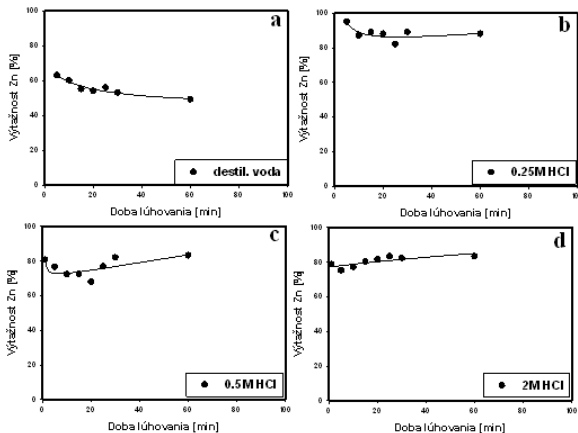
Fáza simonkolleit Zn₅(OH)₈Cl₂.H₂O vzniká po jednom dni na zinkovom povlaku. Zároveň táto fáza je charakterizovaná ako korózný produkt, ktorý vzniká na Zn povlaku [10].

Podmienky lúhovania salmiakového steru

Experimenty boli vykonávané pri konštantných otáčkach (200 ot./min.) v sklenenom reaktore, ktorý bol ponorený vo vodnom kúpeli pri teplote 20°C. Používali sa dve lúhovacie médiá (či istá destilovaná voda a HCl) o objeme 400 ml. Kyselina chlorovodíková mala nasledujúce koncentrácie: 0,25; 0,5 a 2M. Doba lúhovania bola 60 minút. Experimenty boli uskutočnené pri rovnakom pomere K:P = 20:1. V časových intervaloch 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 a 60 minút boli odoberané kvapalné vzorky o objeme 10 ml, v ktorých sa metódou AAS stanovil obsah Zn.

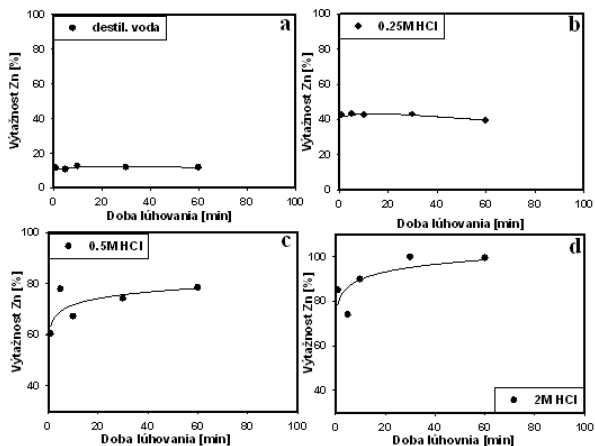
Výsledky a diskusia

Na Obr.1 (b-d) sú zobrazené kinetické krivky vylúhovania zinku pri konštantnej teplote 20°C, konštantnom pomere K:P = 20:1 a pri rôznych koncentráciách HCl. Obrázok 1(a) zobrazuje kinetickú krivku výťažnosti Zn pri už vyššie spomínaných konštantných podmienkach ale v prostredí destilovanej vody.



Obr. 1 Výťažnosť Zn pri 20°C, K:P = 20:1 v prostredí destil. vody a HCl (vzorka A)

Obr.2 (b-d) zobrazuje kinetické krivky vylúhovania zinku pri konštantnej teplote 20°C, konštantnom pomere K:P = 20:1 a pri rôznych koncentráciách HCl. Na obrázku 2(a) je zobrazená kinetická krivka výťažnosti Zn pri konštantných podmienkach ale v prostredí destilovanej vody.



Obr. 2 Výťažnosť Zn pri 20°C, K:P = 20:1 v prostredí destil. vody a HCl (vzorka B)

Výsledky lúhovania salmiakového steru (vzorka A) v destilovanej vode je zobrazené na Obr.1(a). Z týchto kinetických kriviek vyplýva, že už v piatej minúte lúhovania sa do vodného roztoku vylúhovalo približne 62% Zn. S predlžujúcou sa dobou lúhovania výťažnosť zinku mierne klesala. Obr.2(a) zobrazuje kinetické krivky výťažnosti Zn zo salmiakového steru (vzorka B) v prostredí destilovanej vody. Výťažnosť zinku v danom prostredí bola dosiahnutá po celej dobe lúhovania približne 15%. Táto výťažnosť je v porovnaní so vzorkou A Obr.1(a) nižšia, čo je pravdepodobne spôsobené tým, že zinok je vo vzorkách prítomný v rôznych fázach (vi vyššie RTG). Vzorka B obsahuje zinok vo forme simonkolleitu ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$), táto fáza je vo vodnom prostredí stabilná. To potvrdzuje aj kinetická krivka výťažnosti zinku.

Z dosiahnutých výsledkov vzorka A (Obr.1(b-d)) možno konštatovať, že najvyššia výťažnosť Zn do roztoku bola dosiahnutá v 0.25M HCl, kde už v piatej minúte lúhovania bola dosiahnutá takmer 100% výťažnosť Zn.

Najvyššia výťažnosť Zn (vzorka B) do roztoku (Obr.2(b-d)) bola dosiahnutá v prostredí 2M HCl. S predlžujúcou sa dobou lúhovania, výťažnosť zinku do roztoku stúpala a v 60 minúte bola dosiahnutá takmer 100% výťažnosť Zn.

ZÁVER

Predložená práca sa zaoberala hydrometalurgickým spracovaním (lúhovaním) salmiakového steru v laboratórnych podmienkach. Cieľom štúdie bolo zistiť vplyv lúhovacieho média a jeho koncentrácie na prevod zinku do roztoku. Z výsledkov možno konštatovať, že optimálne podmienky pre vzorku A sú: 0,25 M HCl, 20°C,

K:P=1:20 a doba lúhovania 5 minút a pre vzorku B: 2M HCl, 20°C, K:P=1:20 a doba lúhovania 60 minút.

PO AKOVANIE

Táto práca vznikla za podpory projektu VEGA 1/0421/14. Tento príspevok vznikol vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj, pre projekt: Univerzitný vedecký park TECHNICOM pre inovatívne aplikácie s podporou znalostných technológií, kód ITMS: 26220220182, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

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.: Průmysl žárovaného zinkování, Ostrava, 2009, s.9-12
- [4] Wilfred S.: Technologie šetící životní prostředí – legislativie EU v praxi myslu žárovaného zinkování., 11.konference žárovaného zinkování, Nové Město na Moravě, s.48 – 54
- [5] Kunhalmi G.: Hutníctvo druhotných neželezných kovov, Edičné stredisko VŠT Košice, 1. Vydanie, 1984, s. 136, 85-632-84
- [6] Krištofová D.: Recyklace neželezných kovov. Ostrava, 2003, USB-Toustrava, s. 24-26, ISBN 80-248-0485-9
- [7] Sjoukes, F.: Chemical reactions in fluxes for hot dip galvanizing., 1990, s.12-13
- [8] ZAFLON Incorporated. Galvanizing wet. [online]. [cit. 2010-11-08]. Dostupné na internete: <http://www.zaflon.com/pdf/zaflon_galvanizing_handbook.pdf>
- [9] Vyhláška MŽP SR 284/2001 Z.z., Katalóg odpadov. [online]. [cit. 2012-11-19]. Dostupné na internete: <<http://www.zakon.sk/>>
- [10] Siggelkow D.: Evaluation of corrosion in crevices where materials with different surface coatings are combined, Uppsala Universitet (2012) p.53, ISSN1650-8297

MODERNÉ SPEKTRÁLNE METÓDY PRI IDENTIFIKÁCIÍ PRVKOV VO VZORKÁCH ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA

MODERN SPECTRAL METHODS FOR IDENTIFICATION OF ELEMENTS IN THE ENVIRONMENTAL SAMPLES

Marianna Dorková, Silvia Ružičková

Katedra Chémie, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Letná 9, Košice

ABSTRACT

The focus of our work reflects on requirements of current analytical practices directed to the application of rapid, reliable and sufficiently sensitive methods providing reliable analytical result for trace to ultra-trace level. Modern analytical methods in terms of sustainable development and environmental protection should be as close as possible to the phenomenon of "green chemistry". Two spectral methods, which will be studied, have potential to meet these claims: SS-ETV-ICP-OES and HR-CS AAS. Our work builds on some of the results obtained from the previous research, it will be comparative in nature ("competitive" method) whereby its aims is to perform optimization, a comprehensive validation, establish key performance parameters in terms of the environmental analysis claims and define the possibilities of their application in the laboratory practice.

ÚVOD

Za aženie životného prostredia ťažkými kovmi predstavuje jeden z vážnych ekologických problémov. Vzhľadom na ich stúpajúcu koncentráciu, ich systematické sledovanie v jednotlivých zložkách životného prostredia (hlavne vo vodách a v sedimentoch) má svoje opodstatnenie, a to z niekoľkých dôvodov. Kovy, na rozdiel od väčšiny organických znečisťujúcich látok, sa neodstraňujú z vodného prostredia prirodzenými samočistiacimi procesmi. Niektoré toxické kovy, ako Hg, Cd, As, Cu, a pod., sa akumulujú v sedimentoch na dne vodných objektov, odkiaľ sa rôznymi procesmi uvoľňujú a prostredníctvom potravinového reťazca sa dostávajú až do ľudského organizmu, v ktorom spôsobujú chronické a akútne otravy. Bez tohto monitoringu ťažkých kovov vo vodných ekosystémoch nie je možné získať reálny obraz o ich prítomnosti a vplyve vo vodách, hlavne v oblastiach zaťažených priemyslom. Preto účelom sú štúdií využívajú moderné analytické inštrumentálne metódy, predovšetkým na báze analýzy roztokov, čo je spojené s mnohými rizikami. Súčasné trendy v analytickej chémii smerujú k aplikácii princípov „zelenej chémie“ [1], ktorým sa najviac približujú priame spektrálne metódy (Solid Sampling - SS), Atómová emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou v kombinácii s elektrotermickým vyparovaním (ETV-ICP-OES) a Atómová absorpčná spektrometria s kontinuálnym zdrojom žiarenia (HR-CS AAS). Z historického pohľadu sa Katedra chémie venuje environmentálnej analýze, vypracovávaní moderných spektrochemických postupov vhodných na identifikáciu anorganických rizikových látok, už od roku 1975. Požiadavky doby sa odzrkadľujú v sofistikovanej inštrumentácii, ktorá by mala poskytnúť spoľahlivý analytický výsledok na stopovej až ultrastopovej úrovni.

vej úrovni. Tieto nároky majú potenciál sp a spomínané dve spektrálne metódy, ktorých optimalizácia, validácia a následna aplikácia v oblasti environmentálnych analýz (voda, pôda, sedimenty, biofilmy, gravita ný prašný spad) je predmetom vedeckého zámeru pracoviska a cie om dizerta nej práce.

TEORETICKÁ AS

Práca je zameraná na porovnanie analytických možností a výkonnostných parametrov principiálne rozdielnych metód, využívajúcich vysokocitlivú detekciu na báze polovodi ových detektorov (CID, CCD), reprezentujúcich priamu analýzu tuhých vzoriek (SS-ETV-ICP-OES) a roztokovú analýzu (HR-CS AAS). Pre ú ely práce bude použité prístrojové vybavenie umož ťujúce priamu analýzu tuhých vzoriek, ktoré sa v minulosti osved ilo pri analýzach rôznych keramických, ažko rozložite ných materiálov a pre roztokovú analýzu, nový (aj na analytickom trhu) atómový absorp ný spektrometer s duálnym režimom (FAAS, GFAAS). Metóda ETV-ICP-OES sa vyzna uje nízkymi nárokmi na predprípravu (homogenizácia) a množstvo vzorky (do 5 mg), ím je ekonomicky i asovo efektívna. Vylú enie nutnosti rozkladu tuhých vzoriek predstavuje zároveň ekologický prístup v aka eliminácii agresívnych chemikálií. Technické parametre spektrometra pre AAS analýzu napriek tomu, že ide o roztokovú metódu, dávajú prís ub zaujímavých analytických možností. Porovnanie priamych a roztokových metód stru ne sumarizuje tabu ka 1.

Tab. 1 Výhody a nevýhody roztokových a priamych metód

	Výhody	Nevýhody
Roztoková analýza	dokonale homogénna vzorka	ve ké zriedenie vzorky
	možnos rozpusti vä šie, reprezentatívne množstvo vzorky	riziko kontaminácie vzorky ne istotami v rozpúš adlách a tavidlách
	jednoduchá kalibrácia pomocou štandardných roztokov	silný vplyv prebytku rozpúš adla na parametre plazmy
	kontinuálny prívod vzorky, asovo stabilný signál	malý podiel rozprášenej vzorky sa dostáva priamo do plazmy
Priama analýza tuhých vzoriek	nevyžaduje rozpúš anie vzorky	problém so zaistením reprezentatívnej vzorky v množstve len nieko ko mg problémy so zabezpe ením homogenity tuhej vzorky
	minimálna úprava vzorky	nedostatok vhodných certifikovaných referen ných materiálov
		iasto ná nutnos použitia prídavkov

ETV-ICP-OES metóda

Progresívna ETV-ICP-OES metóda má svoju históriu a našla si svoje uplatnenie pri analýze vzoriek rôznych matrixov. Prednos ami tejto techniky sú vysoká efektivita transportu, redukcia spektrálnych i nespektrálnych interferencií a možnos ovplyv ovania vyparovacieho procesu pomocou modifikátorov [2]. Nevýhodou

metódy je teplotná limitácia kvety (do 2 800 °C), ktorá obmedzuje možnosť stanovenia ťažkoprchavých zlúčenín (nutnosť použitia modifikátorov). Princíp tejto tandemovej metódy spočíva v odparení tuhej vzorky v grafitovej peci (ETV 4000/Spectral Systems) a následnom transporte vzniknutých párov do budiaceho média – indukcie viazanej plazmy, kde dochádza k atomizácii a budeniu.

SS analýza bude realizovaná pomocou spektrometra IRIS-AP (Thermo Jarrell Ash, USA) s horizontálnym (axiálnym) plazmovým horákom (predpoklad dosiahnutia nízkych detekčných limitov, výhoda oproti radiálnej plazme), echelle optickým systémom a CID detektorom s vysokou rozlišovacou schopnosťou, čo umožňuje vykonať analýzy na stopovej úrovni v širokom rozsahu vlnových dĺžok (165 – 800 nm). Výhodou indukcie viazanej plazmy je nízka intenzita pozadia, vysoká stabilita a reprodukovateľnosť. Priebeh elektrotermického vyparovania vzorky je možné naprogramovať, čím sa minimalizuje matrix efekt a spektrálne interferencie a zároveň je možné sledovať vyparovanie jednotlivých komponentov z rôznych matric pri rôznej teplote. Proces analýzy je riadený spektrometrom pomocou vyhodnocovacieho softvéru TEVA.

HR-CS AAS metóda

V oblasti analytickej kontroly životného prostredia nachádza široké uplatnenie aj metóda AAS poskytujúca možnosť priamej analýzy tuhých vzoriek aj roztokov. Na analytický trh bol komerčne uvedený atómový absorpčný spektrometer s vysokým rozlíšením a kontinuálnym zdrojom žiarenia (HR-CS AAS), ktorého analytické možnosti spôsobili „boom“ v snahe o analýzu vzoriek so zložitým matrixom. Táto inštrumentácia prináša výrazné zlepšenia oproti tradičným žiarovovým zdrojom, ktoré spoívajú v zlepšení stability signálu, novej korekcii pozadia, rozšírení lineárneho rozsahu, možnosti merania na molekulových žiarach a pásoch a použití jediného zdroja žiarenia. Nevýhodami metódy sú napríklad ťažkosť pri dosiahnutí dobrej citlivosti [3] pre komplikované analyty a pamäťové efekty pri použití grafitovej kvety. Vo všeobecnosti však inštrumentácia HR-CS predstavuje významný krok vpred najmä v oblasti mnohoprvkovej analýzy metódou AAS [4].

Pre analýzu roztokov vzoriek bude aplikovaný duálny spektrometer s plameňovou elektrotermickou atomizáciou CONTRAA 700 (Analytik Jena, SRN). Spektrometer obsahuje patentovanú xenónovú výbojku (zdroj kontinuálneho žiarenia), dvojitý „echelle“ monochromátor so synchronizovanou pohybovú optickým hranolom a mriežkou (možnosť rozlíšenia 2 pm v intervale 190 – 900 nm) a CCD fotodetektor. Mnohoprvkovú analýzu je možné efektívne realizovať predovšetkým metódou HR-CS FAAS prostredníctvom režimu rýchlej sekvenčnej analýzy. Spektrometer umožňuje aj analýzu metódou GFAAS. Metóda svojimi parametrami umožňuje zlepšenie stability signálu, výbornú korekciu pozadia, monitorovanie molekulových pásov a poskytuje použitie jediného zdroja žiarenia [4].

CIELE DIZERTA NEJ PRÁCE

1. Výber rizikových prvkov, zadefinovanie študovaných vzoriek - reálnych (sediment, biofilm, pôda).
2. Príprava modelových vzoriek: tuhé (práškové) syntetické vzorky vybraných prvkov s matrixom podobným reálnym vzorkám.
3. Optimalizácia experimentálnych podmienok atómovej emisnej (ETV-ICP-OES) a atómovej absorpčnej spektrochemickej metódy (HR-CS AAS) pomocou modelových vzoriek.

4. Optimalizácia vyparovacieho procesu pomocou modelových vzoriek (AES):
 - optimalizácia teplotného režimu ETV pre každý typ vzorky,
 - štúdium procesu vyparovania vybraných prvkov z pripravených práškových modelových vzoriek (dôkazuschopnosť metódy),
 - štúdium vplyvu spektrochemických prídavkov na vyparovanie.
5. Optimalizácia kalibrácie modelovými vzorkami:
 - lineárny vs. nelineárny model (AAS),
 - kalibračný rozsah (AAS/AES),
 - aplikácia rôznych kalibračných postupov (AES): mono a mnohošandardová kalibrácia (bez a s spektrochemickým prídavkom),
 - chemometrické zhodnotenie kalibrácií modelovými vzorkami.
6. Analýza reálnych vzoriek za navrhnutých optimalizovaných podmienok.
7. Určenie výkonnostných charakteristík metód, porovnanie a komplexné zhodnotenie v zmysle súasných platných ISO procedúr.

ZÁVER

Prezentovaný príspevok poskytuje základné informácie o plánovanom vedeckom zámere doktorandského štúdia, ktorý je kontinuálnym pokračovaním doterajšej experimentálnej práce pracoviska zameranej na vývoj nových, modernejších a efektívnejších postupov aplikovaných pri kontrole kvality životného prostredia a hodnotení závažných zložiek v oblastiach s rozvinutou priemyselnou výrobou. Spomínané metódy po úspešnom validovaní procesu rozšíria možnosti spektrálnych analytických metód jednak na školiacom pracovisku a zároveň získané skúsenosti a informácie môžu pomôcť ďalším pracoviskám v ich analytických aplikáciách.

LITERATÚRA

- [1] de La GUARDIA M., GARRIGUES S.: Handbook of green analytical chemistry. United Kingdom. 2012. s. 566. ISBN 978-0-470-97201-4.
- [2] BOONEN S. et al.: Book of Abstracts of the 6th Coll. Solid Sampling with Atomic Spectroscopy, Amsterdam 1994, p. 20.
- [3] WENCLAWIAK B. et al.: Quality Assurance in Analytical Chemistry. Springer, 2004. 280 s. ISBN 3-540-40578-x
- [4] RESANO M. et al.: On the possibilities of high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple atomic lines. In: Spectrochimica Acta Part B 66, 2011, s. 321-328.

PO AKOVANIE

Práca je riešená a finančne podporovaná grantovými projektmi VEGA 1/0126/14 a VEGA 1/0130/14.

STANOVENIE ANORGANICKÝCH UKAZOVATEĽOV V MINERÁLNEJ VODE „GAJDOVKA“

DETERMINATION OF INORGANIC COMPOUNDS IN THE MINERAL WATER „GAJDOVKA“

Martina Dudová – Alexander Hudák

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

ABSTRACT

Mineral waters may be considered as the natural source of many mineral substances and also they are the important medium of dealing with health problems. The quality of mineral waters catches the attention of scientists. The main aim of this paper is to study the contents of inorganic compounds in the mineral water „Gajdovka“ by utilizing the method RTG powder diffraction and infrared spectroscopy. The thesis analyses the substances of the mineral water obtained through the means of water evaporation.

ÚVOD

Voda v prírode podlieha neustálej cirkulácii, po as ktorej dochádza k zmenám jej fyzikálnych a chemických vlastností. Obohacuje sa rôznymi minerálnymi látkami, nasycuje sa plynmi, mení svoje mikrobiologické vlastnosti, pH a teplotu. Najväčší význam pre človeka majú minerálne a liečivé vody, mnohé z nich dokonca majú fyziologické a terapeutické účinky. Z tohto dôvodu sa venuje pozornosť kvalite minerálnych vôd, na ktoré je Slovensko veľmi bohaté.

Na území Košíc v prímestskom parku Ani sa nachádza minerálny prameň „Gajdovka“. Voda z tohto prameňa bola v roku 1965 podľa platnej technickej normy STN 868000 klasifikovaná ako „prírodná, slabominalizovaná, hydrogénuhličitano – chloridová, vápenato – sodno – horenatá, uhličitá, sírna voda, hypotonická, studená (teplota cca 13°C)“ [1]. V súčasnosti prameň obhospodaruje Správa mestskej zelene v Košiciach. Monitorovanie kvality minerálnej vody sa vykonáva v nepravidelných intervaloch Regionálnym úradom verejného zdravotníctva so sídlom v Košiciach. Sledujú sa pritom ukazovatele kvality definované výnosom MP SR č. 51 z 15. 03. 2004, ktorým sa vydáva hlava Potravinového kódexu SR upravujúca prírodnú minerálnu vodu, pramenitú vodu a balenú pitnú vodu [2]. V súčasnosti v odbornej literatúre nie je k dispozícii ucelená štúdia, ktorá by systematicky mapovala vlastnosti tejto minerálnej vody. Cieľom mojej dizertačnej práce je poskytnúť komplexnejší pohľad na túto minerálnu vodu. Preto som sa v súlade so zadaním mojej dizertačnej práce zamerala na niektoré postupných krokov charakterizácie minerálneho prameňa. Prvým krokom, ktorý je predmetom tohto príspevku, je charakterizácia chemického zloženia vody a jej minerálneho odparku.

EXPERIMENTÁLNA AS

Odber a úprava vzorky

- a) Vzorka minerálnej vody pre stanovenie základných ukazovateľov podľa Potravinového kódexu [2] bola odobratá dňa 23.10.2013. Všetky odberové nádoby boli pred použitím dokonale umyté a vysušené. Vzorka pre stanovenie ortuti bola odobratá do sklenenej vzorkovnice o objeme 100 cm³ s prídavkom 1,25 cm³ koncentrovanej HNO₃. Do polyetylénovej vzorkovnice s objemom 250 cm³ s prídavkom 1,25 cm³ koncentrovanej HNO₃ bola odobratá vzorka na stanovenie ostatných kovov. Na stanovenie H₂S bolo odobratých 250 cm³ vody do sklenenej vzorkovnice s prídavkom 2,5 cm³ octanu kademnatého s koncentráciou 100 g dm⁻³ a 1,25 cm³ 25% NaOH. Na stanovenie ostatných kationov a aniónov vo vzorke boli do sklenených vzorkovnic odobraté 2 dm³ vody.
- b) Na stanovenie celkovej mineralizácie bola vzorka odobratá do sklenenej fľaše s objemom 1 dm³.

Analýza chemického zloženia minerálnej vody sa uskutočnila v spolupráci s Geoanalytickým laboratóriom Štátneho geologického ústavu Dionýza Štúra v Spišskej Novej Vsi. Výsledky analýzy a metódy použité pri stanovení jednotlivých ukazovateľov sú uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1 Stanovené anorganické ukazovatele v minerálnej vode „Gajdovka“

Meraná veličina	Obsah	Jednotka	Rozš. neist. [%]	Medza stanovenia	Metóda
(SO ₄) ²⁻	255	[mg dm ⁻³]	5	2	IC
Na	379	[mg dm ⁻³]	10	0,05	AES-ICP
K	27,0	[mg dm ⁻³]	10	0,1	AES-ICP
Ca	284	[mg dm ⁻³]	7	0,2	AES-ICP
Mg	143	[mg dm ⁻³]	7	0,2	AES-ICP
Fe	0,210	[mg dm ⁻³]	10	0,007	AES-ICP
Mn	0,267	[mg dm ⁻³]	15	0,002	AES-ICP
Al	0,04	[mg dm ⁻³]	20	0,02	AES-ICP
Cu	<2	[µg dm ⁻³]		2	AES-ICP
Zn	3	[µg dm ⁻³]	20	2	AES-ICP
As	43	[µg dm ⁻³]	10	1	AAS
Cd	<0,3	[µg dm ⁻³]		0,3	AES-ICP
Pb	<5	[µg dm ⁻³]		5	AES-ICP
Cl ⁻	415	[mg dm ⁻³]	5	1	IC
(CO ₃) ²⁻	<0,3	[mg dm ⁻³]		0,3	OA
H ₂ S	4,39	[mg dm ⁻³]	20	0,01	F
Hg	<0,1	[µg dm ⁻³]		0,1	AAS
Cr	<2	[µg dm ⁻³]		2	AES-ICP

Skratky: IC – iónová chromatografia, AES – ICP – atómová emisná spektrometria s indukne viazanou plazmou, AAS – atómová absorpčná spektrometria, OA – odmerná analýza, F - fotometria

Na zistenie celkovej mineralizácie vody bol 1 dm³ vzorky odparený na vodnom kúpeli (vzorka .1) a 1 dm³ bol odparený postupne pri laboratórnej teplote (vzorka .2). Hmotnosť odparok na vodnom kúpeli bola 2,61 g a pri voľnom odparovaní 2,485 g.

Analýza odparok

Biele kryštalické látky, ktoré sa získali ako odparok (vzorka .1 a vzorka .2) boli analyzované RTG difrakčnou analýzou a metódou I² spektrometrie v spolupráci s Ústavom Environmentálneho Inžinierstva (Stavebná fakulta, TUKE). RTG difrakčná prášková analýza sa uskutočnila na prístroji XRD D2 PHASER (Bruker, Germany) s použitím Cu K(α) radiácie. Meranie sa uskutočnilo v rozsahu 10 – 90° 2Theta. Analýza preukázala, že zloženie oboch vzoriek (vzorka .1 a vzorka .2) je takmer identické. Vo vzorkách boli vyhodnocovacím zariadením prístroja identifikované zloženy CaCO₃ (aragonit), NaCl (halit), Na₂SO₄ (thenardit). Rozdiel bol v tom, že vo vzorke .2 bol identifikovaná aj zložena MgCa(CO₃)₂. Výsledky analýzy spolu s uhlami 2Theta príslušajúcimi jednotlivým zložením sú uvedené v tabuľke .2.

Tabuľka 2 Vyhodnotenie RTG spektier analyzovaných vzoriek

Uhol 2Theta	Relatívna intenzita [%]	Zložena
19,035	9,7	Na ₂ SO ₄
23,176	13,5	Na ₂ SO ₄
26,202	26,3	CaCO ₃
27,238	13,2	CaCO ₃
28,040	6,5	Na ₂ SO ₄
29,572	17,1	MgCa(CO ₃) ₂
31,683	100	NaCl
32,119	15,3	Na ₂ SO ₄
33,101	16,0	CaCO ₃
38,486	7,3	CaCO ₃
39,605	2,3	MgCa(CO ₃) ₂
45,434	36,3	NaCl
45,851	18,9	CaCO ₃
48,353	7,7	CaCO ₃
48,780	5,9	MgCa(CO ₃) ₂
56,422	8,7	NaCl

Vychádzajúc z výsledkov RTG práškovej analýzy sme pristúpili k meraniu I² spektier vzoriek. Na meranie bol použitý prístroj Alpha FT-IR Spektrometer s ALPHA Platinum ATR jednotkou (Bruker, Germany). Meranie sa uskutočnilo v rozsahu od 4000 cm⁻¹ do 600 cm⁻¹. Boli zmerané I² spektrá vzoriek a jednotlivých zloženín identifikovaných RTG difrakciou. I² spektrá potvrdili prítomnosť týchto látok v analyzovaných vzorkách. Priradenie jednotlivých absorpčných pásov anorganickým aniónom sa uskutočnilo s pomocou literatúry [3]. Vlnové charakterizujúce anióny CO₃²⁻ a SO₄²⁻ sú uvedené v tabuľke .3.

Tabuľka 3 Vyhodnotenie I-spektier analyzovaných vzoriek

Namerané vlnové dĺžky pre vzorky [cm ⁻¹]		Absorpčné pásy zodpovedajúce vibráciám anorganických aniónov
Vzorka .1	Vzorka .2	
1480,43 s	1480,15 s	CO ₃ ²⁻
1421,24 vs	1424,64 vs	CO ₃ ²⁻
1113,57 s	1111,27 s	SO ₄ ²⁻
881,87 w	877,03 w	CO ₃ ²⁻
853,17 vw	855,00 sp	CO ₃ ²⁻
798,80 vw	797,25 w	
712,49 vw	712,55 vw	
699,22 vw	699,55 vw	
	668,29 vw	SO ₄ ²⁻
	638,41 sp	SO ₄ ²⁻
615,71s	614,76 s	SO ₄ ²⁻

Skratky: vw = very weak, w = weak, s = strong, vs = very strong, sp = sharp

ZÁVER

V práci sme sa zamerali na charakterizáciu minerálneho zloženia vody z prameňa Gajdovka. Bolo zistené, že stanovené anorganické ukazovatele v analyzovanej vzorke neprekročili limity určené v Potravinovom kódexe [2]. V odparku minerálnej vody boli RTG difrakčnou analýzou identifikované ako dominujúce zložky eny CaCO₃ (aragonit), NaCl (halit), Na₂SO₄ (thenardit) a vo vzorke .2, ktorá vznikla odparením vody pri laboratórnej teplote MgCa(CO₃)₂. V ďalšom období sa plánuje zamerať na mikrobiologickú analýzu, monitoring H₂S a arzénu v dlhšom časovom úseku a zistenie, v akých oxidovaných stupňoch sa As v minerálnej vode nachádza.

LITERATÚRA

- [1] 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.
- [2] Potravinový kódex – Tretia časť 25. hlava – Príloha .1 – Ukazovatele kvality stolovej vody, dojenej vody a minerálnej vody. [cit. 2014 – 04 – 02]. Dostupné na internete: http://www.svssr.sk/legislativa/kodex_03_25_01.asp.
- [3] MILLER F.A., WILKINS CH.H.: Infrared Spectra and Characteristics Frequencies of Inorganic Ions. In: Analytical Chemistry, Vol. 24, No. 8, 1952, pp. 1253 – 1294.

Po akovaníe

Táto práca sa realizuje v spolupráci s Ústavom Environmentálneho Inžinierstva (Stavebná fakulta, TUKE).

Táto práca bola podporovaná projektmi grantovej agentúry VEGA . 1/0126/14 a 1/0130/14.

SPOJENIE EXTRAKCIE S VYUŽITÍM TEPLoty ZÁKALU MICELÁRNYCH ROZTOKOV S METÓDOU ATÓMOVEJ ABSORP NEJ SPEKTROMETRIE PRI STANOVENÍ MEDI VO VZORKÁCH VÔD

THE COUPLING OF CLOUD POINT EXTRACTION WITH ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY FOR COPPER DETERMINATION IN AQUEOUS SAMPLES

*Jana Seman íková – 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 of the cloud point extraction (CPE) prior to determination of their content by the flame atomic absorption spectrometry (FAAS). Copper, as trace element in water samples, was chosen as referent element on which the preconcentration was studied.

ÚVOD

Ú innou technikou na efektívne prekoncentrovanie a separovanie analytov pred chemickou analýzou sa v posledných rokoch stala extrakcia s využitím teploty zákalu micelárnych roztokov CPE (Cloud point extraction). Princíp tejto metódy spo íva v pridaní vhodného tenzidu k vodnému roztoku, zahriatí nad ur itú teplotu za vzniku zakaleného roztoku v dôsledku preskupenia micelotvorných zložiek o vedie k vzniku alšej fázy a následnej separácii vzniknutých fáz. Molekuly tenzidu schopné tvori micely musia pozostáva zo silno polárnej asti „hlavý“ a nepolárneho uhlíkového re azca „chvostu“. Po pridaní tenzidu s takýmto typom molekúl do vody, za ur itých podmienok dochádza k zhlukovaniu nepolárnych, hydrofóbných astí molekúl do centra gu ovitého útvaru nazývaného micela [1].

TEORETICKÁ AS

Pri využití CPE na separáciu alebo prekoncentráciu analytov pred ich kvantitatívnym stanovením je nutné postupova pod a nasledujúcich krokov [1,2]:

- Výber vhodného chelata ného alebo komplexotvorného inidla, ktoré vytvorí so sledovaným analytom vhodný hydrofóbný komplex, ktorý môže by následne zachytený v hydrofóbnom jadre micely.
- Pridanie vhodného tenzidu k vodnému roztoku obsahujúcemu analyt, v koncentrácii vyššej ako je kritická micelárna koncentrácia.
- Premiešanie a zahriatie roztoku na teplotu potrebnú na vytvorenie zákalu.
- Inkuba ný as – zohrievanie roztoku v termostatovanom kúpeli na teplotu nad teplotou zákalu pre „usadenie“ roztoku až kým nedôjde k separácii fáz.

- Odstredenie – nakoľko hustota oboch fáz býva často podobná je potrebné na urýchlenie ich separácie do procesu zaradiť odstredovanie. Odstredovaním vzniknú dve fázy: jedna obohatená tenzidom („surfactant rich phase“ – SRP) obsahujúca hydrofóbne a nepolárne zlúčeniny zachytené v nepolárnych jadrách miciel, druhá – vodná fáza s koncentráciou tenzidu blízkou kritickému micelárnemu koncentracii.
- Odstránenie vodnej fázy – ochladením v ľadovom kúpeli sa SRP stáva vysoko viskóznou a odstránenie vodnej fázy je možné dekantáciou alebo odsávaním pomocou striekačky.
- Zriedenie SRP riediacim činidlom.
- Analýza roztoku [1,2].

Pri každom experimente podľa tohto postupu je nutné zvoliť vhodné chelátne činidlo a tenzid a následne optimalizovať všetky experimentálne parametre: koncentráciu chelátneho činidla a tenzidu, pH roztoku, prídavky činidiel, teplotu a čas inkubácie, ako aj metódu separácie fáz [1]. Väčšina publikovaných prác, v ktorých je využitá CPE pred analýzou kovov, je spojená s metódami atómovej spektrometrie, predovšetkým s plameňovou atómovou absorpciou spektrometriou (FAAS). Pri spojení CPE s metódou FAAS bolo zistené, že pri analýze roztokov obsahujúcich tenzidy vznikajú v nebulizéroch (zhlukoch) jemnejšie kvapôčky aerosólu, čo môže priaznivo ovplyvniť ich transportnú účinnosť pri atomizácii vzorky. Pri použití metanolu alebo iných organických látok ako zrieďovadla činidiel SRP fázy, bol v FAAS potvrdený priaznivý vplyv na účinnosť transportu vzorky do plameňa, ako aj na účinnosť samotnej atomizácie vzorky [2].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Cieľom práce bolo nájsť najvhodnejšie experimentálne podmienky CPE prekoncentrácie Cu z vodných modelových roztokov a to: pH roztoku vzorky, inkubačný čas a teplota.

Použitá chemikálie

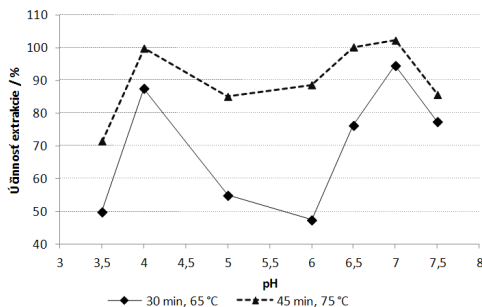
Vodné modelové roztoky medi (v deionizovanej vode) boli pripravené riedením zásobného vodného kalibračného roztoku s certifikovaným obsahom Cu $1,000 \pm 0,002 \text{ g dm}^{-3}$ v 2 % HNO_3 (ANALYTIKA®, spol. s r.o.). Roztok 4 % neiónového tenzidu bol pripravený zriedením odpovedajúceho množstva Tritonu X-114 p.a. (Sigma-Aldrich) v deionizovanej vode. Roztok komplexotvorného činidla $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ PAN (1-(2-pyridylazo)-2-naftol) bol pripravený rozpustením odpovedajúceho množstva PAN (Sigma-Aldrich) v etanole p.a. Na úpravu pH roztokov bol v oblasti pH 3,5 - 5 použitý octanový tlmivý roztok a v oblasti pH 6 - 7,5 fosforenanový tlmivý roztok. Na schladenie extraktu po extrakcii a súčasne zvýšeniu viskozity SRP fázy bola použitá zmes etanolu a acetónu. Na zriedenie tenzidom obohatenej fázy pred analýzou bol použitý roztok 6 mol dm^{-3} HNO_3 v metanole.

Prístroje a zariadenia

Roztoky vzoriek so všetkými extraktantnými činidlami boli temperované pri inkubačnej teplote v Ultratermostate U-10. Na urýchlenie separácie fáz v roztoku po extrakcii bola použitá centrifúga CN-3100 (M.R.C. LTD., Israel). Obsah medi v modelových vzorkách po prekoncentracii bol stanovený metódou FAAS na prístroji PERKIN ELMER 3030.

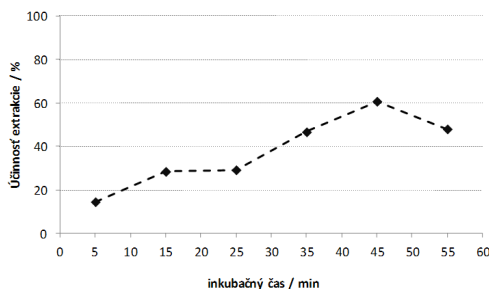
Výsledky a diskusia

Hodnota pH vzorky ovplyvuje vznik a stabilitu hydrofóbného komplexu kovu a je preto jedným z najvýznamnejších parametrov ovplyvujúcich úinnosť CPE prekoncentrácie. Na obr. 1 je graficky znázornený vplyv pH vzorky na úinnosť CPE prekoncentrácie pri 65 °C, 30 minútach a pri 75 °C, 45 minútach. Maximálna úinnosť extrakcie bola v oboch prípadoch dosiahnutá pri pH 4 a 7, ale pri podmienkach 75 °C (inkubácia na teplota) a 45 minút (inkubácia na čas) bola najvyššia cca 100 %.



Obr. 1 Vplyv pH na úinnosť CPE prekoncentrácie 10 µg Cu (10 cm³ roztoku vzorky, 1 cm³ 4 % Tritonu X-114, 0,2 cm³ 0,01 mol dm⁻³ PAN, 1 cm³ tmivého roztoku)

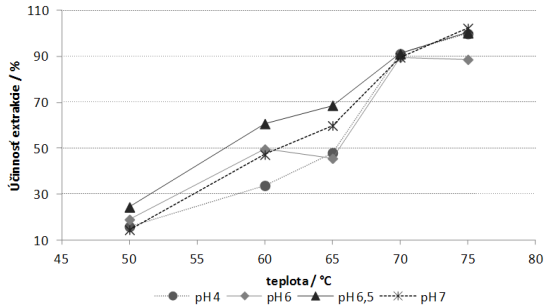
K dôležitým parametrom CPE prekoncentrácie patrí aj inkubácia na teplota a čas, o čom potvrdzujú aj grafické závislosti na obr. 1. Teplota zákalu neiónového tenzidu Triton X-114 je okolo 22 °C. Na zvýšenie úinnosti CPE prekoncentrácie je výhodnejšie extrakciu uskutočniť pri teplote vyššej ako je teplota zakalenia tenzidu. Pri sledovaní vplyvu času na úinnosť extrakcie sme zvolili interval v rozmedzí 5 až 55 minút. Z grafickej závislosti na obr. 2 je zrejmé, že maximálna úinnosť extrakcie (60 % za daných podmienok) bola dosiahnutá pri inkubácii na čas 45 minút.



Obr. 2 Vplyv inkubačného času na úinnosť prekoncentrácie 10 µg Cu (10 cm³ vzorky, 1 cm³ 4 % Tritonu X-114, 0,2 cm³ 0,01 mol dm⁻³ PAN, 1 cm³ tmivého roztoku pH 7, inkubácia na teplota 60 °C)

Na obr. 3 je graficky znázornený vplyv inkubačnej teploty pri rozdielnej hodnote pH vzorky na úinnosť CPE prekoncentrácie a v Tab. 1 sú zaznamenané konkrétne hodnoty úinnosti týchto extrakcií. Maximálna úinnosť extrakcie cca 100 % bola

dosiahnutá pri inkuba nej teplote 75 °C a pri hodnotách pH roztoku 4, 6,5 a 7. Výsledky tejto série experimentov potvrdili, že hodnota pH ako aj inkuba ná teplota majú tiež významný vplyv na ú innos CPE prekoncentrácie.



Obr. 3 Vplyv inkuba nej teploty a pH na ú innos prekoncentrácie 10 µg Cu (10 cm³ vzorky, 1 cm³ 4 % Tritonu X-114, 0,2 cm³ 0,01 mol dm⁻³ PAN, 1 cm³ tlmivého roztoku, inkuba ný as 45 minút)

Tab. 1 Ú innos extrakcie v závislosti od inkuba nej teploty a úpravy pH

Inkuba ná teplota / °C	Ú innos extrakcie / %			
	pH = 4	pH = 6	pH = 6,5	pH = 7
50 °C	16,0	19,0	24,4	14,5
60 °C	33,8	49,7	60,7	47,2
65 °C	48,1	45,6	68,7	59,9
70 °C	91,2	89,6	91,1	89,6
75 °C	99,9	88,7	100,2	102,3

ZÁVER

Extrakcia s využitím teploty základu micelárnych roztokov je v sú asnosti modernou technikou prekoncentrácie kovových analytov z vodných médií. V tejto práci sú uvedené výsledky optimalizácie vybraných experimentálnych podmienok CPE prekoncentrácie a to: pH vzorky, inkuba ného asu a inkuba nej teploty. Maximálne ú innosti CPE prekoncentrácie 10 µg Cu z vodného modelového prostredia s využitím 4 % tenzidu Tritonu X-114 boli dosiahnuté pri pH 7, inkuba nej teplote 75 °C a inkuba nom ase 45 minút.

LITERATÚRA

- [1] HAGAROVÁ, I.: Spojenie ekstrak ných techník s metódami atómovej spektrometrie na separáciu, prekoncentráciu a špeciáciu kovov. In: Spravodaj Slovenskej spektroskopickkej spoločnosti, 2008, vol. 15, s. 6-10.
- [2] RYDBERG, J. – COX, M. – MUSIKAS, C.: Solvent extraction principles and practice. New York: CRC Press, 2004, s. 480, ISBN 0-8247-5063-2.

PO AKOVANIE

Táto práca bola podporovaná projektmi grantovej agentúry VEGA . 1/0126/14 a 1/0130/14.

ANALYTICKÉ APLIKÁCIE ELEKTROCHEMICKÝCH SENZOROV NA STANOVENIE POTENCIÁLNE TOXICKÝCH LÁTOK

ANALYTICAL APPLICATIONS OF ELECTROCHEMICAL SENSORS FOR DETERMINATION OF POTENTIALLY TOXIC SUBSTANCES

*Lenka Šestinová, Mária Heželová
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta
Katedra chémie, Letná 9, Košice*

ABSTRACT

The proposal for possibility of electrochemical determination of selected potentially toxic substances, molybdenum and boron, in model and real samples of contaminated groundwater is the aim of this paper. Both elements exceed the permitted concentration limits in contaminated area near Zemianske Kosto any in western Slovakia. Necessity of remediation is associated with a continuous evaluation of their concentrations. The using of electrochemical methods combined with suitable working electrode appears to be promising, fast, and reliable approach in their evaluation.

ÚVOD

Globálna kontaminácia životného prostredia je jedným z najvýznamnejších environmentálnych problémov súčasnej doby. Potenciálne toxické látky (PTL) patria k závažným cudzorodým látkam, ktoré sa môžu vyskytovať v rozličných zložkách životného prostredia a zaraďujú sa do základnej skupiny kontaminujúcich látok. Elektrochemické metódy patria medzi významné inštrumentálne metódy, ktoré sa používajú pri kvalitatívnych a kvantitatívnych stanoveniach PTL ako aj pri stanovení špecifických prvkov a určovaní ich toxického podielu. Tieto metódy môžu byť v mnohých konkrétnych prípadoch užitočnou alternatívou širokého spektra moderných spektrometrických a separačných metód. Od základnej cyklickej voltampérometrie (CVA), vhodnej na zmapovanie elektrochemickej odozvy sledovaného systému, až po prepracované pulzové voltampérometrické metódy poskytujú nástroj na získanie presných a spoľahlivých výsledkov na stopovej a ultrastopovej koncentračnej úrovni. Kľúčovú úlohu zohráva vo väčšine vhodnej pracovnej elektródy. Náhrada klasickej ortuovej elektródy, aj napriek jej prednostiam, je dnes bežnou a celosvetovou praxou elektrochemických laboratórií. Na stanovenie obsahov B a Mo v modelových kvapalných vzorkách a reálnych vzorkách podzemných vôd sa plánuje využitie modifikovaných uhlíkových elektród ako aj otestovanie *screen printed* elektród (SPE), ktoré vzhľadom na svoje rozmery a konštrukciu môžu byť vhodné aj na použitie mimo laboratória.

POTENCIÁLNE TOXICKÉ LÁTKY

Za potenciálne toxické prvky (PTP) sa považujú tie stopové prvky, ktoré môžu byť toxické pre rastliny a loveka. Ak sa ich celková koncentrácia zvýši nad určitú úroveň, môžu sa bioakumulovať a pretrvávajú v systéme, a to v takých formách výskytu, ktoré sú v konkrétnych podmienkach mobilné. Za takýchto predpokladov môžu byť tieto prvky v pôdach aj zdrojom znečistenia podzemných a povrchových vôd [1]. PTP vstupujú do životného prostredia z rôznych antropogénnych a prírodných geochemických procesov. Prírodné zdroje zahŕňajú in situ zvetrávacie procesy a atmosférickú depozíciu kovov i vulkanické erupcie. Antropogénne zdroje predstavujú spaľovanie fosílnych palív pre výrobu elektrickej energie, ťažbu a spracovanie rúd, priemyselné procesy, prevádzku motorových vozidiel a poľnohospodárske aktivity [2]. Koncentrácie PTP zvyčajne nie sú také vysoké, aby zapríčinili akútne toxické problémy, avšak zvýšené koncentrácie v potravinovom reťazci vedú k závažným zdravotným následkom za dlhšie časové obdobie. Kontaminácia podzemnej vody PTP nastáva spravidla s oneskorením, v závislosti od mobility prvku v kontaminovanej pôde. Súčasny environmentálno-geochemický výskum prechádza od sledovania celkových koncentrácií prvkov k štúdiu ich foriem výskytu – špeciácií v danom systéme, pretože ich distribúcia a biopristupnosť nezávisí od ich celkovej koncentrácie, ale najmä od chemických a fyzikálnych asociácií, ktoré vznikajú v prírodných systémoch [3].

Na hodnotenie kvality podzemných vôd na Slovensku, presnejšie na hodnotenie koncentrácií rizikových látok, sa používa norma pre pitnú vodu – Nariadenie vlády Slovenskej republiky, ktorým sa mení a dopĺňa nariadenie vlády Slovenskej republiky č. 354/2006 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu v ktorom je zapracovaná Smernica Rady 98/83/ES [4]. Slovenský hydrometeorologický ústav (SHMÚ) neustále sleduje kvalitu podzemných vôd v rámci národného monitorovacieho programu už od roku 1982. Na Slovensku bolo vylenených 16 kvartérnych a 59 predkvartérnych útvarov podzemných vôd, v ktorých sa od roku 2007 vykonáva monitorovanie kvality podzemných vôd [5].

BÓR

Bór je dôležitý, prirodzene sa vyskytujúci prvok nachádzajúci sa v horninách, pôde a vode vo forme jeho rôznych zlúčenín. Bežným zdrojom bóru v podzemných vodách je hydrolýza rôznych borokremičitanov (biotit, amfibol). Sekundárnym zdrojom zlúčenín bóru sú splaškové odpadové vody a niektoré priemyselné odpadové vody. Pri pH nižšom ako 8 sa bór vyskytuje vo vode vo forme HBO_2 [6]. Peroxoboritaný sa vďaka ich bieliacim účinkom používajú ako prísada v pracích práškoch. Kontaminujúcim zdrojom bóru môže byť aj jeho prídavok v hnojivách. Toxicita bóru je malá, avšak pri vyšších koncentráciách je bór toxický. Na vyvolanie otravy stačia dávky 0,5 – 1,0 g. Akútna otrava sa môže prejavovať zvracaním, hypotermiou, hnačkami i kolapsom. Najvyššia medzná hodnota pre bór v pitnej vode je 1 mg l^{-1} [4]. Dlhodobým používaním pitnej vody s koncentráciou bóru nad 30 mg l^{-1} môže dôjsť k poškodeniu tráviacej sústavy a objavujú sa aj poruchy centrálnej nervovej sústavy.

MOLYBDÉN

Molybdén (Mo) patrí medzi esenciálne stopové prvky a je pre loveka potrebný z hľadiska látkovej výmeny. Do životného prostredia sa molybdén dostáva z odpadov hutných závodov pri výrobe špeciálnych zliatin a materiálov. Značné množstvo býva prítomné v prašných spadoch v blízkosti týchto závodov. Taktiež je obsiahnutý v odpadových vodách z povrchovej úpravy kovov. Sulfidy molybdénu môžu byť tiež súčasťou niektorých mazív a môžu sa vyskytovať i v odpadoch zo sklárskeho, elektrotechnického a keramického priemyslu. Najväčšie množstvo Mo sa spotrebuje v oceliarstve na výrobu molybdénových ocelí. V horninách zemskej kôry vystupuje zväčša v podobe minerálu molybdenitu (MoS_2). Najvyššia koncentrácia Mo je pozorovaná v porfýrových ložiskách, často sa vyskytuje v rudách volfrámu a cínu. Mo je v kyslých podmienkach pomerne nepohyblivý prvok. Na druhej strane, v alkalicknej povrchovej vode molybdén dobre migruje, hlavne v podobe aniónov MoO_3^{3-} a MoO_4^{2-} [7].

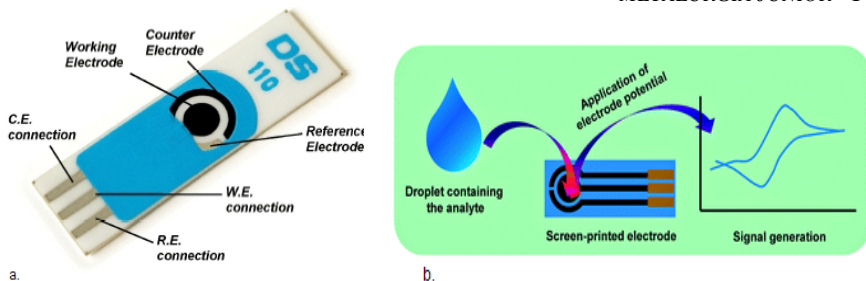
Najvyššia medzná hodnota pre Mo v pitnej vode je $0,1 \text{ mg l}^{-1}$ [4]. Pri otrave molybdénom nastávajú poškodenia tráviacej sústavy, slabosť, dermatózy a tiež anémia. Vysoký príjem molybdénu môže byť pri súčasnom príjme dusíka a dusitanov nebezpečný z karcinogénneho hľadiska.

Bór a molybdén patria do kategórie *Škodlivých látok* a tie sú definované v *Zozname II*, kde sa zaraďujú jednotlivé látky a skupiny látok, ktoré majú škodlivý vplyv na vodné prostredie.

VOLTAMPÉROMETRICKÉ METÓDY A ROZDELENIE ELEKTROCHEMICKÝCH SENZOROV

Voltampérometria (VPM) zahŕňa všetky metódy, pri ktorých sa sleduje prúd pretekajúci systémom v závislosti od potenciálu vloženého na pracovnú elektródu vzhľadom k potenciálu referenčnej elektródy [8]. Podstatou je elektrolytická oxidácia alebo redukcia stanovovaných látok, prítomných v roztoku, ku ktorej dochádza v tesnej blízkosti povrchu polarizovanej elektródy. Pri analýze kontaminantov životného prostredia sa vo VPM využíva celý rad elektród. *Ortuová elektróda* vo forme stacionárnej ortuovej elektródy (SDME) alebo visiacej ortuovej elektródy (HDME) patrí medzi základné elektródové materiály, ktoré sa však stále viac nahrádzajú *tuhými elektródami* hlavne z dôvodu toxicity ortuti. Najviac využívané materiály sú kovy (Pt, Au, Cu a i.) a uhlík (*elektróda zo sklovitého uhlíka* – GCE, uhlíková pastová elektróda – CPE, *parafínom impregnovaná grafitová elektróda* – PIGE a i.). *Chemicky modifikované elektródy* (CME) predstavujú z konštrukčného hľadiska bežné VPM elektródy a mikroelektródy z ortuti, rôznych foriem uhlíka, uhlíkovej pasty i inertného kovu, ktorých povrch alebo objemová fáza sú cielene upravené tenkou vrstvou (do 100 nm) alebo kompozitnou prímесou chemického modifikátora. Racionálnou chemickou úpravou tak môže elektróda získať chemické, elektrochemické, optické, elektrické a iné požadované vlastnosti [9].

K populárnym forám CME, hlavne v podmienkach malých laboratórií a prenosných voltampérometrických analyzátorov, patria *screen-printed electrodes* (SPE). Sú zostavené z chemicky modifikovanej indikačnej, potenciálovej referenčnej a pomocnej prúdovej elektródy (Obr. 1). SPE sa pripravujú na báze uhlíkovej pasty, prípadne zlatého filmu, technikou sieťotlačou. Všestrannosť SPE spočíva v rozmanitosti spôsobov, ktorými môžu byť elektródy modifikované.



Obr. 1 (a) Trojelektrodové usporiadanie senzora pripraveného sie otlá ou (SPE) [10];(b) schematické znázornenie aplikácie SPE elektród [11]

ZÁVER

Zámerom tejto práce bolo spracovanie teoretického prehľadu so zameraním na potenciálne toxické látky, konkrétne B a Mo. Za účelom ich monitoringu bude v ďalšom štádiu výskumu vyvíjaný vhodný elektrochemický senzor na báze uhlíkovej elektródy, ktorá by mala vhodne nahradiť ostatné elektródy. Práca sa bude alej zameriavať na možnosti použitia „screen-printed“ elektród, ktoré vzhľadom na ich rozmery a potrebný objem vzorky k analýze môžu výrazne zlepšiť podmienky elektrochemického stanovenia.

LITERATÚRA

- [1] URLÍK, J.: Potenciálne toxické stopové prvky a ich distribúcia v pôdach Slovenska. Manuskript – ŠGÚDŠ Bratislava, 2005, s. 237.
- [2] KHUN, M. a kol.: Environmentálna geochemia. Geografika Bratislava, 2008.
- [3] DLAPA, P. a kol.: Heavy Metal Fractionation in Soils of Different Genesis. Slovak Geological Magazine. 6, 1, 2000, p. 27-32.
- [4] Nariadenie vlády SR . 496/2010 Z. z. [cit. 2014 – 04 – 18]. Dostupné na internete: http://www.ecoli.sk/files/documents/nv_496_2010.pdf
- [5] Monitorovacia sie 2011, [cit. 2014 – 04 – 20]. Dostupné na internete: <http://www.shmu.sk/sk/?page=1929>
- [6] PITTER, P.: Hydrochemie, 4. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická, Praha, 2009, s. 579.
- [7] URLÍK, J., ŠEFÍK, P.: Geochemický atlas Slovenskej Republiky. Pôdy. MŽPSR a VÚPOP, Bratislava, 1999.
- [8] MARKUŠOVÁ, K.: Elektrochemické metódy, Univerzita P.J. Šafárika, Košice, 2003.
- [9] KUTNER, W. et. al.: Analytical aspects of chemically modified electrodes: classification, critical evaluation and recommendations. Pure Appl. Chem. Vol. 70, 1998, p. 1301–1318.
- [10] Screen-printed electrodes, [cit. 2014 – 04 – 28]. Dostupné na internete: http://www.dropsens.com/en/screen_printed_electrodes_pag.html
- [11] A review on amperometric-type immunosensors based on screen-printed electrodes, [cit. 2014 – 04 – 28]. Dostupné na internete: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/an/c3an02050a#!divAbstract>

VYUŽITIE MW PODPOROVANÉHO ROZKLADU PRI STANOVENÍ OBSAHU AKTÍVNEJ ZLOŽKY KATALYZÁTORA METÓDOU HR-CS FAAS

USE OF MW PROMOTED DECOMPOSITION IN DETERMINATION OF CATALYST'S ACTIVE COMPONENT BY HR-CS FAAS METHOD

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

ABSTRACT

The aim of this study is to describe the benefits of microwave (MW) promoted decomposition with emphasis on its application in determination of the catalytically active phase by the high resolution continuum source atomic absorption spectrometry with flame atomization (HR-CS FAAS). The experimental part of this work is devoted to find suitable conditions for Pd/C catalyst decomposition, followed by the determination of palladium in obtained liquid samples using HR-CS atomic absorption spectrometer ContrAA 700.

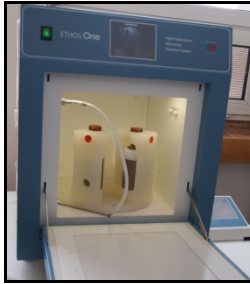
ÚVOD

Špecifická aktivita heterogénnych nosí ových katalyzátorov závisí predovšetkým od obsahu ich aktívnej zložky a preto stanovenie tohto obsahu v pripravenom alebo použitom katalyzátore je veľmi dôležitou analytickou informáciou. Metóda HR-CS FAAS s hranicou dôkazu na úrovni $\mu\text{g cm}^{-3}$ ($\mu\text{g g}^{-1}$, ppm) je vhodná pre stanovenie obsahu katalyticky aktívnej fázy v katalyzátore, ktorý však musí byť pred samotnou analýzou podrobený rozkladu.

Vysokú efektivitu rozkladu je možné dosiahnuť využitím mikrovlnovej energie, ktorá zabezpečí rýchle generovanie tepla priamo vo vnútri vzorky. Pri MW podporovaných rozkladoch dochádza k výraznému skráteniu času potrebného na rozklad vzoriek, ako aj k zníženiu množstva používaných inídiel [1].

MIKROVLNOVÝ ROZKLADNÝ SYSTÉM ETHOS ONE

Ethos One je mikrovlnová laboratórna pec určená pre kyselinové tlakové rozklady, zabezpečuje rovnomernú distribúciu mikrovlnového žiarenia (kontinuálneho alebo pulzného) v celom pracovnom priestore (Obr. 1). Výkon 1500 W je dynamicky riadený podľa okamžitých požiadaviek reakcie tak, aby priebeh teploty sledoval zvolenú krivku. Podmienky rozkladu (teplota a tlak) môžu byť nastavené podľa konkrétneho typu reakcie až do hodnoty 300 °C a 10 MPa. Zabudovaným systémom je zabezpečené meranie teploty vo vnútri rozkladnej nádoby. Evaporátory zabezpečujú dokonalé odparovanie zvyškových kyselín po ukončení procesu rozkladu. Ethos One disponuje aj integrovanou videokamerou, ktorá slúži na monitorovanie vnútorného priestoru pece [2].



Obr. 3 Mikrovlnový rozkladný systém Ethos One

EXPERIMENTÁLNA AS

Cieľom experimentálnej práce bolo nájsť vhodné podmienky pre MW podporovaný pseudototálny rozklad Pd/C katalyzátora. Účinnosť tohto rozkladu bola kontrolovaná následným stanovením obsahu katalyticky aktívnej zložky – Pd metódou HR-CS FAAS.

PRÍPRAVA Pd/C KATALYZÁTORA

Vzorka Pd/C katalyzátora bola pripravená metódou depozície redukciou z prekursora $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$, ktorý bol získaný reakciou PdCl_2 s 10,5 % roztokom NaCl. Nosičom bolo aktívne uhlie s komerčným označením NORIT SX PLUS. Požadovaný obsah Pd v pripravenom katalyzátore bol 3 hm. % vzhľadom na návažok nosiča. Za účelom vyredukovania elementárnych častíc Pd bol použitý 38 % roztok formaldehydu.

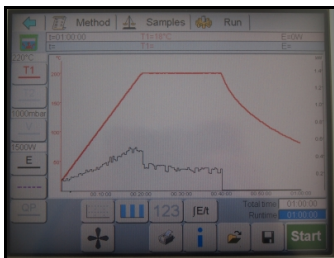
MW PODPOROVANÝ PSEUDOTOTÁLNY ROZKLAD Pd/C KATALYZÁTORA

Pilotné experimenty boli zamerané na nájdenie optimálnych podmienok na kyselinový pseudototálny rozklad Pd/C katalyzátora pri teplote 200 °C. Ako rozkladné činidlo bola použitá zmes 5 cm³ HNO₃ (konc.) a 2 cm³ HCl (konc.). Jednotlivé podmienky rozkladu pri zvolenom výkone 500 W a teplote 200 °C sú uvedené v Tab. 1. Pre ilustráciu je priebeh teplotného programu experimentu R2 znázornený na Obr. 2 (softvérový výstup).

Tab. 2 Podmienky MW podporovaného rozkladu Pd/C

Experiment	Návažok Pd/C* / g	Krok 1 t / min	Krok 2 t / min	Krok 3
R1	0,2003	15	15	chladenie do 76 °C
R2	0,2000	20	20	chladenie do 76 °C
R3	0,2000	25	25	chladenie do 76 °C

*obsah sušiny 80,12 %

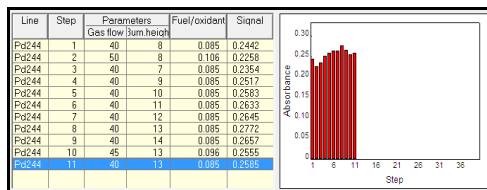


Obr. 4 Priebeh teplotného programu experimentu R2

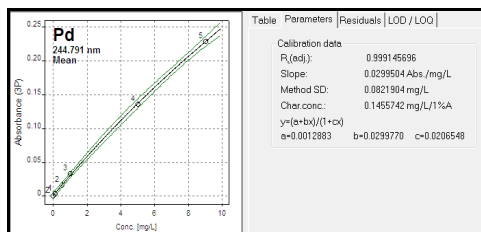
Každý experiment bol uskutočnený s dvoma paralelnými návažkami Pd/C katalyzátora. Po ukončení rozkladnej reakcie bola zmes preliata do centrifugálnej nádoby s 20 cm³ demineralizovanej vody a centrifugovaná pri 3600 RPM po dobu 20 minút. Následne bol supernatant odliaty, tuhý podiel bol premytý 25 cm³ demineralizovanej vody a opätovne centrifugovaný 20 minút pri nezmenených otáčkach. Po procese centrifugácie bol objem jednotlivých vzoriek doplnený na 500 cm³, tak aby obsah Pd v roztoku bol v rozsahu kalibrácie závislosti.

VÝBER VHODNÝCH PODMIENOK ANALÝZY A KALIBRÁCIA SIGNÁLOV

Pred samotnou kalibráciou signálov bolo potrebné nájsť najvhodnejšie podmienky analýzy (prietok paliva a výška horáka), o čom bolo uskutočnené použitím roztoku 9 ppm Pd v 1 % HCl (Obr. 3). Kalibrácia bola vykonaná do hodnoty 9 ppm Pd za zvolených podmienok – prietok paliva 40 dm³ h⁻¹ a výška horáka 13 mm. Prostredie kalibrácie tvorilo 1 % roztok HCl v demineralizovanej vode. Výsledné obsahy Pd vo vzorkách boli porovnané podľa nelineárnej kalibrácie závislosti (Obr. 4), ktorá mala v porovnaní s lineárnou výhodnejšie parametre.



Obr. 5 Výber vhodných podmienok analýzy



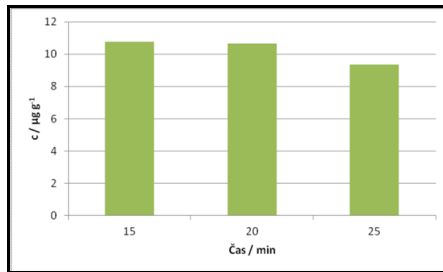
Obr. 6 Kalibrácia závislosť pre stanovenie Pd

STANOVENIE OBSAHU PALÁDIA METÓDOU HR-CS FAAS

Pre každú vzorku bolo uskutočnených desa opakovaných meraní. V Tab. 2 sú uvedené namerané obsahy Pd po jednotlivých experimentoch R1, R2 a R3 ako priemerné hodnoty z desiatich opakovaných meraní v dvoch paralelných stanoveniach a prepočítané vzhľadom na návažok katalyzátora. Grafická ilustrácia získaných obsahov Pd pri rôznych časoch rozkladu je zobrazená na Obr. 5.

Tab. 3 Obsah Pd vo vzorkách po MW podporovanom rozklade Pd/C

Experiment	Obsah Pd / $\mu\text{g g}^{-1}$	Obsah Pd v katalyzátore / hm. %
R1	10,78	2,16
R2	10,65	2,13
R3	9,35	1,87



Obr. 7 Obsah Pd pri rôznych časoch MW podporovaného rozkladu Pd/C

ZÁVER

Novodobým trendom nielen v priemyselnej, ale aj v laboratórnej chemickej praxi je dodržiavanie princípov takzvanej „zelenej chémie“. Využitie MW podporovaného rozkladu je vzhľadom na množstvo potrebných inídiel, ako aj dobu rozkladnej reakcie plne v súlade s jej zásadami. Z výsledkov úvodných experimentov v oblasti MW podporovaného pseudototálneho rozkladu Pd/C katalyzátora vyplynulo, že predĺžením času účinnosti rozkladu klesá, čo môže byť spôsobené spätnou sorpciou Pd na zmenšené astice nosiča alebo tvorbou aglomerátov astíc nerozloženej nosiča a pri dlhšej dobe pôsobenia MW žiarenia a tým k „uväzneniu“ Pd. Ďalší výskum bude smerovaný na sledovanie vplyvu teploty na rozkladnú účinnosť pri konštantnom čase. Rozdiel medzi požadovaným obsahom Pd v katalyzátore (3 hm. %) a reálne stanoveným (2,16 hm. %) bol podstatným a všetkého zapríčineným nevhodným metodologickým postupom jeho prípravy.

LITERATÚRA

- [1] KRAKOVSKÁ, E., KUSS, H.-M.: Rozklady v analytickej chémii, Slovenská republika, 2001, ISBN 80-88922-48-8.
- [2] MILESTONE: SK-10 and SK-12 Segmented Rotors. In: SK-10 and SK-12 User Manual Rev., Italy, 2009, s. 1-53.

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

KORÓZIA KORUNDOVEJ KERAMIKY HYDROXIDOM SODNÝM

CORROSION OF ALUMINA REFRACTORY BY SODIUM HYDROXIDE

Dávid Medve , Pavol Vadász

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

ABSTRACT

The combustion of biomass results in several problems, one of them being the corrosion of refractory linings by alkali slag and gas atmosphere which arise during the combustion process. The aim of this contribution is to describe the corrosion process of alumina refractories by sodium hydroxide.

ÚVOD

Pri spa ovaní biomasy vzniká popol a spaliny. Zloženie popola pre vybrané typy rastlinných palív je uvedené v tabu ke 1. Chemická analýza sa vz ahuje na vyžiha ný stav, pretože popol obsahuje ešte ur itý podiel nespálených organických látok. Zo zloženia popola je evidentné, že popol niektorých rastlín obsahuje vyšší podiel Na a K. Pary a taveniny zlú enín sodíka a draslíka pôsobia agresívne na vymurovku pecí a znižujú jej životnos . Vymurovka koroduje, praská, opukáva a pokrýva sa nálepmi [1].

Tab. 1 Chemické zloženie popola (hm %)

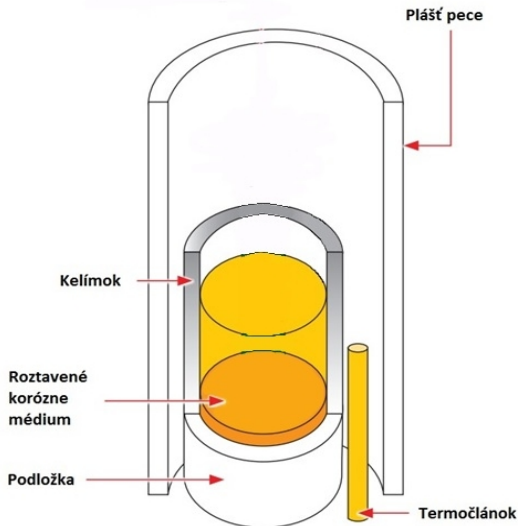
Zložky popola	Drevný odpad [hm %]	Drevo a kôra [hm %]	Pšenica [hm %]	Obilná a repková slama [hm %]	Teplota topenia [°C]
SiO ₂	32,9	35,8	7,0	53,4	1726
TiO ₂	0,6	0,8	0,1	0,1	1842
Al ₂ O ₃	9,3	8,7	0,8	3,0	2054
Fe ₂ O ₃	3,0	3,6	0,7	0,9	1594
CaO	42,7	39,5	4,8	14,5	2625
MgO	3,2	5,2	15,9	4,0	2852
K ₂ O	2,1	2,6	34,9	17,5	878
Na ₂ O	0,5	0,8	0,3	1,0	1132

Predpokladá sa, že pri spa ovaní biomasy vzniká vodná para a pary alkálií, ktoré môžu tvori NaOH a KOH. V práci je popísaný priebeh korózie korundovej keramiky

agresívnejším hydroxidom sodným, ktorý sa opiera o výsledky modelových korózných skúšok.

EXPERIMENTÁLNA AS

Statické korózne skúšky sa robili na téglikoch vyrobených z kome nej korundovej keramiky (AG 202). Do „téglikov“ chemického zloženia uvedeného v tabu ke 2 sa nasypalo korózne médium – NaOH (p.a. - LACHEMA, a.s., Brno, R). Vzorky sa vložili do laboratórnej elektrickej odporovej pece, ohriali na teplotu korózne skúšky 800 °C s výdržou 24 hodín v atmosfére vzduchu. Po uplynutí doby výdrže sa vzorky nechali vo ne ochladi v peci. Schéma experimentálneho zariadenia je na obr. 1.



Obr. 1 Schéma experimentálnej aparatury

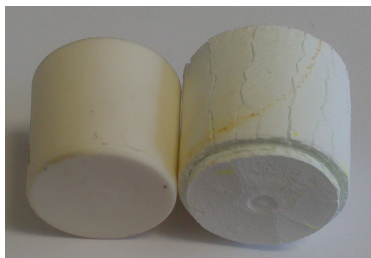
Po skúške sa vizuálne zhodnotil stav povrchu vzorky a skorodovaná odlupujúca sa vrstva hrúbky 1 – 1,5 mm bola podrobená chemickej analýze. Atómovou absorp - nou spektrometriou na prístroji Perkin Elmer 3100 sa stanovilo zloženie skorodovanej vrstvy a zloženie vo vode rozpustného podielu skorodovanej vrstvy ŽM. Výsledky analýz sú uvedené v tabu ke 2.

VÝSLEDKY

Vzh ad téglika pred a po korózne skúške pri teplote 800 °C po dobe 24 h je na obr. 2. Povrch téglika skorodovaný atmosférou v peci je popraskaný. Z nárastu objemu téglika je zrejmé, že produkty korózie majú nižšiu hustotu ako pôvodná testovaná korundová keramika. Objemový nárast sprevádza praskanie a odlupovanie skorodovanej vrstvy, ktorá je - ako potvrdzujú výsledky v tabu ke 2 - impregnovaná sodíkom.

Tab. 2 Chemické zloženie vzorky ŽM pred koróznym testom, skorodovaného povrchu plynnou atmosférou pece a výluhu zo skorodovanej vrstvy.

vzorka	hm %						mol pomer Al ₂ O ₃ /Na ₂ O
	MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	
vzorka ŽM - AG 202	0,93	0,4	2,65	1,07	95	0	-
odlupujúca sa vrstva hrúbky 1,5 mm	0,82	0,1	1,24	1,52	56,29	39,99	0,86
výluh z skorodovanej vrstvy	0	0	0	0,07	55,90	44,03	0,77



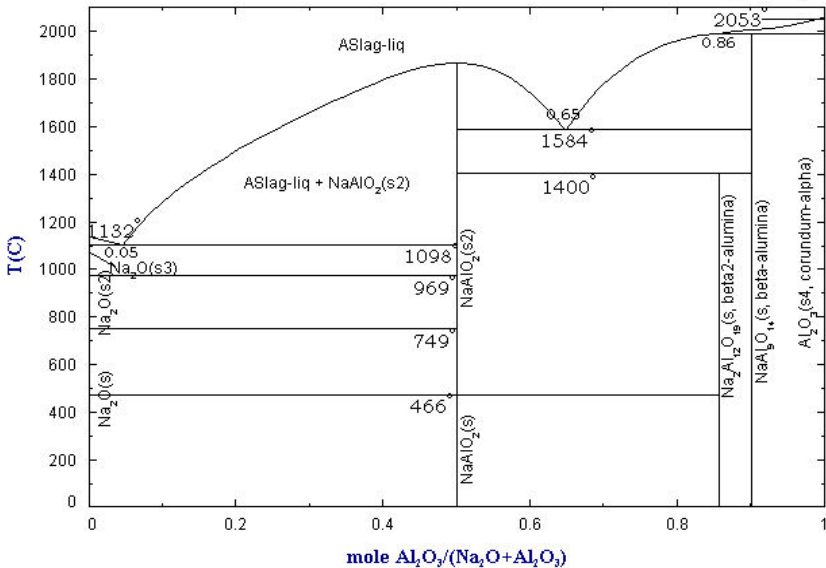
Obr. 2 Korundový téglik pred a po koróznej skúške

DISKUSIA

V literatúre [2] považujú NaOH a KOH za kúové zložky, ktoré spôsobujú koróziu hlinitých žiaromateriálov (ŽM) pri spaovaní biomasy. Existenciu hydroxidov pri spaovaní biomasy zdôvodujú prítomnosťou alkálií (M = Na, K) a vodnej pary.

Teplota topenia NaOH je 323 °C a teplota varu 1388 °C. V peciach spaujúcich biomasu sa teplota pohybuje do 1400 °C. S teplotou a obsahom alkálií v palive sa bude zvyšovať parciálny tlak p_{NaOH} a korózia výmurovky parami NaOH bude intenzívnejšia.

Para a tavenina NaOH atakuje Al₂O₃ a môže tvoriť Na₂O·Al₂O₃, Na₂O·6Al₂O₃, Na₂O·9Al₂O₃, ktoré možno nájsť v fázovom diagram sústavy Na₂O - Al₂O₃ [3] (obr. 3). Fázy Na₂O·6Al₂O₃, Na₂O·9Al₂O₃ sa označujú ako -Al₂O₃. Je pravdepodobné, že tieto fázy budú vznikať cez rad tuhých roztokov. S rozsahom korózie sa povrchové vrstvy ŽM obohacujú o alkálie. Odlupujúci sa korózný produkt je z 80 % rozpustný vo vode. Mólový pomer Al₂O₃/Na₂O = 0,77 roztoku poukazuje na prítomnosť fázy blízkej zloženiu Na₂O·Al₂O₃. Pomer Al₂O₃/Na₂O v nerozpuštenom podiele sa pohybuje okolo 3,33. Väčšie mriežkové parametre korózneho produktu uľahčujú difúziu, a tým urýchľujú degradáciu výmurovky. Popraskanie a odlupovanie povrchu korózneho produktu koróziu zintenzívni. Uvedený jav sa nazýva alkalibursting – alkalické praskanie.



Obr. 3 Fázový diagram systému Na₂O – Al₂O₃

Dá sa predpokladať, že pod odlúpnutou koróznou vrstvou vzorka obsahuje tiež Na, v menšej koncentrácii. Obsah Na v profile skorodovanej vrstvy vymurovky od povrchu do hmoty klesá. Fázy Na₂O·Al₂O₃, Na₂O·6Al₂O₃, Na₂O·9Al₂O₃ budú rekrystalizovať.

ZÁVER

Hydroxid sodný je nízko tavitelná zlúčenina, ktorá sa za prevádzkových teplôt spaľovacích pecí odparuje. Agresívny plyn a alkalické taveniny atakujú v celom pecnom priestore výmurovku a narušujú ju. Korózne skúšky korundovej keramiky (AG 202) ukázali, že už pri teplote 800 °C dochádza k interakcii korundu a pár hydroxidov sodného. Na povrchu výmurovky vzniká NaAlO₂. So stúpajúcim obsahom Na₂O v korodovanej vrstve klesá teplota topenia podvojnej zlúčeniny Na₂O-Al₂O₃. V miestach pece, kde teplota prekročí hodnotu eutektickej teploty T_E = 1098 °C je nutné uvažovať s koróziou taveninou. Ak napätie v povrchových vrstvách výmurovky prekročí pevnosť tejto vrstvy výmurovky, výmurovka praská a tým sa koróznemu médiu (parám a tavenine) umožní prienik hlbšie do výmurovky.

LITERATÚRA

- [1] HENEK M., PÁVKOVÁ N.: VÝVOJ ŽAROBETONU PRO ZA ÍZENÍ SPALUJÍCÍCH BIOMASU. Průmyslová keramika, Rájec-Jestebí, Česká republika
- [2] Baatz, E.O.: Refractory concept for alkali stressend kilns, ZKG int. 57, 204, 1985, s. 64-70
- [3] http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FToxid/Al-Na-O_Al2O3-Na2O.jpg

PRÍPRAVA A VLASTNOSTI PÓROVITÝCH TELIESOK Z KAUSTICKEJ MAGNÉZIE

PREPARATION AND CHARACTERISTICS OF POROUS COMPACTS PREPARED FROM CAUSTIC MAGNESIA

Adriana Szabóová, Gabriel Suík

*Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra keramiky, Park
Komenského 3, 042 00 Košice*

ABSTRACT

The main aim of this paper was to prepare porous compacts from caustic magnesia. Individual fractions of caustic magnesia with particle size $100 \div 315 \mu\text{m}$; $100 \div 200 \mu\text{m}$ and $200 \div 315 \mu\text{m}$ prepared by dry screening were mixed with alcohol solution of Novokol E and the mixture was shaped by 2, 5 and 10 hits to cylinders with diameter of 15 mm. After drying and sintering compacts at $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ for 1 hour open porosity of the specimens, pore shape and distribution and particle size distribution was investigated. Mechanical strength of samples prepared by 2 hits was insufficient for the measurements. Porous compacts prepared from the fraction of caustic magnesia $100 \div 315 \mu\text{m}$ by 5 hits were characterized by open porosity of 39.1 %. Pore shape and size distribution were studied by electron microscopy.

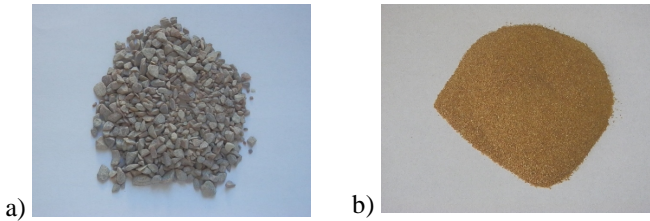
ÚVOD

Základom výroby tradičných i špeciálnych bázických žiaruvzdorných materiálov a hmôt je tzv. „spekaná magnézia“. Pri jej príprave prebiehajú postupne dva procesy: termický rozklad (kalcinácia) a spekanie kalcinátu nad teplotou $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ [1]. Kalcináciou magnezitu pri teplote $800 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$ vzniká kaustická magnézia [2]. Jej príprava je energeticky menej náročná ako výroba magnezitových sliniek. Navyše priaznivá reaktivita v dôsledku nízkoteplotného výpalu sa s výhodou využíva na urýchlenie procesov lúhovania v chemickej úprave magnezitu. Rýchlos hydratácie a rozpúšťania kaustickej magnézie sa využíva v poľnohospodárstve pri úprave kyslosti pôdy, výrobe umelých hnojív, pesticídov a krmív pre zvieratá, a tiež ako základ pre špeciálne druhy MgO—cementov [2, 3].

Cieľom príspevku bolo overiť možnosti prípravy pórovitých teliesok z kaustickej magnézie a sledovať kritéria hutnosti pripravených teliesok.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Na experimentálne účely bola použitá *kaustická železitá magnézia* (KM), ktorá bola dodaná zo SMZ, a.s., Jelšava v pôvodnej zrnitosti $0 - 5 \text{ mm}$ (obr. 1a).

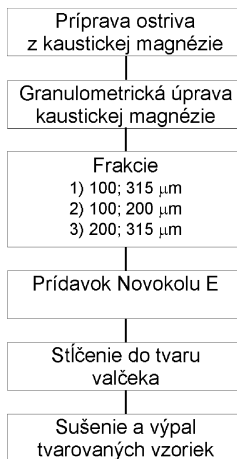


Obr. 1 Kaustická magnézia: (a) 0–5 mm; (b) 100–315 μm

Technologický postup prípravy pórovitých teliesok z ostriva kaustickej magnézie je uvedený na obr. 2.

Postup prípravy je rozdelený na 2 fázy. V prvej fáze sa pripravilo ostrivo kaustickej magnézie (obr. 1b) mletím kaustickej magnézie vo vibra nom mlyne a následným suchým triedením na vibra ných sitách.

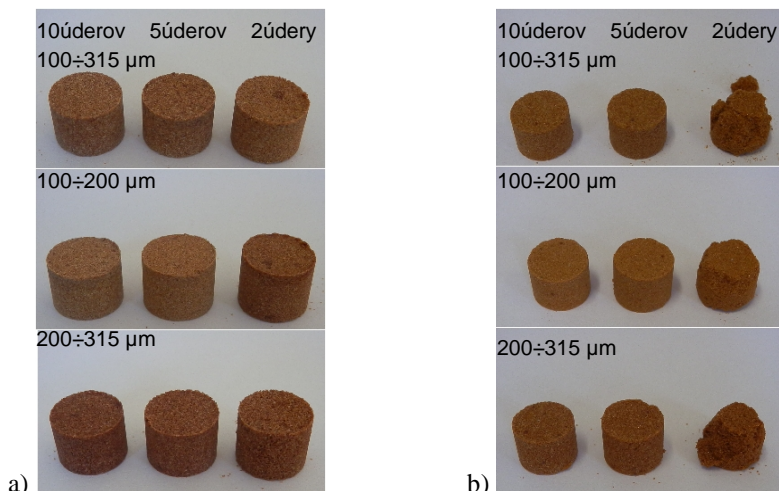
V druhej fáze prípravy teliesok sa pripravené frakcie 100 ÷ 315 μm ; 100 ÷ 200 μm a 200 ÷ 315 μm (4 g) zmiešali s prídavkom Novokolu E (0.15 g). Novokol E použitý pre naše ú ely bol vo forme viskózneho kvapaliny a pred použitím sa zriedil technickým liehom a použil sa ako 70 % liehový roztok. Získaná zmes ostriva a Novokolu E sa stkala do tvaru val eka s priemerom 15 mm na Fisherovej st ka ke pri 3 rôznych po toch úderov (10, 5 a 2). Po ty úderov sa zvolili tak, aby manipula ná pevnos val ekov bola dostato ná. Získané val eky sa sušili v sušiarňi pri teplote 120 °C po as 24 hodín. V poslednom kroku sa vysušené val eky žíhali v elektrickej peci rýchlos ou ohrevu 10 °C. min⁻¹ s výdržou 1 hodinu na maximálnej teplote 1450 °C.



Obr. 2 Schéma prípravy pórovitých teliesok z KM

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na obr. 3 sú fotografie pripravených pórovitých teliesok z kaustickej magnézie. Telieska zhotovené 2 údermi boli pre všetky frakcie rozpadnuté a deformované, preto sa alej neštudovali.



Obr. 3 Pórovité telieska pripravené z KM: (a) pred žíhaním; (b) po žíhaní

V tab. 1 sú výsledky pre pripravené pórovité telieska z KM.

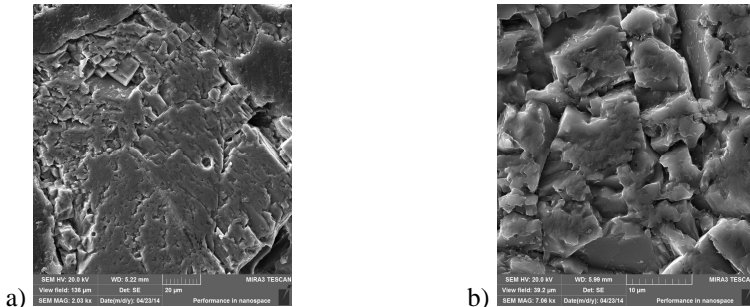
tab. 1 Výsledky pre pórovité telieska z KM

Vlastnosti	Frakcia z kaustickej magnézie					
	100÷315 μm		100÷200 μm		200÷315 μm	
Počet úderov pri stakaní	5	10	5	10	5	10
Strata žíhaním [%]	4	2	1	2	2	2
V [%]	-1.6	-1.8	—	—	—	-2.7
h [%]	-0.7	-1.1	-0.2	-0.2	-0.3	-2.7
$\frac{OH}{z.}$	0.97	0.98	0.97	0.99	0.99	0.98
$\frac{OH}{než.}$						
π_a [%]	39.1	36.8	40.5	36.1	36.4	37.1

Zdanlivá pórovitos (π_a) teliesok sa merala metódou dvojitého váženía v petroleji. Z hodnôt v tab. 1 vyplýva, že telieska pripravené z frakcie 100 ÷ 200 μm mali pri 5 úderoch zdanlivú pórovitos 40.5 %. Telieska pripravené z frakcie pri 10 úderoch mali zdanlivú pórovitos 36.1 %.

Telieska pripravené z frakcie 100 ÷ 315 μm mali zdanlivú pórovitos 39.1 % pri 5 úderoch a pri 10 úderoch (36.8 %); telieska pripravené z frakcie 200 ÷ 315 μm mali pri 5 úderoch pórovitos 36.4 % a pri 10 úderoch 37.1 %. Mierny nárast pórovitosti pri vyššom počte úderov pri stakaní možno pripísať štiepeniu/porušovaniu zrn, keďže sa jedná o relatívne hrubé frakcie.

Charakterizácia tvaru a rozloženia astíc a pórov v telieskach pripravených z ostriva KM sa uskutočnila SEM analýzou (obr. 4).



Obr. 4 Morfológia pórovitých teliesok z KM: (a) 2030x, (b) 7060x

Zo snímok je možné vidieť typickú kubickú štruktúru periklasu, ktorý sa vytvoril po as výpalu pri teplote 1450 °C. astice KM s veľkosťou v rozmedzí 100 ÷ 315 µm sa v dôsledku spekania zmrstili do menších veľkostí do 20 µm. Póry sú vyplnené pomocnou živinou pre prípravu nábrusov.

ZÁVER

Kľúčovými faktormi vplyvujúcimi na pórovitosť pri zachovaní mechanických vlastností je granulometrické zloženie lisovacej zmesi. V prípade kaustickej magnézie je potrebné dbať na vhodné nastavenie lisovacích parametrov, aby nedochádzalo k vytváraniu sekundárnej pórovitosti štiepením z n. Pórovité kompaktné telieska nájdu uplatnenie v oblastiach, kde sa vyžaduje postupné uvoľňovanie aktívnej látky z MgO ako nosiča, napríklad pre zvieratá alebo sa využije pórovitý charakter na sorpciu SO₂ v procese odsírenia, prípadne v odstraňovaní ťažkých kovov z kyslých banských vôd.

Táto práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou MŠ SR a SAV — grant VEGA 1/0840/13.

LITERATÚRA

- [1] TKÁČOVÁ, K. – ŠTEVULOVÁ, N. et al.: Kaustický magnezit – príprava a vlastnosti. In: Acta Montanistica Slovaca. ročník 2, 1997, číslo 3, s. 235—239.
- [2] MARIETTA, M.: Leading Supplier of Magnesium Oxide and Magnesium Hydroxide Products [online]. In: Just for Students, 2010. [cit. 2014-04-28]. Dostupné na internete: <http://www.magspecialties.com/students.htm>.
- [3] SMZ a.s. Jelšava: Kaustický kalcinovaný magnezit (MgO) [online]. [cit. 2014-04-28]. Dostupné na internete: http://www.smzjelšava.sk/en/CCM_85.pdf

PRÍRODNÉ MATERIÁLY PRE REMEDIÁCIU KYSLÝCH PODZEMNÝCH VÔD TECHNOLÓGIU PRIEPUSTNÝCH REAKTÍVNÝCH BARIÉR

NATURAL MATERIALS FOR REMEDIATION OF ACID GROUNDWATER BY THE TECHNOLOGY OF PERMEABLE REACTIVE BARRIERS

Mária Švandová, Pavel Raschman

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra keramiky

ABSTRACT

The main aim of this paper is to give a brief review of the technology of permeable reactive barriers. At the present time, acid mine drainage (AMD) is considered as one of the most frequent environmental problems associated with previous and current mining activities. AMDs are generated under specific natural conditions and interfere with entire ecosystems. Passive remediation systems, including the technology of permeable reactive barriers, are used as one of potential methods for treatment of AMD. Reactive barrier operates on the principle of a bed of permeable and reactive material located into a groundwater system through which the contaminated water continuously flows.

ÚVOD

Priepustné reaktívne bariéry sú osvedčenou technológiou pre remediáciu kontaminovaných podzemných vôd. Táto technológia je jedným z najubnejších inovatívnych riešení. Prevedenie priepustných reaktívnych bariér je pomerne jednoduché. Zneistená voda prechádza reaktívnou bariérou a v dôsledku interakcií kontaminantov s vhodne zvoleným materiálom dochádza k zníženiu miery zneistenia. Technológia PRB bola úspešná pri odstraňovaní rôznych kontaminantov vrátane ťažkých kovov, organických látok a rádionuklidov. Väšina PRB bola inštalovaná v priemyselných, ťažobných a poľnohospodárskych lokalitách. Výhodou tejto technológie sú minimálne energetické nároky a vysoká účinnosť a efektívnosť. Je vhodná aj na dlhodobé zneistenie kontaminovaného územia.

Magnezit sa na našom území nachádza v dostatočnom množstve a aj v požadovanej kvalite. Významným produktom spracovania magnezitu je termicky aktivovaný magnezit - kaustická kalcinovaná magnézia. Využitie termicky aktivovaného magnezitu pre prípravu sorbentov znamená rozšírenie jeho použitia. Je veľmi dôležitým reagentom v environmentálnych technológiách, pretože v porovnaní s inými alkalickými reagentmi poskytuje viac výhod.

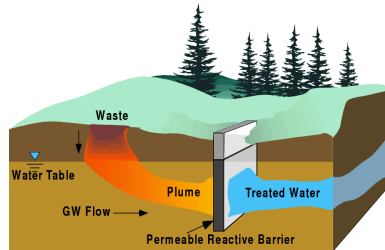
TEORETICKÁ ČASŤ

Kyslé banské vody (acid mine drainage – AMD) alebo kyslé horninové vody (acid rock drainage – ARD) vznikajú, keď sulfidické minerály obsiahnuté v horninách sú vystavené vplyvu oxidatívnych podmienok. Sú to vysoko mineralizované vody, ktoré vznikajú v starých banských priestoroch – šachtách, na haldách a odkališkách, vznikajú tiež u využívaných rudných ložísk. Najčastejšími sulfidickými minerálmi

železa na ložiskách sú pyrit a markanzit, ale možno tu nájsť aj sulfidy železa v kombinácii s inými kovmi, napr. chalkopyrit, kovelín, arzenopyrit a iné. Hlavným procesom je oxidácia sulfidov a hlavným produktom sú kyslé vody, ktoré sú charakteristické nízkou hodnotou pH a zvýšenou koncentráciou ťažkých kovov. Tento proces je spôsobený vzájomnou interakciou: *voda - horninové prostredie – atmosféra*. V prírodných podmienkach sú sulfidy kovov uzatvorené v horninách a ich oxidácia je pomalá. Avšak ak sú horniny s obsahom sulfidov rozrušené ažbou, sú vystavené oxidácii v nových podmienkach. Zatiaľ čo reagujú s vodou, dochádza k spusteniu procesov produkujúcich sírany, zvyšujúcich aciditu a dochádza k uvoľneniu ťažkých kovov. AMD spôsobujú veľmi intenzívne rozpúšťanie minerálov vyskytujúcich sa v asociácii s pyritom, nastáva mobilizácia ťažkých kovov do podzemných a povrchových vôd. Jednou z možností odstránenia ťažkých kovov z kyslých vôd je použitie technológií priepustných reaktívnych bariér [1], [2].

Priepustné reaktívne bariéry

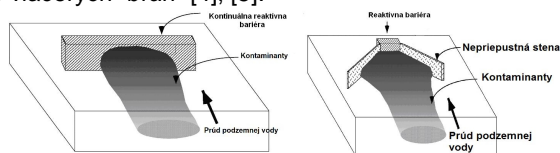
Priepustná reaktívna bariéra (PRB) je „pasívna“ in situ zóna tvorená priepustným reaktívnym materiálom, cez ktorý prúdi kontaminovaná podzemná voda. Reaktívna bariéra je umiestnená v tesnej blízkosti zdroja kontaminácie kolmo na smer prúdenia podzemnej vody, ktorá prenáša kontaminanty. Bariéru je potrebné situovať tak, aby sa využili hydrogeologické podmienky prostredia na prenos kontaminantov [3]. Na obr. 1 je znázornená technológia priepustnej reaktívnej bariéry.



Obr. 1 Technológia priepustných reaktívnych bariér

Optimálne podmienky pre umiestnenie reaktívnej bariéry sú v priepustnom prostredí s ustáleným prúdením podzemnej vody a v prítomnosti málo priepustných hornín. Reaktívna bariéra musí mať väčšiu priepustnosť ako okolité horninové prostredie, aby ju podzemný prúd kontaminovanej vody nemohol obtekať. Z pohľadu aplikovania reaktívnych bariér sú veľmi dôležité poznatky o konkrétnych hydrogeologických pomeroch na danej lokalite z dlhodobšieho hľadiska. Kvôli optimálnemu fungovaniu bariéry je vhodné disponovať hydrogeologickým modelom, ktorý zobrazuje podmienky príslušnej lokality. Veľmi dôležité sú laboratórne testy, ktoré charakterizujú interakcie reaktívneho materiálu s kontaminovanou vodou a únos prebiehajúcich procesov. Na základe získaných informácií z prieskumu je potrebné navrhnuť efektívny a finančne výhodný systém reaktívnych bariér (výber vhodného miesta, reaktívneho materiálu, technológie inštalovania bariéry a monitoringu, ktorý nenarušuje hydraulické podmienky na lokalite). *V praxi sa môžeme najčastejšie stretnúť s dvomi základnými typmi bariér*, ktoré sú zobrazené na obr. 2. Prvým typom je plne prietoková reaktívna stena (continuous wall), ktorá umožňuje prietok

kontaminovaného mraku po celej svojej šírke a druhým typom je iasto né prieto ná (zberná) reaktívna bariéra (funnel and gate system), ktorá sa skladá z dvoch nepriepustných stien, ktoré usmer ujú tok podzemného prúdu kontaminovanej vody do jednej alebo viacerých “brán” [4], [5].



Obr. 2 Plne prieto ná bariéra (v avo), iasto ne prieto ná bariéra (vpravo)

Reaktívny materiál

Reaktívna bariéra tvorí istiacu stenu, ktorá je naplnená vhodným reaktívnym materiálom a cez ktorú preteká kontaminovaná voda. Vo ba vhodného reaktívneho materiálu je podmienená charakterom zne istenia daného územia a teda aj vody. Pod a vlastností použitého materiálu v bariére sa môžu na odstránenie jednotlivých kontaminantov využi nasledujúce procesy: rozklad, oxidácia – redukcia, sorpcia a zrážanie. Výber vhodného materiálu taktiež závisí nielen od povahy kontaminantov, ale aj od faktorov ako sú ich stabilita a trvácnos , cena, hydraulické parametre a bezpečnosť pre životné prostredie [5]. Najpoužívanejším reaktívnym materiálom je kovové železo. Používa sa na odstra ovanie organických aj anorganických kontaminantov ako sú organické chlórované látky, ropné látky, ale aj ťžké kovy a rádionuklidy. alšími reaktívnymi materiálmi, ktoré sa môžu použi na remediáciu kontaminovaných vôd sú termicky aktivovaný magnezit, serpentinit, zeolity, fosfátové minerály, vápenec, dolomit alebo trosky z výroby železa a ocele. Táto práca sa zaoberá možnos ou využitia *termicky aktivovaného magnezitu* pre odstra ovanie najmä ťžkých kovov z kyslých odpadových vôd. Termicky aktivovaný magnezit sa získava termickým rozkladom magnezitu pri teplotách okolo 1000 °C. Využíva sa ako alternatíva za iné bežne používané zrážacie inidlá ako sú vápno, vápenec, hydroxid sodný. Medzi hlavné výhody termicky aktivovaného magnezitu možno zaradi menšie množstvo použitého reagentu a tým aj menšie množstvo vzniknutého odpadu. alšími výhodami sú vyšší obsah pevných látok v zrazenine, nižší objem zostatkového kalu v dôsledku menšieho množstva vody zadržanej vo vnútri zrazeniny a zamedzenie vzniku sadry [3], [6].

Možnosti využitia termicky aktivovaného magnezitu pri odstra ovaní ťžkých kovov z kyslých vôd

Ayora a kol., sa zaoberali odstra ovaním ťžkých kovov z kyslých vôd z baní Esperanza a Monte Romero v Španielsku použitím vápenca a termicky aktivovaného magnezitu. Použitím vápenca ako reaktívneho materiálu efektívne odstránili z kyslej vody iba trojmocné kovy (Fe, Al). Vápenec umož ňuje zvýši pH vody len na 6-7, o neposta uje na odstránenie dvojmocných kationov ťžkých kovov ako me , zinok, nikel alebo kadmium. Hydratáciou MgO vzniká $Mg(OH)_2$ im sa pH kyslej vody upraví na hodnotu 8,5 – 10, kedy je rozpustnos hydroxidov uvedených ťžkých kovov minimálna, resp. ve mi nízka. Vhodnos použitia termicky aktivovaného magnezitu potvrdili aj výsledky predchádzajúceho výskumu na Katedre keramiky. Vykonaný laboratórny výskum ukázal, že použitím termicky aktivovaného magnezi-

tu sa podarilo znížiť koncentrácie kontaminantov v modelových roztokoch z počiatočných 75 mg/l Zn, Mn, Cu, Ni a Cd na výsledné hodnoty v rozmedzí 0,5 – 100 µg/l. Výsledky terénnych experimentov ukázali, že na odstránenie všetkých kovov je potrebné zaviesť stupňovitý (viackrokový) spôsob liečenia. Použitím tohto viackrokového spôsobu sa podarilo z kyseljej vody odstrániť všetky ťažké kovy [7].

Vhodnosť použitia termicky aktivovaného magnezitu potvrdili aj výsledky predchádzajúceho výskumu na Katedre keramiky. V predchádzajúcom výskume sa zaoberali odstránením kationov ťažkých kovov (Cu, Zn, Ni) z modelových vodných roztokov použitím termicky aktivovaného magnezitu. Účinnosť odstránenia sledovaných kationov (Cu, Zn, Ni) bola vyššia ako 90 % [8]. Ďalší výskum bude zameraný na porovnanie účinnosti termicky aktivovaného magnezitu s ostatnými reaktívnymi materiálmi a následne na meranie zmeny hydraulického odporu vrstvy reaktívneho materiálu v závislosti od množstva vyzrážaných kontaminantov.

ZÁVER

Pasívne remediačné systémy sú efektívnou a vhodnou alternatívou liečenia kyslých podzemných vôd. Použitím vhodného reaktívneho materiálu môžeme dosiahnuť vysokú účinnosť odstránenia ťažkých kovov. Termicky aktivovaný magnezit sa ukázal ako vhodný a perspektívny reaktívny materiál na odstránenie ťažkých kovov (najmä vo forme dvojmocných kationov) z kyslých bankých vôd.

Po akovanie

Táto práca vznikla s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja v rámci projektu APVV-0351-12.

LITERATÚRA

- [1] HUDÁ EK, M.: Vybrané aspekty vplyvu kyslých bankých vôd na životné prostredie, Podzemná voda, 8/2002 .2, 180 -189.
- [2] AKCIL, A., KOLDAS S.: Acid mine drainage (AMD): causes, treatment and case studies, Journal of Cleaner Production 14, 2006, 1139 -1145.
- [3] DOYON, J, et. al.: Permeable reactive barrier: Technology update, The Interstate Technology & Regulatory Council, June 2011.
- [4] SMYTH, D., BLOWES, D., PTACEK, C., BAIN, J.: Application of permeable reactive barriers for treating mine drainage and dissolved metals in groundwater, Waste Geotechnics, 2004, 39 - 44.
- [5] FRANSKOVSKÁ, J. a kol.: Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží, Bratislava, Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, 2010.
- [6] ZAMPETAKIS, T., KARATZOVALIS, D.: Caustic magnesia in environmental applications, Research Center, Thessaloniki.
- [7] AYORA, C., CARABALLO, M.A., MACÍAS, F., RÖTTING, T.S., CARRERA, J., NIETO, J.: Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 2. Lessons learned from recent passive remediation experiences, Environ Sci Pollut Res, 2013, 20: 7837 – 7853.
- [8] TEFUOVÁ KATARÍNA: Regenerované adsorbenty na báze horenatých zlúčenín, Dizertčná práca, Košice, TU HF, 2013.

ANALÝZA STABILITY MERACIEHO SYSTÉMU

STABILITY ANALYSIS OF THE MEASUREMENT SYSTEM

Peter Blaško

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta,
Katedra integrovaného manažérstva, Letná 9, Košice 042 00

ABSTRACT

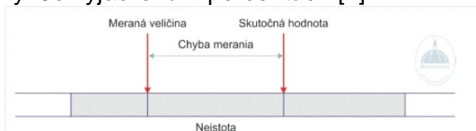
The long-term monitoring of coefficient consistency, which is one of the methods of Measurement System Analysis (MSA), was used to analyze the stability (drift) of the measurement system. An optical microscope Neophot-32 and its optical coefficient represented the measurement system. The results of the stability were used to determine the estimated ideal value, error of repeatability, and variability of the measurement system.

ÚVOD

Ú iný systém manažérstva merania (MSA) zabezpečí, aby meracie zariadenia a meracie procesy boli vhodné na ich zamýšľané používanie [1], a aby sa dosiahli najpresnejšie výsledky merania. Aby meracie zariadenie vyhovovalo požiadavkám na merací proces, musí sa zaviesť jeho konfirmácia. Metrologická konfirmácia sa skladá z kalibrácie meracieho zariadenia a jeho verifikácie [1]. Verifikácia meracieho zariadenia obsahuje mnoho charakteristík. Výber charakteristík musí byť v súlade so zamýšľaným použitím meracieho zariadenia. Príklady charakteristík meracieho zariadenia zahrňujú: rozsah, posunutie, opakovateľnosť, stabilitu, hysteréziu, drift, citlivosť, neistotu, percentuálnu chybu meracieho zariadenia, pásmo necitlivosti, atď. [1].

Pri dlhodobom časovom monitorovaní rovnakej vzorky meracieho prístroja je možné stabilizovať merací prístroj v súlade s jeho použitím. Ne/Stabilita (alebo drift) meracieho prístroja je celková odchýlka v meraniach rovnakej vzorky získaná analýzou meracieho systému počas dlhšieho časového obdobia [2].

Pri analýze stability meracieho systému je potrebné stanoviť predpokladanú ideálnu hodnotu meracieho prístroja a opakovateľnosť. Predpokladaná ideálna hodnota známa ako referenčná hodnota, ktorá je získaná meraním, sa pohybuje najbližšie ku skutočnej hodnote merania, ktorá je nepoznaná [2]. Rozdiel medzi nameranou hodnotou a referenčnou hodnotou je chyba merania. Neistota merania charakterizuje rozptyl hodnôt okolo referenčnej hodnoty, ktoré sú prisudzované k výsledku merania (obr. 1) [2,3]. Opakovateľnosť je odchýlka v meraniach na rovnakom meracom systéme, vykonaných rovnakým operátorom, monitorovaním rovnakej vzorky. Je vyjadrená v percentách [2].

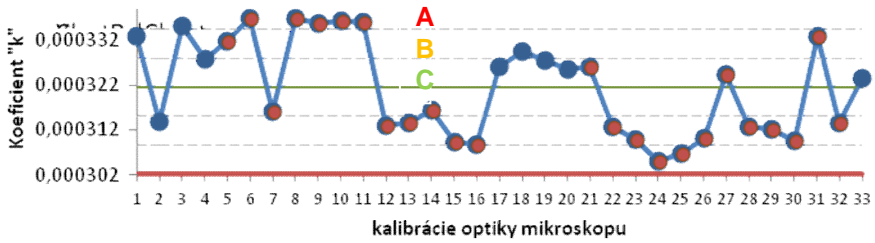


Obr. 8 Neistota a chyba merania[4]

PRAKTICKÁ AS

Cieľom predloženej štúdie je analyzovať stabilitu meracieho systému merajúceho uhlopriečky vtlaku, ktorý pozostáva z dvoch meradiel: tvrdomer Hanemann typ Mod D32 v zostave s optickým mikroskopom Neophot-32. Prepočítaný koeficient meracieho systému, merajúceho uhlopriečky vtlaku (alebo koeficient „K“), bol použitý ako dlhodobý monitorovaná veličina, ktorej hodnoty sú znázornené na obr.2. Monitorovanie trvalo od 11.9.2013 po 20.3.2014, počas ktorého bolo vykonaných 33 kalibrácií meracieho systému na meranie uhlopriečky vtlaku [5], (alebo „optiky mikroskopu“). Výhodiskom pre posúdenie regulačných diagramov podľa Palenára [6], je súbor 8 možných testov, znázorňujúcich neobvyklé situácie (erovné body).

- Kalibrácia : 8,9,10,11 a 24, 25, 26 – Test 5: Dva z troch bodov v rade za sebou ležia v pásme A.
- Kalibrácia : 12, 13, 14, 15, 16 – Test 6: Štyri z piatich bodov za sebou ležia v pásme B alebo nižšie (vyššie).



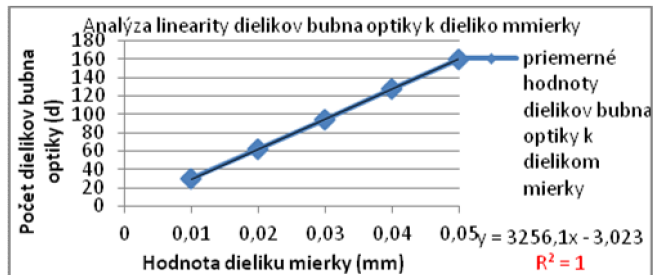
$UCL = 0,0003406$; $Center = 0,0003214$; $LCL = 0,00030218$

Obr. 9 Priemer koeficientu optiky

Kalibrácie sa vykonávali pomocou kalibrovannej mierky, ktorej rozšírená neistota podľa kalibračného certifikátu je $U = (2+0,8 \times L) \mu m$, kde L je dĺžka v metroch, s nominálnou dĺžkou 1 mm a delením po $10 \mu m$. Na obr. 3 je znázornený princíp kalibrácie optiky, kde sa hodnota jednotlivých dielikov mierky odvíja na stupnici mikrometrického bubna. Pohybom bubna optiky sa mení vzdialenosť hrotov kosťovca a pri každom dieliku mierky sa z bubna odčítajú počet dielikov (d). Pri meraní mikrotvrdosti kovových materiálov a pri požadovanej sile do 100 g bola zvolená meraná škála od $0,01 - 0,05 \text{ mm}$ z dôvodu pokrytia skutočných veľkostí uhlopriečky vtlaku.



Obr. 10 Kalibrácia optiky



Obr. 11 Analýza linearity optiky

Korelačný koeficient $R^2=1$ v obr. 4 hovorí o lineárnom trende narastania po tu dielikov (d) mikrometrickeho bubna optiky k hodnotám dielikov mierky. S tohto dôvodu môžeme vypočítať celkový priemerný koeficient (tab. 1), pomocou ktorého môžeme prevádzať hodnoty dielikov (d) bubna optiky na [mm]. Po každom meraní sa zaznamenala hodnota koeficientu „ k “. Jeho hodnoty sú znázornené v tab. 1 spolu s chybou opakovateľnosti optiky pre daný dielik mierky r_{rel} (%), „ p “ pre test normality (Anderson Darling). Z analýzy stability meracieho systému sme pod a rovnice (1) stanovili predpokladanú ideálnu hodnotu koeficientu, ktorého hodnota je $0,0003214$ (mm/d) s tým, že chyba opakovateľnosti optiky vypočítanej pod a rovnice (2) r_{rel} je 9,9%, čo predstavuje podiel variability, spôsobený meracím prístrojom.

Tab.1 Hodnoty optického koeficientu v dlhodobom časovom období, r_{rel} , p

dielik mierky (mm)	Priemerný počet dielikov bubna optiky k dieliku mierky (d)	Rozsah (d)	Priemerný koeficient „ k “ pre dielik mierky (mm/d)	r_{rel} (%)	Normalita (p)
0,01	29,58	7	0,00033985	24,0	0,0082
0,02	62,21	8,1	0,00032198	13,0	0,0388
0,03	94,45	7,7	0,00031783	8,1	0,0599
0,04	127,13	10,1	0,00031477	8,1	0,1187
0,05	159,93	7,2	0,00031269	4,5	0,2918
Celkový priemerný koeficient \bar{k}			0,0003214	9,9	0,05

$$k_{0,05} \left(\frac{\text{mm}}{d} \right) = \frac{\text{dielik mierky (mm)}}{\text{počet dielikov bubna optiky (d)}} = \frac{0,05 \text{ mm}}{159,93 d} = 0,00031269 \frac{\text{mm}}{d} \quad (1)$$

$$r_{rel \text{ optiky}}(\%) = 100 * \frac{k_{min} - k_{max}}{\bar{k}} = 100 * \frac{0,0003369 - 0,000305}{0,0003214} = 9,9\% \quad (2)$$

Norma STN EN ISO 6507-2:2005 [5] určuje maximálnu prípustnú chybu skúšobného stroja a pre tvrdosť 327HV0,05 je $E_{rel} = 10\%$. Pomocou nami zisteného koeficientu „ k “, ideálnej v kosti uhlopriečky a ideálnej v kosti zaťaženia $F = 0,4903$ (N)/50 (g)/HV0,05 dokážeme vypočítať tvrdosť HV pod a rovnice (3), kde je jedinou premennou koeficient „ k “ a zistí, či takto vypočítané hodnoty mikrotvrdosti neprekročia úju normou stanovenú maximálnu prípustnú chybu.

$$\text{Tvrdosť} = 0,189 * \frac{F(N)}{(\bar{k} * D)^2} = 0,189 * \frac{0,4903 N}{(0,0003214 * 52,39)^2} = 326,8 \text{ HV} \quad (3)$$

Kde „ D “ je ideálny počet dielikov mikrometrickeho bubna optiky, pri zaťažení 50 g.

$$D(d) = \frac{\text{ideálna veľkosť uhlopriečky vtlačku (mm)}}{\bar{k} \left(\frac{\text{mm}}{d} \right)} = \frac{0,01684 \text{ (mm)}}{0,0003214 \left(\frac{\text{mm}}{d} \right)} = 52,39 \text{ (}\mu\text{)}$$

(4)

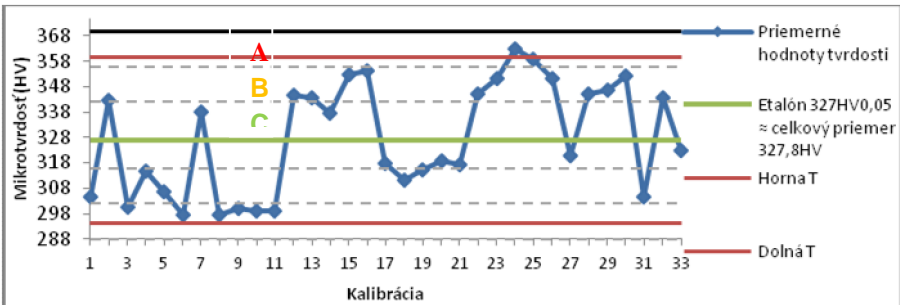
Na obr. 5 sú znázornené priemerné hodnoty mikrotvrdości získané výpočtom, za sledované obdobie. Pomocou prepočtu na hodnoty tvrdości pre $HV_{0,05}$, kde sme vychádzali s ideálnou veľkosťou uhlopriečky vtlačku, za ačovej sily a „D“, sme zostrojili regulačný diagram, pod ktorého môžeme posúdiť, či je merací proces v štatisticky zvládnutom stave [6].

- Kalibrácia : 24 – Test 1: Jeden bod leží mimo tolerančných hraníc.

- Kalibrácia : 8,9,10,11 a 24, 25, 26 – Test 5: Dva z troch bodov v rade za sebou ležia v pásme A.

- Kalibrácia : 12, 13, 14, 15, 16 – Test 6: štyri z piatich bodov za sebou ležia v pásme B alebo nižšie (vyššie).

Regulačný diagram (obr. 5) v podstate obrátene kopíruje diagram koeficientu „k“ (obr. 2).



Obr. 12 Priemerné hodnoty mikrotvrdości získané výpočtom pomocou koeficientu „k“

ZÁVER

Z analýzy stability meracieho systému sme stanovili predpokladanú ideálnu hodnotu koeficientu, ktorého hodnota je $0,0003214 \text{ (mm/d)}$ s tým, že chyba opakovanosti optiky r_{rel} je 9,9 %. Z posúdenia regulačných diagramov podľa Palenára [6], pomocou 8 možných testov, môžeme usúdiť, že merací proces je v štatisticky nezvládnutom stave. Z tohto dôvodu a relatívne vysokej hodnoty chyby opakovanosti, merací systém vyhovuje podmienke ne. Najväčším dôvodom je rozlišovacia schopnosť optiky, vzhľadom k rozptylu meranej veličiny (rozostrovanie optiky mikroskopu, zaokrúhľovanie dielikov na mikrometrickom bubne optiky...).

Výsledky štúdie by mohli pomôcť nájsť a minimalizovať chyby meracieho systému, predchádzať im pomocou sledovania trendu a tak zabezpečiť jeho spoľahlivosť.

LITERATÚRA

- [1] ISO 10012: 2003 Measurement management system Requirements for measurement processes and measuring equipment.
- [2] Measurement systems analysis (MSA), 4th ed. Chrysler Group LLC, Ford Motor Company, General Motors Corporation, 2010.

- [3] BIRCH, Keith: Estimating Uncertainties in Testing. Measurement Good Practice Guide No. 36. 2003
- [4] NUMAN M. DURAKBASA, Ali AFJEHI-SADAT, P. HERBERT OSANNA. **Neistota merania.** [Cit.: 25.4.2014]. Dostupné na internete : <http://www.kam.sjf.stuba.sk/katedra/publikacie/leonardo/ucebnica/27s.pdf>
- [5] STN EN ISO 6507-2:2005 Metallic materials. Vickers hardness test. Part 2: Verification and calibration of testing machines.
- [6] PALEN ÁR, R. et al. (2001) *Štatistické metódy v metrologických a skúšobných laboratóriách.* Bratislava. Grafické štúdio Ing. Peter Juriga, pp.318-324 ISBN 80-968449-3-8.

K NIEKTORÝM MOŽNOSTIAM EFEKTÍVNEHO RIADENIA DOKUMENTOVANÝCH INFORMÁCIÍ

SOME ISSUES OF THE EFFECTIVE MANAGEMENT OF DOCUMENTED INFORMATION

Ing. Marek Ka má r

Katedra Integrovaného Manažérstva, Hutnícka Fakulta, Technická Univerzita v Košiciach

ABSTRACT

The main aim of this paper is to study typical issues in management of documented information and to develop a method for its optimization applicable for any type of organization. It defines 5 important aspects of such system, based on a literature review and partial experiences collected in 3 specific organizations. Paper proposes systematic approach by assessing the current state within these aspects and defining a plan for future state and using prioritization based on benefit/cost ratio, where benefits can represent savings or mitigated risks. Further studies could be oriented on assessment of these aspects in more organizations and development of the method into a comparable method by defining maturity levels for all aspects.

ÚVOD

Cieľom tohto článku je poukázať na možnosti zefektívnenia riadenia dokumentovaných informácií aplikovateľnú v rôznych typoch organizácií. Dokumentované informácie vo forme dokumentov a záznamov predstavujú dôležitú súčasť akejkoľvek organizácie. Uchovávajú v sebe dôležité hodnoty: organizačné pravidlá, postupy ale aj rôzne citlivé informácie. Riadenie dokumentov je však mnoho krát považované za okrajovú činnosť, ktorej nie je venovaná dostatočná pozornosť. Neefektívne riadenie dokumentovaných informácií však môže spôsobovať zbytočné náklady, má vplyv na zvyšovanie komplexnosti organizácie alebo môže zapríčiniť zmenu dôležitej informácie alebo neúmyselné nedodržanie pracovného postupu.

VYSVETLENIE POJMOV

Pojem riadenie dokumentov je v organizáciách známy a často krát je dávany do súvislosti so systémom manažérstva kvality podľa ISO 9001 [1]. Táto norma definuje dve základné typy dokumentov a to *dokument* a *záznam*. Dokumentmi môžu byť smernice, pravidlá, pracovné postupy ale tiež šablóny dokumentov a predlohy formulárov. Záznamami môžu byť vyplnené formuláre, zmluvy, faktúry a podobne. Oblasť riadenia dokumentov sa však rozvinula do bodu, kde dokumentom môže byť prakticky akýkoľvek súbor. Dokonca mnohé dôležité dokumenty a informácie sú v organizáciách ukladané na internetových a intranetových stránkach. Sledujúc tento trend, samotná norma ISO 9001, konkrétne jej revízia chystaná na rok 2015, plánuje zmeniť pôvodné pojmy *dokument* a *záznam* na jednotný pojem *zdokumentovaná informácia* a zároveň upustiť od striktného požadovania dokumentov popisujúcich postup riadenia týchto dokumentov v jednotlivých organi-

záciách. Na riadenie zdokumentovaných informácií má tiež zmysel pozera ako na sú as vä šieho celku – *riadenia informácií*, ktorého snahou je efektívny zber a smerovanie informácií od jedného alebo viacerých zdrojov k prijímate om tejto informácie využitím akýchko vek dostupných médií.

ZMYSEL RIADENIA ZDOKUMENTOVANÝCH INFORMÁCIÍ

Zdokumentované informácie by mali by komplexne vyriešené v rámci manažérstva organizácie v manuálovom i elektronickom rozsahu [2]. Niektoré zo znakov neefektívneho riadenia zdokumentovaných informácií, môžeme nájs takmer v každej organizácii. Sú nimi napríklad: zd havos h adania potrebného dokumentu, alebo informácie, potreba dopytovania sa kolegov, neaktuálnos dokumentov, alebo stránok, nesytematické riešenie, spôsobujúce zmätok, zvyšuje komplexnos organizácie, dokumenty sú príliš rozsiahle a ažko itate né, dokumenty majú rôznu formu, príliš komplikovaný schva ovací proces vyžadujúci množstvo papiera a podobne.

LITERÁRNY PRIESKUM

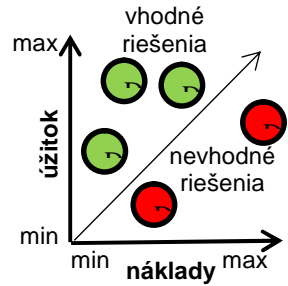
Výskum v tejto oblasti sa zaoberá prevažne návrhom, implementáciou a optimalizáciou technických riešení systémov riadenia dokumentov a riešia konkrétne technické problémy napríklad optimalizáciu oneskorenia vplyvom dátových prenosov [3]. alšia po etná skupina prác sa orientuje na h adanie najlepších skúseností z praxe v riadení dokumentov v konkrétnych, špecifických odvetviach ako je napríklad zdravotníctvo alebo stavebníctvo [4]. Iný typ lánkov, najmä na internete sa zaoberá konkrétnymi tipmi, napr. pre efektívny podnikový intranet [5], alebo princípy efektívneho riadenia informácií [6]. alšou z podoblastí výskumu je tiež implementácia systémov riadenia dokumentov na podporu manažérskych systémov, napríklad pre už spomínané systémy pod a ISO 9001 [7]. V oblasti riadenia dokumentov však absentuje komplexný preh ad aktuálne dostupnej literatúry a ucelené zhrnutie problematiky. Jeden z posledných lánkov, ktorý sa o to pokúsil je z roku 2001 [8].

NÁVRH OPTIMALIZA NEJ METÓDY

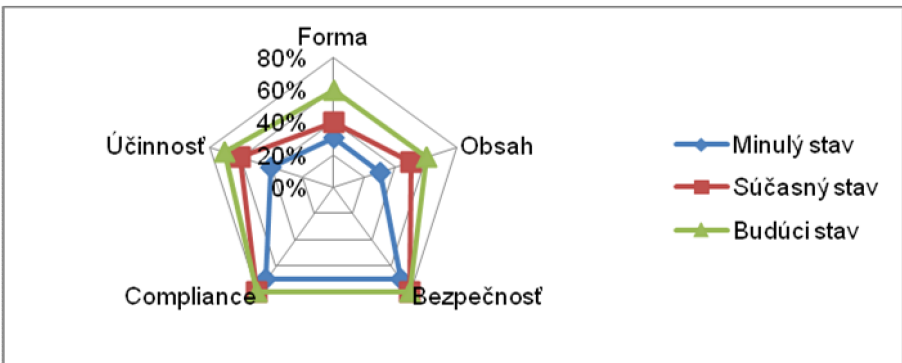
„*Riadenie informácií nie je technickým problémom*“ [5]. Efektívnos systému riadenia zdokumentovaných informácií je skôr problémom manažérskym a organizácia, ktorá rozpoznala potrebu zdokonalí takýto systém, by mala zváži systematický spôsob, pred krátkodobým, prevažne technickým riešením. V prvom rade je potrebné definova základné kvalitatívne aspekty systému. Môžeme sa inšpirova dostupnými rámcami v riadení informácií [9]:

- **Forma** – itate nos , zrozumite nos , zdie ate nos , dostupnos
- **Obsah** – platnos , kompletnos , úplnos
- **Ú innos** – rýchlos prístupu k dokumentom, primeranos k nákladom, rýchlos vyh adávania, administrácia, nadbyto nos (pri splnených požiadavkách), zmysluplnos , miera komplexnosti
- **Bezpe nos** – dostupnos , dôvernosc , integrita
- **Zhoda** s externými požiadavkami (*Compliance*) – napr.: ISO 9001, ochrana súkromných údajov

Vedenie organizácie by malo zhodnotiť aktuálny stav a definovať merateľné ciele pre jednotlivé aspekty (Obr.2). Odporúča sa budovať na existujúcich elementoch, ktoré fungujú dobre a kontinuálne zlepšovať jednotlivé aspekty na základe priorit a dostupných prostriedkov vyhradených pre optimalizáciu systému. Rozhodovanie o tom, ktoré vylepšenie je vodné by sa malo udiť na základe pomeru *nákladov a úžitkovej hodnoty* (Obr.1) – tá môže predstavovať naplnenie novej požiadavky, ušetríť čas, alebo minimalizáciu možného rizika (napr. narušenie dôveryhodnosti, použitie nesprávneho pracovného postupu zamestnancom a podobne). V niektorých prípadoch nemusí byť vhodné dosiahnuť úplne optimálny stav, ktorý by bol pre danú organizáciu príliš drahý.



Obr. 13 prioritizácia zlepšení



Obr. 14 Príklad plánu optimalizácie systému

PRÍPADOVÁ ŠTÚDIA – POROVNANIE SÚČASNÉHO STAVU

Predmetom porovnania je súčasný stav, príklady realizovaných a plánovaných zlepšení a potenciál na zlepšovanie v prípade vybraných aspektov (forma, obsah a úžitok) v prípade troch rôznych typov spoločností.

Tab. 4 Porovnanie organizácií

Typ spoločnosti	Súčasný stav	Úžitková hodnota	Možné zlepšenia
IT spoločnosť (>1000 zamestnancov, časté využívanie dokumentov)	Niekoľko rôznych systémov, zdĺhavé vyhadzovanie dokumentov, neefektívna forma	Úspora času už od 150h za mesiac, pri 10 prístupoch a ušetrenej jednej minúte na 1 prístup za zamestnanca	Konsolidácia systémov, zrýchlenie vyhadzovania, logickejšia štruktúra, ahšie itate ná, jednotná forma.

Výrobná spoločnosť (>200 zamestnancov)	Zd havy vyhadzovanie dokumentov	Možná úspora času približne 3h/mesiac, pri 1 prístupe za mesiac a ušetrenej 1 minúte na 1 prístup.	Iba najnutnejšie zlepšenia pri o najnižších nákladoch.
Univerzita (>1000 zamestnancov a >10000 študentov, aktívne využívanie dokumentov)	Niekoľko rôznych systémov a stránok, neaktívne informácií, zd havy vyhadzovania, náročná administrácia	Úspora času podobná ako v IT odvetvi, avšak pri nižšej cene práce	Konsolidácia systémov, zjednodušenie vyhadzovania, riadenie kvality informácií

ZÁVER

Príspevok definuje problematiku riadenia zdokumentovaných informácií a prostredníctvom výstupov literárneho prieskumu a prieskumu takýchto systémov vo vybraných organizáciách navrhuje široko použiteľnú metódu. Navrhovaná metóda sa zameriava na definovanie základných aspektov systému, hodnotenia ich stavu a plánovania zlepšenia na základe pomeru úžitkovej hodnoty a nákladov. Predmetom ďalšieho skúmania by mohlo byť jednak overenie i vybrané aspekty systému dostatočne pokrývajú danú problematiku a tiež definovanie úrovni vyspelosti v jednotlivých aspektov, vďaka čomu by metóda mohla poslúžiť na porovnanie systémov v jednotlivých organizáciách.

POĎAKOVANIE

Týmto sa chcem poďakovať mojej školiteľke prof. Ing. Kristíne Zgodavovej, PhD. Táto práca je riešená v rámci projektu KEGA 009TnUAD-4/2011 Kreativne laboratorne využívanie na technických fakultách „CRELABTE“ podporovaného MŠSR.

LITERATÚRA

- [1] ISO 9001:2008 Quality Management Systems, International Organization for Standardization
- [2] Zgodavová, K., Linczényi, A., Nováková, R.: Profesionálna kvalita, TU Košice, 2003
- [3] Cheng W., Yang Y., Zhang L., Li L.: Optimization for web-based online document management, Advanced Materials Research, 2013
- [4] Bjork Bo-Christer: Electronic Document Management in Construction, 2003
- [5] Robertson J.: Keeping your intranet healthy, www.steptwo.com.au, 2002
- [6] Robertson J.: 10 principles of effective information management, www.steptwo.com.au, 2005
- [7] Hernad, J. & Gaya, C.: Methodology for implementing Document Management Systems to support ISO 9001:2008 QMS. Procedia Engineering, 2013
- [8] Veal, D.C.: Techniques of Document Management: A review of text retrieval and related Technologies. Progress in Documentation, 2001, 192-217
- [9] Information Management Framework, US Coast Guard, Office of Enterprise Architecture and IT Governance, 2011

MANAŽÉRSTVO RIZÍK V DODÁVATE SKO-ODBERATE SKÝCH VZ AHOCH: DEFINOVANIE PROCESU

RISK MANAGEMENT IN SUPPLIER-CUSTOMER RELATIONS: PROCESS DEFINITION

Mária Ma oranová

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta,
Katedra integrovaného manažérstva

ABSTRACT

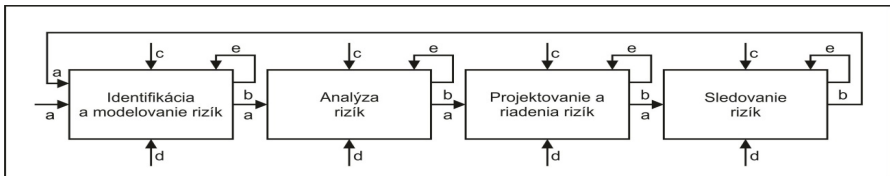
This paper defines the process of risk management the supplier-customer relations. It's a result of a literature review and focuses on clarifying of risk management process itself. Paper characterizes individual steps of the process and for each of them provides methods and recommendations which could be utilized for management of risks.

ÚVOD

Pojem manažérstvo rizík dodávate sko-odberate ských vz ahov patrí v dnešnej dobe medziasto diskutované témy. Je to v dôsledku mnohých nepredvídaných situácií, ktoré vážne ohrozili podnikate skú innos organizácií a tým aj ich existenciu. Tento príspevok je zameraný na popis procesu manažérstva rizík v dodávate sko-odberate ských vz ahoch teda na identifikáciu, klasifikáciu, analýzu, hodnotenie a monitorovanie týchto rizík.

MANAŽÉRSTVO RIZÍK DODÁVATE SKO-ODBERATE CHÝCH VZ AHOV

Norman & Jansoon upozornili na významnosť manažérstva rizík už v roku 1990 [1]. Možnosti manažérstva rizík ovplyv ujú rýchlo sa meniace vonkajšie podmienky fungovania organizácii [2]. Manažérstvo rizík dodávate sko-odberate ských vz ahov možno definovať ako koordináciu a spoluprácu medzi partnermi v dodávate sko-odberate ských vz ahoch tak, aby bola zaistená ziskovosť a kontinuita [3], [4].



- a - vstupy
- b - výstupy
- c - manažérstvo organizácie
- d - obmedzenia
- e - sebariadenie

Obr. 1 Toky informácií v procese manažérstva rizík upravené pod a [5]

Proces manažérstva rizík možno zhrnúť do cyklu, ktorý pozostáva zo štyroch základných krokov zobrazených na Obr. 1 Toky informácií v procese manažérstve rizík.

IDENTIFIKÁCIA A MODELOVANIE RIZÍK DODÁVATEĽSKO- ODBERATEĽSKÝCH VZŤAHOV

Identifikácia rizík je hlavnou fázou v praxi manažérstva rizík. Táto fáza pomáha rozvíjať spoločné chápanie budúcich neistôt dodávateľského reťazca [5]. Identifikované riziká je následne potrebné klasifikovať do určitej kategórie. Množstvo rizík nedovoľuje zaoberať sa každým rizikom osobitne a v dôsledku toho sa riziká kategorizujú a následne sa hodnotia. Na základe prieskumu literatúry sú v Tab. 1 Klasifikácia rizík znázornené tieto prístupy konkrétnych vybraných autorov.

Tab. 5 Klasifikácia rizík

Autor	Klasifikácia rizík
Hallikas J. , Karvonen, Pulkkinen, Virolainen, & Tuominen (2004)	riziká zásobovania a riziká obmedzujúce sa na zákazníka
Johnson (2001)	riziká spojené s dopytom po výrobku (sezónnosť, prchavosť) a riziká spojené s dodávkou produktov (obmedzenia kapacít, prerušenie dodávok)
Chopra & Sodhi (2004)	poruchy, oneskorenie, systémy, predpovede, duševné vlastníctvo, verejné obstarávanie, pohľadávky, zásoby a kapacity
Karkoszka (2013)	trhové riziko, úverové riziko, právne riziko, operačné riziko a podnikateľské riziko
Tang & Musa (2011)	materiálové, finančné a informačné riziká

ANALÝZA RIZÍK

Analýza rizík je krok v procese manažérstva rizík, v ktorom sa rozdeľuje pravdepodobnosť vzniku rizika a dôsledky rizikových udalostí, ktoré boli definované v prvom kroku [5]. Potenciálne dôsledky pritom majú byť posudzované z hľadiska organizácie, teda akým dôsledkom môže byť vystavená [6]. V priemyselnom odvetví existuje široké spektrum metód pre analýzu rizika. Medzi jednoduchšie metódy možno zaradiť metódu RBS, rozhodovacie stromy, analýzu citlivosti, Monte Carlo simuláciu, a pomerne často využívanú metódu FMEA. Medzi náročnejšie a skôr matematické metódy využívajúce sa pri analýze a hodnotení rizík možno zaradiť metódy Bayesovské siete, AHP – Analytický hierarchický proces, Fuzzy AHP, Fuzzy Topsis. Tieto metódy sú náročné, ale ich výhodou je široké spektrum využitia takmer v každej oblasti. Okrem toho možno pri analýze rizík použiť nástroje multi agent, operatívna charakteristika, alebo Supply Chain Business Intelligence Model. Väčšina pokročilých matematických metód ignoruje subjektivitu a neurčitosti, ktorá je nevyhnutná pre spoľahlivosť výsledku hodnotenia [10].

PROJEKTOVANIE A RIADENIE RIZÍK

Tento krok manažerstva rizík dodávate sko-odberate ských vz ahov v sebe zah a návrh opatrení pre minimalizáciu rizík i postoje k riziku. Na základe výskumu, ktorý bol realizovaný vo francúzskych organizáciách možno definovať pä postojov k riziku [11].

Tab. 6 Postoje k riziku vo francúzskych organizáciách

Postoje k riziku
prenos rizika na iný subjekt v oblasti logistiky dodávok (dodávate a, subdodávate a, servis, distribútora, zákazníka...)
zdieľanie alebo rozdelenie rizika s iným účastníkom dodávate sko-odberate ského vz ahu (dodávate om, subdodávate om, distribútorom, servisom, zákazníkom...)
zníženie alebo eliminovanie rizika pomocou interných riešení
zníženie alebo eliminovanie rizík s ďalšími partnermi dodávate sko-odberate ských vz ahov
financovanie rizika a príprava na jeho následky, ak k nemu dôjde (poistením, finančnými rezervami)

Výskum alej sledoval techniky minimalizácie rizík v dodávate sko-odberate ských vz ahoch. Najpoužívanejšie z týchto techník sú zobrazené v Tab. 3 Techniky minimalizácie rizika v dodávate sko-odberate ských vz ahoch.

Tab. 7 Techniky minimalizácie rizika v dodávate sko-odberate ských vz ahoch

Techniky minimalizácia rizika v dodávate sko-odberate ských vz ahoch
plánovanie inosti pomocou pokročilých plánovacích systémov
ústretovosť, reaktivita vďaka manažerstvu dodávate ského reazca
bezpečnostné zásoby
externé bezpečnostné zásoby, ktoré sú v spoluvlastníctve partnerov
duálna výroba
vznik havarijných scenárov
zavedenie prísnych a formálnych prístupov, ktoré sú aplikované systematicky
komunikácia a výmena informácií
geografická blízkosť partnerov
dlhodobá kontinuita v partnerstve
zavedenie sankcií za pochybenia a chyby
zavedenie odmien pri absencii pochybení a chýbách
zníženie potu dodávate ov
pomoc poskytovate om služieb/dodávate ovi

SLEDOVANIE RIZÍK

Posledným krokom v procese manažerstva rizík je sledovanie rizík. V tomto kroku sa všetky riziká sledujú, sleduje sa i nevznikli nové riziká, i sú dostatočne techniky na minimalizáciu alebo je potrebné s jednotlivými rizikami pracovať alej. Možno povedať, že manažerstvo rizík na základe znázorneného modelu je nikdy nekoniaci opakujúci sa proces, ktorý sa podoba P-D-D-A cyklu a tým pádom dochádza k jeho zlepšovaniu.

ZÁVER

Tento príspevok opisuje proces manažérstva rizík v dodávate sko-odberate ských vz ahoch. Celý proces je podrobnejšie popísaný v jednotlivých krokoch, pri om v prvom kroku sú zafinované kategórie klasifikácie rizík z literárneho prieskumu. Druhý krok popisuje rôzne metódy hodnotenia rizík, ktoré sú použité né pre hodnotenie rizík dodávate sko-odberate ských vz ahov. Pre tretiu fázu manažérstva rizík ponúka príspevok techniky a postoje k minimalizácii rizík, ktoré sú aplikované vo francúzskych organizáciách.

PO AKOVANIE

Týmto sa chcem po akova mojej školite ke prof. Ing. Kristíne Zgodavovej, Phd. lánok je riešený v rámci projektu KEGA 009TnUAD-4/2011 Kreativné laboratórne vyu ovanie na technických fakultách „CRELABTE“ podporovaného MŠSR.

LITERATÚRA

- [1] A. Norrman a U. Jansoon, „Ericsson's Proactive Supply Chain Risk Management Approach After a Serious Sub-Supplier Accident," *International Journal of*, pp. 435-456, 2004.
- [2] T. Karkoszka, „Risk management as an element of processes continuity assurance," *Procedia Engineering*, pp. 873-877, 2013.
- [3] M. Christopher, *Logistics and Supply Chain Management*, London: Pitman, 1992.
- [4] C. S. Tang, „Perspectives in supply chain risk management," *Int. J. Production Economics*, pp. 451-488, 2006.
- [5] G. Tuncel a G. Alpan, „Risk assessment and management for supply chain networks: A case study," *Computers in Industry*, pp. 250-259, 2010.
- [6] J. Hallikas, I. Karvonen, U. Pulkkinen, V. Virolainen a M. Tuominen, „Risk management processes in supplier networks," *International Journal of Pruduction Economics*, pp. 47-58, 2004.
- [7] M. Johnson, „Learning form toys: lesson in managing supply chain risk from toy industry," *California Management Review*, pp. 106-124, 2001.
- [8] C. S. a M. S. Sodhi, „Managing risk to avoid supply chain breakdown," *MIT Sloan Management Review*, pp. 53-61, 2004.
- [9] O. Tang a S. N. Musa, „Identifying risk issues and research advancements in supply chain risk management," *Int. J. Production Economics*, pp. 25-34, 2011.
- [10] W. Song, X. Ming a Z. Xu, „Risk evaluation of customer integration in new product development under uncertainty," *Computers & Industrial Engineering*, pp. 402-412, 2013.
- [11] O. Lavastre, A. Gunasekaran a A. Spalanzani, „Supply chain risk management in French companies," *Decision Support Systems*, pp. 828-838, 2012.

PÓROVITOS ŽELEZORUDNÉHO AGLOMERÁTU S PRÍDAVKOM DUBOVÝCH PILÍN

POROSITY OF IRON ORE AGGLOMERATES WITH THE ADDITION OF OAK SAWDUST

*Maria Butkovská **

*Katedra metalurgie železa a zlievarenstva,
Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach*

ABSTRACT

Performance properties of the agglomerate is important for further processing in a blast furnace. Porosity - physical properties of the agglomerate is changing with lots of grain size and fuel in the aglomixture. During the process of coke breeze substitution refund of oak sawdust to 8%, 14% and 20% resulting in an increased porosity of the sinter produced in this way. The size of the pores in the sinter is greater than the standard sinter.

ÚVOD

Štruktúra aglomerátu a jeho vlastnosti závisia predovšetkým od ve kosti a chemického zloženia vstupných surovín a samozrejme od parametrov aglomera ného procesu.

Vyrobený aglomerát sa skladá z rôznych minerálnych fáz, ktoré vznikajú po aspekánie železozostného materiálu s bázickými prísadami a podsitným koksom. Štruktúra aglomerátu môže obsahova dve zložky, minerálne fázy a póry. Zárodokom pre póry výsledného aglomerátu sú dutiny, ktoré vznikli zhorením koksových z n. Prítomnos pórov v aglomeráte hrá dôležitú úlohu v kontrole kvality aglomerátu. Ve kos pórov je priamo ovplyv ovaná rozmermi z n podsitného koksu. Od ve kosti pórov závisí redukovate nos ako aj pevnos aglomerátu. Ve ké póry výrazne zvä šujú reak ný povrch a poskytujú difúznu bránu pre reduk ný plyn. Zvä šená povrchová plocha pórov podporuje redukciju aglomera nej taveniny plynom. Bez pórov môže dôjs k reakcii len na vonkajškom povrchu taveniny a tým sa výsledná redukcia aglomerátu znižuje.[1]

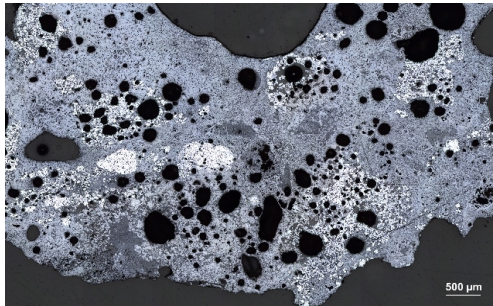
Tento príspevok je zameraný na zmenu pórovitosti železozostného aglomerátu s prídavkom dubových pilín ako substitú nej náhrady paliva - podsitného koksu pri výrobe aglomerátu.

EXPERIMENTÁLNA AS

V experimentálnych laboratórnych spekania boli využité tri percentuálne substitú né náhrady podsitného koksu a to 8%, 14% a 20% náhrada dubovými pilinami. Náhrada prachového koksu bola získaná prepo ítaním na základe výhrevnosti dubových pilín. Realizované spekania boli vykonané klasickým spôsobom z namiešanej aglozmеси z aglorudy, z koncentrátu, z bázických prísad a z paliva.

Vyrobené aglomeráty sa podrobili mikroskopickému rozboru na optickom mikroskope. Vyhodnotili sa rozmery jednotlivých pórov a percentuálna pórovitosť .

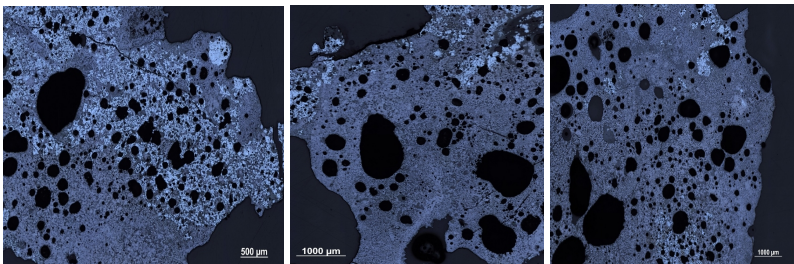
Pre porovnanie pórovitosti aglomerátov vyrobených s dubovými pilinami ako substitútnym palivom bol vyrobený aj aglomerát štandard. Pri tomto aglomeráte ako palivo sa využil len podsitný koks. Množstvo koksu bolo 3,5% na vsádzku v panvi - ke. Pri spekaniach s dubovými pilinami sa množstvo koksu adekvátne menilo k množstvu pilín. A to na 3,44% koksu na vsádzku v panvi ke pri 8% substitútej náhrade pilinami. Pri 14% substitútej náhrade pilinami množstvo koksu bolo 3,19% na vsádzku v panvi ke. Pri 20% substitútej náhrade pilinami bol koks na vsádzku 3,32% v panvi ke. Mikroštruktúra štandard aglomerátu je na obrázku .1. Pórovitosť tohto aglomerátu dosahovala hodnotu cca. 14%.



Obr. 1 Mikroštruktúra aglomerátu štandard

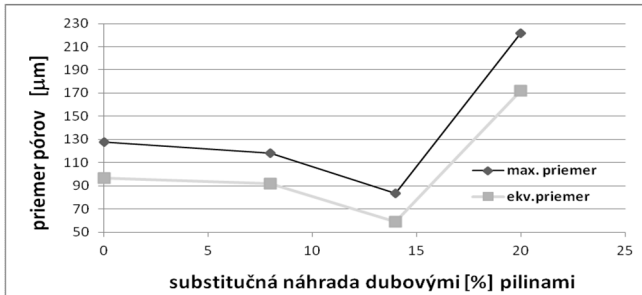
Pórovitosť aglomerátu sa so znižujúcim množstvom podsitného koksu zväšuje. Aglomeráty s najnižším množstvom koksu ukazujú najvyššiu mieru pórovitosti. Pravdepodobne veľkosť pórov je ovplyvnená aj transformáciou hematitu na magnetit počas redukcie.[2]

Na obrázku .2 sú mikroštruktúry aglomerátu vyrobeného s dubovými pilinami ako palivom. Veľkosť pórov u týchto aglomerátov je väčšia ako aj množstvo hematitu je výrazne menšie. Hematit je na fotkách najsvetlejšia fáza v mikroštruktúre aglomerátu.



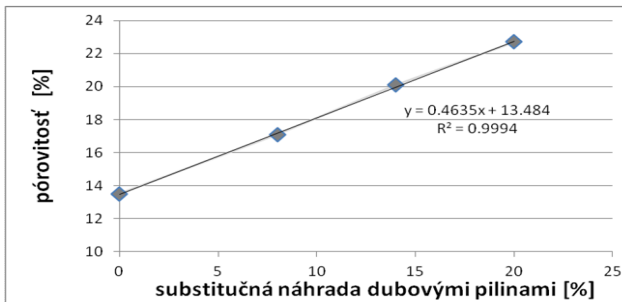
Obr. 2 Mikroštruktúra aglomerátu s dubovými pilinami postupne 8%, 14% a 20% substitútnou náhradou.

alšou prí inou vzniku ve kých pórov v aglomerátoch s dubovými pilinami ako substitu ným palivom je aj ve ké množstvo prchavých látok v dubových pilinách, a to 83,4%.V dôsledku vypudzovania týchto látok dochádza k vzniku po etných pórov.



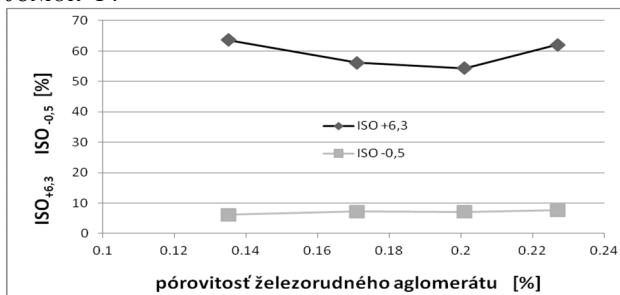
Obr. 3 Grafická závislos priemeru pórov od zmeny substitú nej náhrady dubových pilín.

Pórovitos je definovaná ako podiel objemu pórov k celkovému objemu plochy aglomerátu. Nameraný priemer pórov v mikrometroch je v grafickej závislosti na obrázku .3. Pri substitú nej náhrade dubových pilín 14% je nižší priemer pórov spôsobený zvýšeným po tom pórov o priemere pod 100µm, o ovplyvnilo výslednú priemernú hodnotu pórov. Hodnota pórovitosti so substitú nou hodnotou náhrady dubovými pilinami stúpala až na 22,7% pri najvyššej náhrade. Graficky je to zachytené na obrázku .4.



Obr. 4 Grafická závislos pórovitosti od zmeny substitú nej náhrady dubových pilín.

Od pórovitosti závisí ako bolo spomenuté aj pevnos vyrobeného aglomerátu. Pevnos aglomerátu sa mení so zvyšujúcim po tom pórov. To platí aj pre oder aglomerátu obr. .5.



Obr. 5 Grafická závislosť pevnosti a oderu aglomerátu od zmeny pórovitosti.

Pri substitúci ných náhradách podsitného koksu dubovými pilinami do 20% sa pevnosť vyrobeného aglomerátu a oder výrazne nezmenil. Tieto náhrady boli preto vyhodnotené ako možné percentuálne náhrady podsitného koksu pre výrobu aglomerátu s vhodnými vlastnosťami pre vysokú pec.

ZÁVER

Zmena paliva podsitného koksu dubovými pilinami do 20% substitúcie nej náhrady nevedla k výraznej zmene fyzikálnych vlastností aglomerátu pevnosti a oderu. Na tieto vlastnosti zvyšujúca veľa pórov nemala výrazný vplyv. Do budúcnosti by bolo potrebné posúdiť aj vplyv zmeny paliva dubovými pilinami na redukovanú pevnosť. A vyhodnotiť ako bude vplývať pórovitosť aglomerátu nad 20% na vysokopecný proces.

POĎAKOVANIE

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

Výskum mikroštruktúry sa robil v spolupráci s COMTEST.F.H.T v rámci programu celoživotného vzdelávania ERAZMUS.

LITERATÚRA

- [1] O. SALTUK BOLUKBASI.: Studies on sintering behaviors of different iron ores, In: <<http://www.arber.com.tr/imps2012.org/proceedingsebook/Abstract/absfilAbstractSubmissionFullContent266.pdf> >
- [2] M. NYEMBWE.: Study of sinter reactions when fine iron ore is replaced with coarse ore, using an infrared furnace and sinter port test, 2011, University of Pretoria
- [3] C. E. LOO., W. LEUNG.: Factors Influencing the Bonding Phase Structure of Iron Ore Sinters, In: ISIJ International, Vol. 43 (2003), No. 9, pp. 1393–1402
- [4] Y. H. YANG.: Fundamental study of pore formation in iron ore sinter and pellets In: <<http://ro.uow.edu.au/cgi/viewcontent.cgi?article=2498&context=theses> >

VPLYV DUBOVÝCH PILÍN AKO ALTERNATÍVNEHO PALIVA NA TECHNOLOGICKÉ PARAMETRE AGLOMERAČNÉHO PROCESU

EFFECT OF OAK SAWDUST AS AN ALTERNATIVE FUEL ON TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF SINTERING PROCESS

Jozef Hudák

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra metalurgie
železa a zlievarenstva

ABSTRACT

This work deals with the influence of a partial replacement of coke breeze for oak sawdust on the technological parameters of the sintering process- production, sintering speed, yield and the coefficient of productivity. Carried out a series of sintering in which a proportion of coke breeze gradually replacing 8%, 14%, and 20% of alternative fuels. The results were compared and evaluated to the standard agglomerate i.e. without the use of an alternative fuel.

ÚVOD

V súčasnosti sa mnohé hutnícke podniky zaoberajú problematikou využitia biomasy pri výrobe aglomerátu. Použitím biomasy sa znižuje spotreba fosílnych palív a taktiež dochádza k znižovaniu emisií. Biomasa je nefosílny, obnoviteľný zdroj energie a je CO₂ neutrálna [1,2]. Druhy použitej biomasy sú rôzne, väčšinou závisia od regiónu v ktorom sa realizuje výskum. Zandi a kol. sa v Spojenom kráľovstve zaoberali využitím slnečnicových šupiek [3], W. Lin a kol. využívali v Dánsku pšeničnú slamu [4] a pod.

SR je krajina bohatá na biomasu. Množstvo biomasy z drevospracujúceho priemyslu na Slovensku je 1,835 mil. ton ročne, čo predstavuje 7,35% z celkového množstva. Energetický potenciál obsiahnutý v tomto množstve je 22 PJ tj. 14,96% z celkového energetického potenciálu [5].

Experimentálna metodika a použité materiály

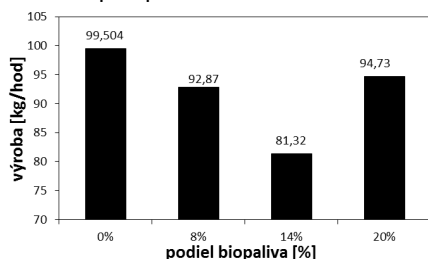
Séria spekaní sa uskutočnila na modelovom zariadení - laboratórnej spekacej panve. Štandardný aglomerát obsahoval 100% koksového prachu. V ďalších spekaniach bolo množstvo koksového prachu znížené a nahradené alternatívnym palivom - dubovými pilinami v množstve 8%, 14% a 20%. Analýza použitých palív - koksového prachu a dubových pilín je uvedená v Tab. 1.

Tab. 1 Analýza palív

	W [%]	A [%]	V ^{daf} [%]	H ^{daf} [%]	C ^{daf} [%]	Q _s ^{daf} [MJ/kg]	Q _i ^r [MJ/kg]	Q _i ^d [MJ/kg]
Koks. prach	0,8	14,5	3,5	0,79	96,9	33,46	28,16	28,39
Dub. piliny	4,1	1,5	83,4	5,96	50,6	19,49	16,56	18,0

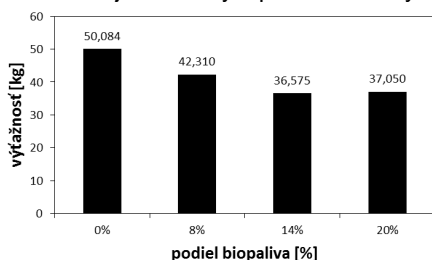
VÝSLEDKY A DISKUSIA

V rámci spekacieho procesu bola pri spekaniach s použitím dubových pilín výroba nižšia ako pri spekaní so 100% koksového prachu (Obr. 1).



Obr. 1: Výroba aglomerátu a pri ur itom podieli biopaliva

Pri 14% -nej náhrade koksového prachu pilinami došlo k poklesu výroby o 6,66% oproti štandardu. Výroba aglomerátu sa matematicky stanovuje z hodnôt vý ažnosti a taktiež aj z celkového asu spekania. Vý ažnos (množstvo aglomerátu frakcie nad 25 mm v kg) približne kopirovala hodnoty výroby tj. pri 20% podieli pilín došlo k nárastu tejto hodnoty v porovnaní s vý ažnos ou pri 14% náhrade (Obr. 2).

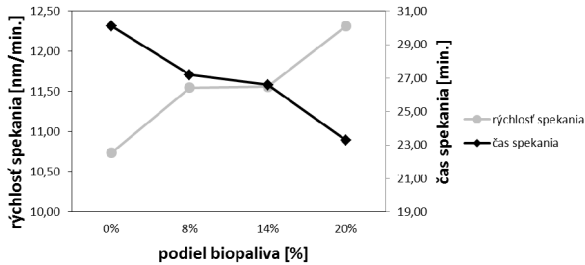


Obr. 2: Vý ažnos aglomerátu pri ur itom podieli biopaliva

Nízke hodnoty vý ažnosti možno pripísa vlastnostiam alternatívneho paliva. Prídávaním pilín do aglomera nej zmesi dochádzalo k znižovaniu násypnej hmotnosti zmesi. Aglomera ná zmes z 8% podielom pilín mala násypnú hmotnos o 110.84 kg/m³ nižšiu ako štandardná zmes. Zvyšovaním podielu biopaliva z 8% na 20% táto hodnota poklesla o alších 27.59 kg/m³. Použitie pilín bolo spojené aj z vyšším množstvom vody potrebnej na predpeletizáciu aglovsádzky (nárast vody bol približne 2%- ný).

Množstvo pridávaných pilín a zvýšený obsah vody tak znížili množstvo materiálu obsadeného do modelovacieho zariadenia o 7,13% pri 20% podieli pilín. Odstránením vody a vyhorením paliva sa znížilo celkové množstvo vyrobeného materiálu.

Celkový as spekania sa takmer lineárne skracoval a pri najvyššej náhrade bol celkový as spekania o 22,29% kratší ako pri výrobe štandardného aglomerátu (Obr. 3).



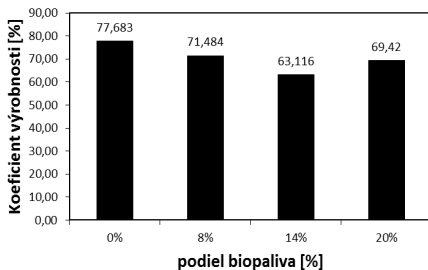
Obr. 3: čas spekania a rýchlosť spekania pri uritom podiele biopaliva

Rýchlosť spekania (Obr. 3) narastala s narastajúcim podielom biopaliva, nárast oproti štandardu predstavoval 14,45%. Vysoké hodnoty rýchlosti spekania v pokusoch z obsahom alternatívneho paliva môžu byť dané aj jeho štruktúrou – z tohto dôvodu piliny zhoria skôr ako koksový prach [6], čím dochádza k vzniku ďalších pórov a mikropórov, ktorými môže dochádzať k presávaniu vzduchu. Možno predpokladať, že na rýchlosť spekania aglomera nej vsádzky mal vplyv podiel biopaliva. S narastajúcim podielom biopaliva dochádzalo k poklesu priedyšnosti aglomera nej vsádzky. Možno to pripisovať tomu, že zvýšený podiel prachových podielov dubových pilín zapríči ovaľ zvýšenú spotrebu vody na tvorbu mikrozbalkov a následne nižšie hodnoty priedyšnosti aglomera nej zmesi.

Nízke hodnoty priedyšnosti ako bolo spomenuté naznačujú, že zbalenie nos aglovsádzky s obsahom pilín bola obtiažnejšia, došlo k predženiú doby zbalovania materiálov. Nízka úroveň zbalovania materiálov spolu s nižšími hodnotami maximálnych teplôt po výške spekanej vrstvy (Tab. 2) spôsobili, že vsádzka z podielom alternatívneho paliva sa nedostatočne spekla, čo sa odrazilo na nižších hodnotách koeficienta výrobnosti (Obr. 4).

Tab. 2 Maximálne namerané teploty po výške spekanej vrstvy

	0% pilín	8% pilín	14% pilín	20% pilín
Termo lánok T1 [°C]	1152	1015	882	939
Termo lánok T2 [°C]	1357	1082	761	1129
Termo lánok T3 [°C]	1076	1206	919	707



Obr. 4: Koeficient výrobnosti pri uritom podiele biopaliva

Ako je možné vidieť, teploty zaznamenané na termo lánkoch pri spekaní aglovsádzky s podielom alternatívneho paliva v množstve 14% sú najnižšie zo všetkých spekaní. Prí inou mohol by rýchly presun pásma horenia po zapálení vsádzky a teda nedošlo k zhoreniu paliva vo vrstve. Z dôvodu nízkych teplôt po výške spekanej vrstvy pri tomto spekaní nedošlo k vzniku dostatočného množstva aglomeru nej taveniny, ktorá by jednotlivé zrná aglovsádzky natavila resp. zmáala a spojila za vzniku pórovitého speenca. Vzniknutá heterogénna hmota tak obsahovala vo zvýšenej miere nezmenené zrná vsádzky alebo iba iasto nezmenené a je teda možné predpokladať, že aj vyššie množstvo materiálov zrnitosti pod 5mm, teda podsitný materiál, ktorý sa označuje ako vratný aglomerát.

ZÁVER

V rámci experimentov s pilinami je snaha znížiť emisie pri zachovaní aspoň štandardnej kvality vyrobeného aglomerátu a hada maximálny percentuálny podiel náhrady koksového prachu pilinami pri zachovaní štandardnej kvality aglomerátu a dosiahnutia štandardných výrobných a ekonomických parametrov spekacieho procesu. Zhodnotením údajov nebol jasne preukázaný pozitívny vplyv dubových pilín na parametre spekacieho procesu. Zvyšovaním podielu alternatívneho paliva dochádza k zvýšeniu rýchlosti spekania a skracovaniu celkového času spekania oproti štandardnému aglomerátu. Z nárastom alternatívneho paliva výroba, výťažnosť a koeficient výrobnosti dosahovali nižšie hodnoty ako štandardný aglomerát. V štúdiu využitia dubových pilín pri výrobe aglomerátu existuje priestor pre zlepšenie technologických parametrov spekacieho procesu, napr. úpravou zariadenia aglovsádzky úpravou povrchového napätia vlhacieho média, úpravou granulometrie alternatívneho paliva, prípadne znížením podtlaku.

Acknowledgement

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

LITERATÚRA

- [1] Biomass – an important source of renewable energy, [13.12.2013], <http://www.biomass.net/>
- [2] R. Findorák, M. Fröhlichová, J. Legemza: *The effect of charcoal addition on iron-ore sintering performance*.:SCIENCE AND TECHNOLOGIES IN GEOLOGY, EXPLORATION AND MINING Conference Proceedings volume II, Albena Co., Bulgaria 2013, "Andrey Lyapchev" Blvd., 1797 Sofia, p.629-635 DOI:10.5593/
- [3] M. Zandi, M. Martinez-Pacheco, T. A.T. Fray: *Minerals Engineering*, Vol.23, 2010, No.14, p.1139-1145, DOI: 10.1016/j.mineng.2010.07.010
- [4] W. Lin, K. Dam Johansen: *SINTERING IN BIOFUEL AND COALBIOFUEL FIRED FBC'S*, [13.12.2013], <ftp://www.journal.ifrf.net/pub/pdf/JOF3-CT95-0024-pdf-files/JOF3-CT95-0024-10-Johansen-DTU.pdf>
- [5] Š. Pepich: *Stanovenie energetického potenciálu biomasy – časť 1: poľnohospodárska biomasa*, [15.10.2012], http://www.tsup.sk/files/zvs_3.pdf
- [6] T. Ch. Ooi, E. Aries, B.C.R. Ewan, D. Thompson, D. R. Anderson, R. Fisher, T. Fray, D. Tognarelli: *The study of sunflower seed husks as a fuel in the iron ore sintering process*, *Minerals Engineering*, vol. 21, pp 167- 177, 2008

VPLYV PRÍDAVKU DUBOVÝCH PILÍN PRI VÝROBE ŽELEZORUDNÉHO AGLOMERÁTU NA ŽIVOTNÉ PROSTREDIE

EFFECT OF OAK SAWDUST ADDITION IN THE PRODUCTION OF IRON ORE AGGLOMERATE ON THE ENVIRONMENT

Jaroslav Leško

*Katedra metalurgie železa a zlievarenstva,
Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach*

ABSTRACT

This article analyzes the formation of emissions and their impact on the quality of the environment in the production of iron ore agglomerates with the addition of biomass. The contemporary trend is manifested mainly by the reduction of pollutants emitted into the atmosphere; therefore, it is relevant to deal with this issue. Analysis of the effect of the addition of biomass on the production of emissions in agglomeration process was carried out by experiments with laboratory sintering pan. Based on the results of laboratory sintering, with the substitution of coke breeze by oak sawdust in the amounts of 0%, 8 %, 14 % and 20 %. Overall, the issue of coke breeze substitution in the agglomeration process with various types of biofuels is justified, but it should be explored in more detail.

ÚVOD

Na základe doposiaľ vykonaných štúdií zaoberajúcich sa vplyvom substitúcie koksového prachu ako primárneho paliva v rámci aglomerácie železných rúd rôznymi druhmi biomasy bolo zistené, že drevené uhlie sa svojimi vlastnosťami najviac približuje k štandardnému palivu aglomerátneho procesu. Z hľadiska výhrevnosti sa pohybuje približne na rovnakej úrovni a to 32,05 MJ/kg. Čo sa týka chemického zloženia, drevené uhlie má nižší obsah popola a síry, čo má pozitívny vplyv predovšetkým na ekológiu výroby aglomerátu. Popol dreveného uhlia má zásaditý charakter, vyznačuje sa nízkym obsahom SiO_2 a vysokým obsahom CaO a MgO . Majoritnou zložkou popola dreveného uhlia je CaCO_3 . Surová biomasa, medzi ktorú môžeme zaradiť piliny z borovicového alebo dubového dreva sa v porovnaní s koksovým prachom odlišujú vo viacerých vlastnostiach. Predovšetkým výhrevnosť pilín sa pohybuje na úrovni 18 MJ/kg, čo predstavuje približne polovicu výhrevnosti koksového prachu. Alej sa piliny z borovicového a dubového dreva z hľadiska chemického zloženia vyznačujú vyšším obsahom vody a prchavých látok a nižším obsahom uhlíka. Piliny v porovnaní s koksovým prachom majú 10-15x nižší obsah popola. Povaha popola pilín je kyslá a vyznačuje sa vysokým obsahom alkalických oxidov. Popol dubových pilín sa vyznačuje vysokým obsahom amorfných zložiek. Z hľadiska mikroštruktúry sa jednotlivé druhy biomasy od seba navzájom výrazne odlišujú. Z hľadiska hmoty je drevené uhlie tvorené libriformnými vláknami, vlašské orechy a piliny z borovicového dreva parenchymatickými bunka-

mi, dubové piliny sklerenchymatickými bunkami, ktoré majú za následok tvorbu skupiny hrubostenných libriformných vlákien [1,2,3,].

PRÍSPEVOK

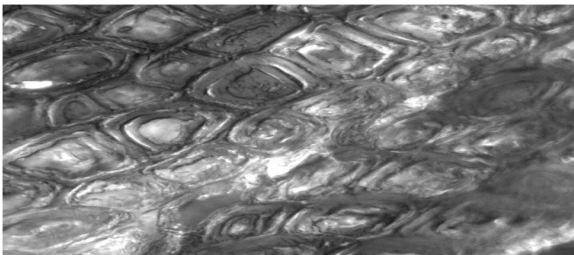
Proces výroby aglomerátu sa aj v prevádzkových, aj v laboratórnych podmienkach rozdeľuje na 2 etapy, a to studený a teplý úsek. Podstatou studeného úseku je príprava, úprava a navážanie jednotlivých komponentov vsádzky, modelovanie hromád, predpeletizácia aglozmesi, stanovenie vlhkosti a priedušnosti aglobalkov. Teplý úsek zahŕňa zahrievanie telesa panvy, vsádzanie aglobalkov do LSP, zapálenie vrchnej vrstvy vsádzky horákom a vysokoteplotné spekanie aglovsádzky. Chemické analýzy koksového prachu a dubových pilín použitých v rámci tejto štúdie sú uvedené v Tab. 1. Obr. 1 znázorňuje dubové piliny použité v rámci laboratórnych spekaní na LSP a Obr. 2 sklerenchymatické bunky dubových pilín.

Tab. 1 Zloženie koksového prachu a dubových pilín

Zložka/Označenie	Koksový prach	Dubové piliny
Analytická voda (W)	0,80 %	7,10 %
Popol v suchej vzorke (A)	14,50 %	1,50 %
Prchavé látky v horavine (V^{daf})	3,50 %	83,4%
Síra v suchej vzorke (S^{daf})	0,59 %	0,052 %
Vodík v horavine (H^{daf})	0,79 %	5,96 %
Uhlík v horavine (C^{daf})	96,90 %	50,60 %
Dusík v horavine (N^{daf})	0,84 %	0,19 %
Spalné teplo v horavine (Q_s^{daf})	33,46 MJ/kg	19,49 MJ/kg
Výhrevnosť v pôvodnej vzorke (Q_i^f)	28,16 MJ/kg	16,56 MJ/kg
Výhrevnosť v suchej vzorke (Q_i^d)	28,39 MJ/kg	18,00 MJ/kg
Fosfor v suchej vzorke (P^d)	0,044 %	0,001 %
Chlór v suchej vzorke (Cl^d)	0,030 %	0,001 %



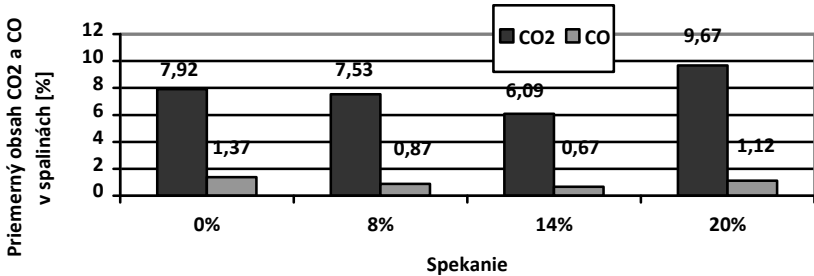
Obr. 1 Dubové piliny



Obr. 2 Sklerenchymatické bunky dubových pilín

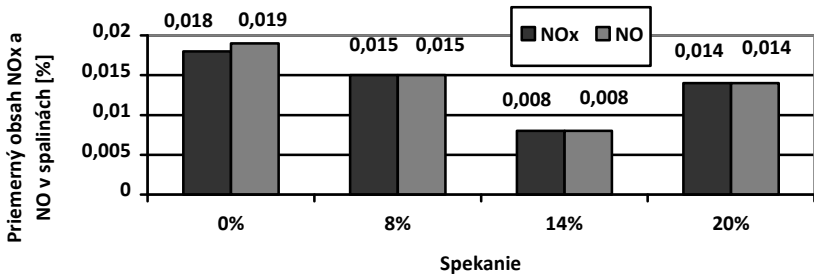
Priemerný obsah CO_2 a CO emisií v spalinách s narastajúcim podielom dubových pilín mierne klesal, no ako môžeme vidieť na Obr. 3, pri 20 % substitúcii koksového prachu dubovými pilinami došlo k výraznejšiemu zvýšeniu množstva emisií, čo mohlo byť zapríčinené aj tým, že v dôsledku vyššieho množstva prchavej horaviny

v pilinách znázornené v Tab.1, došlo najskôr k uvoľneniu prchavej horľaviny a následne v prítomnosti kyslíka k dospelému spáleniu uhlíka a uhľovodíkov, výsledkom toho bol nielen vyšší obsah CO, ale aj vyšší obsah CO₂.



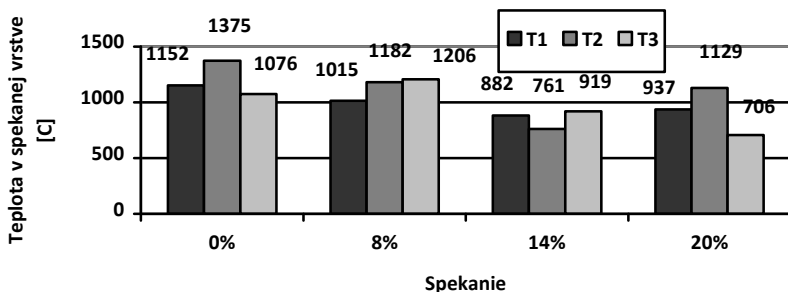
Obr. 3 Priemerný obsah CO₂ a CO v spaliniach po aspekania [%]

V prípade množstva emisií NO_x a NO, boli pozorované výraznejšie rozdiely hlavne pri substitúcii koksového prachu biopalivom v objeme 14 %. V týchto prípadoch došlo k poklesu emisií NO_x a NO rovnako z hodnôt 0,015 % na 0,008 %, znázornené na Obr. 4. Táto skutočnosť je z ekologického hľadiska pre realizáciu technológie výroby aglomerátu dôležitá.



Obr. 4 Priemerný obsah NO_x a NO v spaliniach po aspekania [%]

Keď sa týka teplôt v spekanej vrstve dosahovaných pri substitúcii koksového prachu dubovými pilinami nastal jav, kedy so zvyšujúcim sa množstvom pilín dochádzalo k poklesu maximálnych teplôt, znázornené na Obr. 5. Výraznejšie nižšie teploty namerané pri spekaní so 14 % substitúciou koksového prachu dubovými pilinami mohli byť zapríčinené v dôsledku toho, že výhrevnosť dubových pilín je nižšia. V rámci možných exotermických reakcií, ktoré prebiehajú pri spekaní – oxidácia uhlíka – dokonalé spaľovanie, dospelé spálenie CO, oxidácia uhľovodíkov je v spekanej vrstve dosahovaný nižší celkový tepelný efekt ako pri spekaní so samostatným koksovým prachom. Vyšší obsah vody obsiahnutej v dubových pilinách mal vplyv na nižšie dosahované teploty v spekanej vrstve v tom zmysle, že na jej odparenie došlo k spotrebovaniu ďalšieho tepla.



Obr. 5 Teplota v spekanej vrstve [°C]

ZÁVER

Z laboratórných spekaní s náhradou koksového prachu dubovými pilinami vyplýva, že na podmienky spaovania biomasy v aglomera nej vrstve výrazne vplýva predovšetkým množstvo presávaného vzduchu a vlhkos aglomera nej vsádzky. Výraznejší vplyv na vznik priemerných percentuálnych obsahov emisií CO₂, CO a NO_x a NO v plyne má zloženie uhlíkateho paliva a podiel biopaliva vo vsádzke. Mierne odchýlky v prípade emisií mohli by zapríčinené technologickými faktormi, i malými odchýlkami, prípadne nepresnosťami pri meraní. Celkovo problematika substitúcie koksového prachu v rámci aglomera ného procesu rôznymi druhmi biopalív má svoje opodstatnenie, no je potrebné sa ňou podrobnejšie zaobera .

AKNOWLEDGEMENTS

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

LITERATÚRA

- [1] Gan, M.F.; Xiaohui, Ch.; Xuling, J.; Zhiyun, LV.; Wei, W.; Yi, Y.; Zhiyuan, J.T.: Reduction of Pollutant Emission in Iron Ore Sintering Process by Applying Biomass Fuels. ína 2012, ISIJ International, Vol. 52 (2012), No. 9, str. 1574 – 1578
- [2] Legemza, J.; Fröhlichova, M.; Robert Findorak.: Thermodynamic study of utilization of sawdust from pine-wood in the iron-ore sintering process - 2013. In: SGEM 2013 : 13th International Multidisciplinary Scientific Geoconference Science and Technologies in Geology, Exploration and Mining : conference proceedings : volume 2 : 16- 22, June, 2013, Albena, Bulgaria. - Albena
- [3] Findorák, R.; Fröhlichová, M.; Legemza, J.: The effect of charcoal addition on iron-ore sintering emission - 2013. In: SGEM 2013 : 13th International Multidisciplinary Scientific Geoconference Science and Technologies in Geology, Exploration and Mining : conference proceedings : volume 2 : 16-22, June, 2013, Albena, Bulgaria

BIOLÚHOVANIE KOVOV Z LÍTIOVÝCH AKUMULÁTOROV POMOCOU ASPERGILLUS NIGER

METAL BIOLEACHING FROM SPENT LI-ION BATTERIES USING ASPERGILLUS NIGER

Renáta Marcináková, Jana Kaduková

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

ABSTRACT

We investigated environmentally friendly leaching process for lithium and cobalt extraction from spent secondary lithium-ion batteries. Heterotrophic microorganism from genera of *Aspergillus*, well-known its high organic acid production, was used for the experiment. As a bioleaching medium a low-nutrient medium with the pH = 5.1 was used. For our experiments 10 g/l cathode waste were used. Results revealed that material used for the experiment was too toxic for the microorganisms and only 3 mg/l Li and 1.2 mg/l Co were found to be dissolved.

ÚVOD

Lítiové batérie a akumulátory predstavujú na trhu technologickú špičku. Výhody oproti konvenčným batériám sú obrovské, pretože majú vysoký výkon, extrémne dobré skladovacie vlastnosti (nízka úroveň samovybíjania) a relatívne malú stratu výkonu pri nízkych teplotách [1]. Vysokovýkonné lítiové batérie a akumulátory sa v značnej miere využívajú v mobilných telefónoch, počítačoch, video kamerách, i v ďalších prenosných elektronických zariadeniach. V súčasnej dobe je zaznamenaný vyšší nárast produkcie lítium-iónových a lítium-polymérových akumulátorov, čo súvisí s ich využitím ako alternatívneho zdroja elektrickej energie pre hybridné vozidlá, alebo elektromobily [2, 3]. V roku 2001 sa celkovo vo svete vyprodukovalo viac než 500 miliónov kusov lítiových článkov, čo predstavuje približne 200 až 500 miliónov ton odpadu [1, 4]. Spracovanie použitých batérií a akumulátorov má svoje ekonomické prínosy, keďže predstavujú cenný materiál na získavanie kovov, ktoré sú v nich prítomné, a to najmä Co, Li, Mn, Ni a ich zlúčenín. Práve získanie Li a Co je jedným z prvotných cieľov pri recyklovaní tohto odpadu, pretože Co je zriedkavý a vzácny kov a relatívne drahý v porovnaní s ďalšími zložkami a Li je veľmi dôležitý v mnohých priemyselných odvetviach [5]. Priemyselné spracovanie a následná extrakcia kovov konvenčnými technológiami je energeticky a investične veľmi náročný proces, preto sa hľadajú nové, alternatívne technológie, ktoré budú účinné, ale najmä finančne nenáročné a prijateľné pre životné prostredie. Jednou z takýchto perspektívnych technológií je práve biometalurgia. Ako jedna z environmentálnych biotechnológií využíva metabolickú aktivitu mikroorganizmov na získavanie kovov z rúd a odpadov [6, 7]. Pri extrakcii kovov z rúd a koncentrátov biometalurgickým spôsobom zohrávajú kľúčovú úlohu autotrofné mikroorganizmy z rodu *Acidithiobacillus* a heterotrofné mikroskopické huby z rodu *Aspergillus* a *Penicillium* [8]. Kvôli vysokej metabolickej aktivite a vysokej produkcii organických

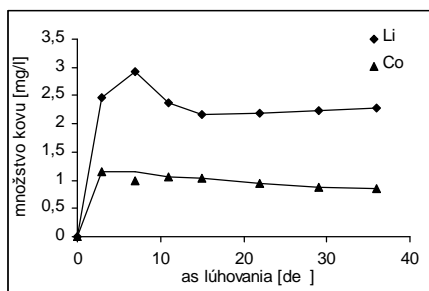
kyselín, aminokyselín a iných metabolitov sa práve *Aspergillus niger* stáva najviac využívaným v procese biolúhovania [9]. Cieľom nášho štúdia bolo aplikovať mikroskopickú hubu *A. niger* na získavanie lítia a kobaltu z odpadovej suroviny, akou sú použité lítiové akumulátory.

MATERIÁL A METODIKA EXPERIMENTOV

Lítiové akumulátory boli ručne rozobraté, oddelená bola katódová časť, ktorá bola potom použitá v experimentálnej súkone. Pomocou atómovej absorpčnej spektrofotometrie (AAS) sa stanovilo 123 mg/g Li a 627 mg/g Co v pôvodnej vzorke. Heterotrofný mikroorganizmus *A. niger* bol získaný z Katedry Pedológie Prírodovedeckej fakulty UK, Bratislava. Daný mikroorganizmus bol kultivovaný na pevnom Sabouradovom agare 7 dní pri 30 °C. Následne spóry boli premyté sterilným fyziologickým roztokom a použité v danom experimente. Ako biolúhovacie médium bolo použité sterilné nízkoproteinové kvapalné médium, ktoré pozostávalo z glukózy – 5g/l a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 0,5 g/l s pôvodným pH = 5,1. Do 196 ml biolúhovacieho média sa pridali 4 ml suspenzie daných mikroorganizmov. Celý experiment prebiehal 36 dní pri teplote 30 °C. V pravidelných intervaloch bolo merané pH roztoku a odoberali sa vzorky (5 ml) na stanovenie množstva vylúčených kovov pomocou AAS analýzy.

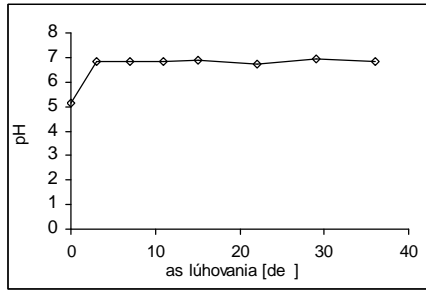
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Priebeh biolúhovania lítia a kobaltu z lítiových akumulátorov pomocou mikroskopickej huby *A. niger* je znázornený na Obr.1. Rýchlosť biolúhovania oboch kovov bola najvyššia počas prvých 3 dní procesu. Najvyššia účinnosť biolúhovania Li bola zaznamenaná na 7. deň, kedy sa do roztoku uvoľnilo 3 mg/l Li. V nasledujúce dni bol pozorovaný pokles množstva Li v roztoku. Keďže daný mikroorganizmus je známy svojou vysokou akumulatívnou schopnosťou [10], dá sa predpokladať, že v nasledujúce dni došlo k jeho naakumulovaniu sa do biomasy. V prípade biolúhovania kobaltu bola pozorovaná oveľa nižšia účinnosť tohto procesu. Najvyššia koncentrácia kobaltu v roztoku bola zaznamenaná na 3. deň, a to 1,2 mg/l Co.



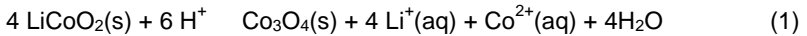
Obr. 1 Priebeh biolúhovania Li a Co pomocou *A. niger*

Na Obr. 2 je znázornená zmena pH počas biolúhovania Li a Co pomocou *A. niger*. Z pozorovaných zmien pH je zrejmé, že počas prvých siedmich dní pH rapídne vzrástlo až na hodnotu 7 a v nasledujúce dni zostalo stabilné.



Obr. 2 Zmena pH po as biolúhovania lítia a kobaltu

Tento nárast bol v súlade s rýchlejšim rozpúšťaním kovov do roztoku. Reakciu spotreby vodíkových iónov (1) je možné vyjadriť nasledovne [10]:



Po as celej doby trvania experimentu boli v roztoku pozorované len spóry danej huby, ale takmer žiaden nárast biomasy. Na základe výsledkov a pozorovania môžeme predpokladať, že odpadový materiál bol príliš toxický pre daný mikroorganizmus.

ZÁVER

V tejto práci sa sledoval a vyhodnocoval vplyv mikroskopickej huby *Aspergillus niger* na úroveň rozpúšťania lítia a kobaltu z lítiových akumulátorov. Z výsledkov je zrejmé, že za daných podmienok nebol daný mikroorganizmus veľmi účinný v procese rozpúšťania kovov z LiCoO_2 . Aby bol tento proces úspešnejší je potrebné preto sledovať vplyv ďalších faktorov, akými sú množstvo odpadového materiálu, teplota, typ biolúhovacieho média a pod.

POĎAKOVANIE

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

LITERATÚRA

- [1] XU, J., THOMAS, R.H., FRANCIS, R.W., LUM, K.R., WANG, J, LIANG, B. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries, *Journal of Power Sources*, 177, 2008, 512-527.
- [2] ZENG, G., DENG, X., LUO, S., LUO, X., ZOU, J. A copper-catalyzed bioleaching process for enhancement of cobalt dissolution from spent lithium-ion batteries, *Journal of Hazardous Materials*, 199-200, 2012, 164-169.
- [3] BARYALAI, T., ZELE ÁKOVÁ, M. Využitie alternatívnych palív ako možnosť environmentálneho spracovania odpadov, *Odpady*, 12, 5, 2012, 6-10.
- [4] LEE, J., PANDEY, B. Bio-processing of solid wastes and secondary resources for metal extraction – Review, *Waste Management*, 22, 2012, p.3-18.

- [5] PAULINO, J.F., BUSNARDO, N.G., ALFONSO, J.C. Recovery of valuable elements from spent Li-batteries, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 2008, 846-849.
- [6] WILLNER, J., FORMALCZYK, A. Extraction of metals from electronic waste by bacterial leaching, *Environmet Protection Engineering*, 2013, 197-208.
- [7] KUŠNIEROVÁ, M., PRAŠÁKOVÁ, M., FE KO, P., ABLIK, V. Energetic wastes as an equivalent for primary nonmetallic materials, *Inžynieria Mineralna*, XII, 1 (27), 2011, 73-78.
- [8] LUPTÁKOVÁ, A., KUŠNIEROVÁ, M., FE KO, P. *Minerálne biotechnológie II. Sulfuretum v prírode a priemysle*, Ostrava, 2002, 152 s
- [9] REN, W-X., LI, P-J., GENG, Y., LI, X-J. Biological leaching of heavy metals from a contaminated soil by *Aspergillus niger*, *Journal of Hazardous Materials*, 167, 2009, 164-169.
- [10] TANG, J.A., VALIX, M. Leaching of low grade limonite and nontronite ores by fungi metabolic acids, *Minerals Engineering*, 19, 2006, 1274-1279.
- [11] SWAIN, B., JEONG, J., LEE, J-CH., LEE, G-H., SOHN, J-S. Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from cathodic active material generated during manufacturing of lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 167, 2007, 536-544.

ŠTÚDIUM CHEMICKÝCH VLASTNOSTÍ OCELIARENSKÝCH PRACHOV A KALOV

A STUDY OF CHEMICAL COMPOSITION OF STEELMAKING DUST AND SLUDGE

*Jana Šoltész Matulová, Jaroslav Legemza
Katedra metalurgie železa a zlievarenstva
Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach*

ABSTRACT

Processing of secondary products such as steel production steelmaking dusts and sludges is a hot topic. To expand the possibilities of their use are necessary appropriately chosen methods of chemical analysis. This paper deals with the examples of analysis in specific production plant. Emphasis is attributed mainly to the importance of the function of these analyzes in making further use of steelmaking dust and sludge and finding new ways of processing.

ÚVOD

Vzhľadom na to, že oceliarske prachy a kaly sú vedľajšie (odpadové) produkty metalurgickej výroby, a ich produkcia rastie úmerne spolu so zvyšujúcou sa produkciou ocele, je nutné sa zamyslieť, ako sa s nimi bude nakladať v budúcnosti, aby v okolí závodov nevznikali len veľa korozívnych skládok s "nepotrebným" materiálom, ktoré budú bez povšimnutia negatívne vplyvať na životné prostredie. Oceliarske prachy a kaly vznikajú v procese zachytávania plynu pri výrobe ocele, predstavujú dôležitú druhotnú surovinu a preto je potrebné detailne analyzovať ich chemické zloženie. Súhrn týchto poznatkov je dôležitým predpokladom na stanovenie ďalšieho možného inovatívneho použitia a využitia týchto materiálov.

ENVIRONMENTÁLNA ANALÝZA A CHEMICKÉ VLASTNOSTI

Pri skúmaní a štúdiu chemického zloženia oceliarskych prachov a kalov predstavujú v súčasnosti spektrálne metódy analytickej chémie neoddeliteľnú súčasť. Pre stanovenie jednotlivých zložiek týchto vedľajších produktov sa používajú rôzne metódy a postupy. Výber najvhodnejšej metódy je proces, ktorý v sebe zahŕňa a hodnotenie veľkého množstva rôznorodých faktorov. Z uvedeného vyplýva, že takýto proces selekcie metód a postupov je pre jednotlivé prevádzky vysoko špecifický. V tomto príspevku sme sa zamerali na metódy chemických analýz, ale zároveň v neposlednom rade aj na metódy skúmania mineralogických vlastností oceliarskych prachov a kalov. Je dôležité si uvedomiť, že tieto vlastnosti spolu úzko súvisia a vzájomne sa ovplyvňujú.

Príspevok sa teda zaoberá metódami, ktoré sú využívané pri environmentálnej a technologickej analýze oceliarskych prachov a kalov v konkrétnej výrobnjej prevádzke.

Na dosiahnutie dôkladného vyhodnotenia vzoriek oceliarskych prachov a kalov z hutníckeho podniku sa používajú nasledujúce metodiky:

- chemická prvková analýza – chemické zloženie výstupných ved ajších materiálov (oceliarskych prachov a kalov – odpadových produktov) bolo realizované kombináciou analytických metód AAS prvkovej analýzy pripravených roztokov a optickými kvantifikačnými metódami, pomocou prístroja AAS Spectra 220
- analýza výstupných testovaných vzoriek na röntgenovom difrakčnom spektrometri pomocou špeciálnej databázy PDF2 a programu AutoQuant (využíva Rietveldovu metódu) sa stanovovali podiely jednotlivých minerálnych fáz,
- určovanie chemického zloženia Fe pomocou titrácie a aj výpočtu,
- určovanie chemického zloženia ostatných chemických látok pomocou spektrálnej metódy OES – ICP a prístroja IRIS Intrepid II XSP,
- určovanie chemického zloženia pomocou I₂ absorpcie pomocou LECO CS 230 (IR spektroskopia)

Tab. 1 Metódy analýzy chemického zloženia oceliarskych prachov a kalov

Analytická metóda	Chemická látka	Prístroj
titrácia	Fe celkové, Fe ₂ O ₃ výpočet, FeO	
OES ICP	SiO ₂ , CaO, MgO, Al ₂ O ₃ , Mn, TiO ₂ , Cr, Na ₂ O, K ₂ O, Pb, Zn, As, Ba, Cd, Ni, Cu, V ₂ O ₅	IRIS Intrepid II XSP
IR	C, S	LECO CS 230
AAS	Hg (CV AAS)	AAS Spectra 220

Pri výbere metód pre stanovenie jednotlivých chemických látok je potrebné si uvedomiť, že je nevyhnutné brať do úvahy množstvo rôznorodých faktorov, ktoré sú často pre jednotlivé prevádzky špecifické. Paradoxne teda môže dôjsť k situácii, keď faktory ako napríklad medza stanovenia nemusia byť nutne určujúce. Pri výbere

analytickej metódy je taktiež ve mi dôležité prehodnoti jej reálne výhody a nevýhody.

Pri skúmaní chemického zloženia ved ajších produktov oceliarskej výroby sa pozornos zameriava najmä na látky, ktoré ur ujú možnosti ich alšieho využitia, i už spätne v hutníckej výrobe, alebo aj v iných priemyselných odvetviach. V tabu ke . 2 sú znázornené konkrétne hodnoty takýchto látok zistené pri analýze vzoriek oceliarských prachov a kalov v rôznych bodoch produkcie a ,filtrácie oceliarských plynov.

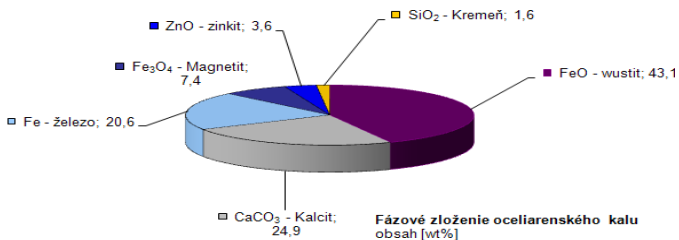
Tab. 2 Chemické zloženie ved ajších produktov z výroby ocele

Charakter vz.		Chemická látka %										
číslo	názov	Fe _{ostk.}	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P	S	Zn	ZnO	Pb	C	
1	PC	JP	54,54	36,80	36,23	00,07	0,032	0,045	5,320	6,520	0,230	0,948
2	PC	HP	55,68	63,68	12,30	00,18	0,049	0,024	1,250	1,780	0,125	2,151
3	TF	HP	51,28	43,42	24,85	00,84	0,080	0,056	0,465	0,509	0,047	1,762
4	SI	JP	31,68	08,23	35,02	01,30	0,115	0,320	5,740	7,340	0,708	4,101
5	SN	HK	90,35	15,61	01,34	00,12	0,040	0,024	0,121	0,131	0,130	0,492
6	OD	JK	52,40	67,50	00,67	00,21	0,049	0,150	2,540	3,340	0,706	2,197
7	TF	HP	60,89	41,42	18,24	00,63	0,050	0,067	0,360	1,030	0,103	1,339
8	SI	JP	38,57	08,53	45,65	00,70	0,063	0,154	5,780	7,290	0,710	3,586

Poznámka: vzorka č. 1 až 4 - oceliareň 1, vzorka č. 5 až 8 - oceliareň 2

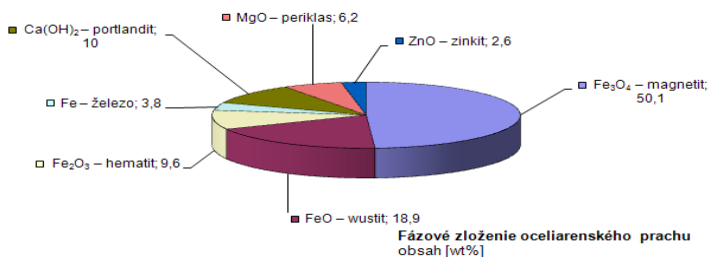
PC- plynočistiareň, TF- tkanivový filter, SI-silo, SN-sedimentačná nádrž, OD-odkalislo, JP-jemný prach, HP-hrubý prach, JK-jemný kal, HK-hrubý kal

alšou ve mi dôležitou vlastnos ou, ktorá je skúmaná v súvislosti s chemickým zložením oceliarských prachov a kalov, je ich orienta né mineralogické zloženie (druh a množstvo jednotlivých minerálov), ktoré ho tvoria. Výsledky analýzy odpadových materiálov sa zv ša vplyvom vysokoteplotných podmienok líšia od východiskových vstupných surovín na výrobu. V analyzovaných vzorkách sa stanovovali podiely jednotlivých fáz pomocou špeciálnej databázy PDF2 a programu AutoQuant (využíva Rietveldovu metódu), ktoré sú zobrazené v diagrame. Vo vzorke prachu boli identifikované fázy, ktoré sú znázornené na obr. . 1



Obr.1 Fázové zloženie vzorky oceliarského prachu so zastúpením jednotlivých zložiek v hmotnostných percentách.

Vo vzorke kalu bolo zistené mineralogické zloženie znázornené na obrázku číslo 2.



Obr. 2 Fázové zloženie vzorky oceliarskeho kalu so zastúpením jednotlivých zložiek v hmotnostných percentách.

Mineralogické zloženie predstavuje veľmi dôležitú vlastnosť, hlavne z toho dôvodu, že dve rovnaké vzorky s približne rovnakým chemickým zložením, sa môžu svojimi vlastnosťami líšiť, práve v dôsledku rozdielneho mineralogického zloženia.

DISKUSIA A ZÁVER

Štúdium chemického zloženia oceliarskych prachov a kalov je v súčasnosti témou, ktorej aktuálnosť neustále narastá v súvislosti so stále sa sprísňujúcimi normami a nariadeniami, ktoré sa týkajú odpadového hospodárstva a ochrany environmentu. Tieto druhotné produkty oceliarskej výroby, ktoré boli doposiaľ zväčša vo väčšine prevádzok skládkované, a predstavujú potenciálnu hrozbu pre životné prostredie sa stávajú surovinou využiteľnou vo viacerých priemyselných odvetviach, primárne však spätne v hutníckej výrobe. K dosiahnutiu tohto pokroku na ich ďalšie využitie nepochybne prispela aj zvyšujúca sa dostupnosť chemických analýz ich zloženia. Spôsoby ich využitia a spracovania sa neustále rozširujú o ďalšie možnosti, čo predstavuje posun k možnostiam odbúrania takýchto environmentálnych záťaží.

LITERATÚRA

- [1] KLOUDA, P: Moderní analytické metody. In Ostrava. 2003. 132 s. ISBN 80-86369-07-2
- [2] Nové smery a aplikace. [online]. [cit 2014-04-26]. Dostupné na internete: http://ime.fme.vutbr.cz/files/Studijni%20opory/im/ICP_6_5_k.htm
- [3] Laboratórne technológie ICP-OES. [online]. [cit 2014-04-16]. Dostupné na internete: <http://sk.medic-labor.com/plazmou-indukovan-optick-emisn-spektrosko-pia-icp-oes#/splash/>
- [4] Interné dokumenty US Steel Košice – Labortest, s.r.o.: Pracovný postup pre

stanovenie uhlíka a síry metódou infra ervej absorpcie po spálení v induk nej peci analyzátorov LECO CS – 300, 230 pod a noriem STN 42 0542, STN EN 24935 (STN 42 0541)

- [5] Analytická chémia v priemyselnej praxi (5). [online]. [cit 2014-04-22]. Dostupné na internete: www.atpjournals.sk/buxus/docs/40-42.pdf
- [6] Stanovenie a špeciácia zlú enín ortuti vo vzorkách životného prostredia technickými metódami AAS. [online]. [cit 2014-04-19]. Dostupné na internete: http://w.chemicke-listy.cz/docs/full/1999_02_91-98.pdf
- [7] Interné materiály spoločnosti U. S. Steel Košice, s.r.o., ÚGM pre Enviroment, ÚGMVV a REACH, Vstupný areál U. S. Steel, Košice
- [8] STEINLECHNER, S., ANTREKOWITSCH, J.: Simultaneous recovery of various metals from zinc containing residues on a reducing metal bath. In Lead-Zinc 2010. A. Siegmund, L. Centomo, C. Green, N. Piret, G. Richards and R. Stephens. Vancouver Canada, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey. s. 889-897

MODELOVANIE TEPLOTOVÉHO PO A PRI SPA OVANÍ ZEMNÉHO PLYNU S OBOHATENÝM OXIDA NÝM INIDLOM O KYSLÍK POMOCOU CFD

CFD MODELLING OF TEMPERATURE SCALE FOR OXYGEN-ENHANCED COMBUSTION OF NATURAL GAS

*Miroslav Dudrik, Augustín Varga
Technická Univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta,
Katedra pecí a teplototechniky*

ABSTRACT

The paper presents an analysis of the influence of concentration of oxygen in oxidizing agent on combustion process when mathematical modelling with the software ANSYS is applied. Based on the carried out simulations it was confirmed that the oxygen concentration in the oxidizing agent is substantially reflected in the temperatures achieved in the working area of the experimental device as well as the location of areas with the highest temperatures. Paper presents the part of the results of the until now executed research work, which focuses on the impact of the oxygen enrichment of oxidizing agent on the heat transfer in the process of the fuel combustion.

ÚVOD

Mnohé priemyselné ohrievacie procesy spotrebávajú na svoju prevádzku značné množstvo energie, ktorá sa zvyčajne získava spaovaním fosílnych palív. Zemný plyn ako jeden z fosílnych palív sa vyznačuje vysokou mierou konkurencieschopnosti vzhľadom k svojim výhodám ako sú jednoduchá doprava, regulovateľnosť a spaovanie s minimálnym nedopalom.

Pre priebeh spaovania paliva je nutný kyslík. Atmosférický vzduch, ktorý je zdrojom kyslíka sa vzhľadom k svojej dostupnosti aj v súčasnosti zaraďuje medzi najvyužívanejší typ oxidantného inidla. Do spaovacieho procesu privádza značné množstvo dusíka (79%), ktorý je pre tento proces balastnou zložkou.

Za súčasného trendu neustáleho rastu cien palív musí priemysel pre zaistenie stabilného zisku hľadať nové technológie resp. optimalizovať svoje technologické celky. Jeden z možných spôsobov optimalizácie výrobného procesu je obohacovanie spaovacieho vzduchu kyslíkom. Týmto spôsobom nastáva nárast teploty plameňa, čím je možné zvýšiť výrobnosť technologického procesu a to sa následne premieta v raste zisku.

SPA OVANIE S OBOHATENÝM OXIDA NÝM INIDLOM

Spa ovací proces je charakterizovaný ako riadené uvoľňovanie tepla z chemických reakcií medzi zložkami paliva a oxidaného inidla. Jeho primárnym účelom je transformácia chemickej energie na tepelnú energiu [1, 2].

Rast koncentrácie kyslíka v oxidanom inidle zapríči uje rast spa ovacej rýchlosti. Horáky sú náchylnejšie k prešahnutiu, avšak odolnejšie proti utrhnutiu plameňa. Z tohto hľadiska sa môže kyslík využívať ako stabilizačný inite proti utrhnutiu plameňa a pri spaovaní plyných palív s malou spaovacou rýchlosťou (napr. zemný plyn). Obsah cca 10% pridávaného kyslíka v plynovzdušnej zmesi zvýši spaovacu rýchlosť zemného plynu na úroveň spaovacej rýchlosti svietiplynu (cca $90 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) [4, 5].

Obohacovanie oxidaného inidla kyslíkom priamo zasahuje do prenosov tepla v pecnom agregáte. Rastom jeho koncentrácie v oxidanom inidle nastáva zníženie množstva produkovaných spalín, čím sa znižuje intenzita prenosu tepla konvekciou. Naopak nastáva rast spaovacej teploty, čo sa premietne do rastu intenzity prenosu tepla radiáciou, ktorá získava dominantné postavenie prenosu tepla v pecnom agregáte.

MATEMATICKÝ MODEL

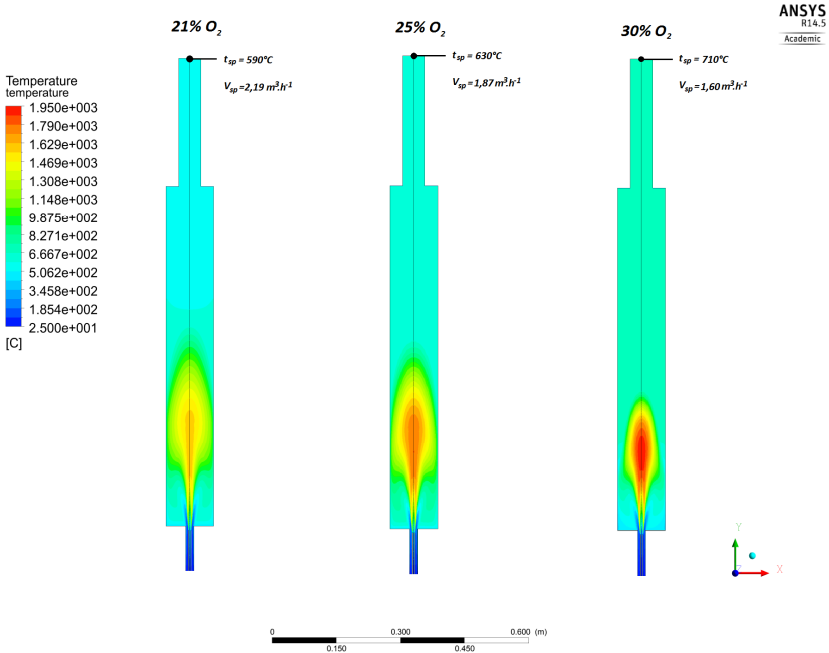
Experimentálne zariadenie, ktoré tvorilo podklad pre simulácie spaovania pozostávalo z horáka s predmiešaním horavej zmesi, spaovacou komorou so žiaruvzdornou výmurovkou (azbestocement) a spalínovodu. Cieľom bolo nasimulovať proces spaovania na danom experimentálnom modeli so zameraním na teplotové pole v spaovacej komore v závislosti od zvoleného stupňa obohacovania spaovacieho vzduchu (21, 25 a 30% O_2).

Simulovanie spaovania zemného plynu s obohateným oxidaným inidlom bolo prevádzané v programe ANSYS, kde bol využitý riešiteľ Fluent. Pre vysokú hardwarovú náročnosť 3D modelu bol zvolený 2D model u ktorého bol kladený vysoký dôraz na kvalitu matematickej výpočtovej siete. Parameter skewness vytvorenej siete bol maximálne v celom modeli 0,12 (ideálny by mal byť menší než 0,25). Parameter „orthogonal quality“ vytvorenej siete bol minimálne 0,98 (ideálna sieť by mala mať nad 0,95). Sieť obsahovala cca 155 tisíc výpočtových uzlov. Pri modeli bol zapnutý turbulentný model K- ϵ , model radiácie P-1 a spaovací model „non-premixed combustion“.

Pre riešenie tepelných strát do okolia sa využila hraničná okrajová podmienka tretieho druhu, kde bola známa teplota okolia a celkový súčet prenosu tepla do okolia. Výpočet matematického modelu prebiehal na základe metódy konečných prvkov. Výsledky simulácií sú znázornené na obrázku 1 a 2.

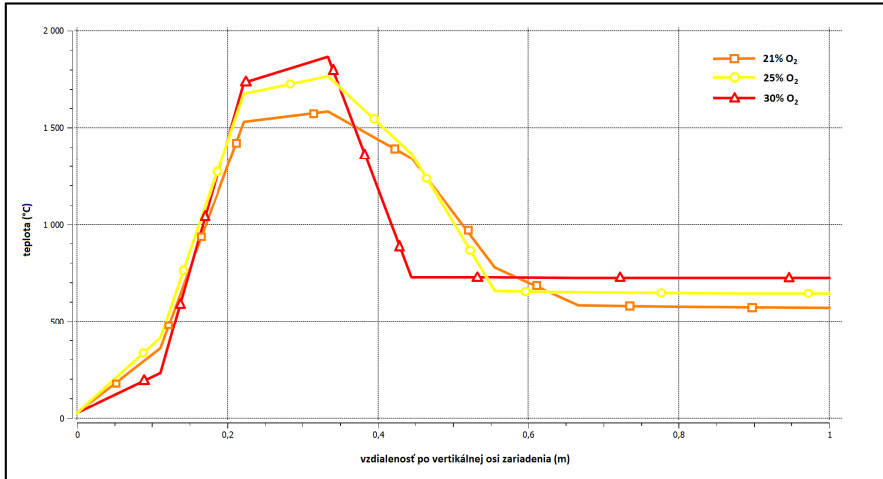
ANALÝZA VÝSLEDKOV

Na obr. 1 je znázornené teplotové pole v zvolenom reze experimentálneho zariadenia. Simulácie spa ovania zemného plynu boli vykonané pre 3 typy oxidu ného inidla. Jednotlivé typy sa od seba líšili len rozdielnou koncentráciou kyslíka (21, 25 a 30% O₂). So simulácií je zrejmé, že s rastom obohatenia spa ovacieho vzduchu kyslíkom rastie teplota plame a a mení sa jeho tvar, ktorý postupne skracuje a zmešuje svoj objem. Takéto zmenšovanie plame a je možné len pokia bola pre jednotlivé variácie obohatenia oxidu ného inidla ponechaná nezmenená konštrukcia horáka (predovšetkým priemer ústia horáka). Vyššia teplota plame a podnecuje rast emisivity spalín (prínos k prenosu tepla radiáciou) a rast tepelných tokov do okolia.



Obr. 15 Grafické znázornenie rozloženia teplôt po priereze experimentálneho zariadenia, ($m=1,1$, zemný plyn, $Ph=2$ kW)

Nasledujúci obrázok reprezentuje grafickú závislosť teploty po vertikálnej osi experimentálneho zariadenia. Z jednotlivých priebehov je možné stanoviť, že plameň sa postupne s ahuje k ústiu horáka o je zapríčinené rastom spa ovacej rýchlosti. Samotné s ahovanie plameňa k ústiu horáka je ešte podnietené poklesom výtokovej rýchlosti horavej zmesi (z $2,13 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ na $1,55 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$). Ako priamy dôsledok obohacovania oxidu ného inidla kyslíkom, kde sa zmešuje množstvo oxidu ného inidla potrebného pre dokonalé spa ovanie paliva (výsledok eliminácie dusíka) [5].



Obr. 16 Grafická závislosť teploty od vzdialenosti po vertikálnej osi zariadenia

ZÁVER

Simuláciami spa ovacieho procesu s obohateným oxidovým indlom pomocou CFD softvéru ANSYS boli znázornené teplotové polia pre príslušnú koncentráciu kyslíka v oxidovom indle. Tieto výsledky poukazujú na zmenu tepelného režimu v pracovnom priestore agregátu. Týmto poznatkom je možné prispieť k optimalizácii, resp. intenzifikácii práce pecných agregátov.

Skracovanie plameňa, ktoré je spojené z rastúcim obohatením spa ovacieho vzduchu kyslíkom je možné odstrániť konštrukčnou úpravou horáka (zmenšiť priemer ústia), čím sa ale neodstráni zmenšovanie jeho hrúbky.

This publication was supported by the project VEGA 1/0252/13 and obtained results are part of the solution of this grant project.

LITERATÚRA

- [1] BAUKAL, CH. E.: Oxygen – enhanced combustion, 1. Vyd., 1998, ISBN 0-8493-1695-2
- [2] BAEHR, H. D., STEPHAN, K.: Heat and mass transfer, 2. Vyd., 2006, ISBN 3-540-29526-6
- [3] BAUKAL, Charles E.: Industrial burners handbook. CRC Press LLC, 2004. ISBN 0-8493-1386-4.
- [4] FÍK, Jozef: Zemný plyn. 1. vyd. 2006. ISBN 80-86028-22-4.
- [5] De Lucia, M.: Oxygen enrichment in combustion processes: comparative experimental results from several application fields, In: Energy Resources Technology. 1991, . 113, s. 122–126.

TVORBA SKLÁDKOVÉHO PLYNU A JEHO VYUŽITIE V KOGENERAČNEJ JEDNOTKE V KOŠICKOM KRAJI

CREATION OF LANDFILL GAS AND ITS USE IN A COGENERATION UNIT IN THE KOŠICE REGION

*Slávka Kovanová, Ladislav Luká
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta,
Katedra pecí a teplototechniky, Letná 9, 042 00 Košice*

ABSTRACT

Utilization of energy from waste represents an important way to reduce the amount of electricity to be produced using fossil fuels. In addition, the use of energy from waste may present interesting economic revenues. Currently, is placed in landfill a large amount of waste, hence its use as a fuel can represent an considerable importance. This article is about the use of landfill gas in cogeneration unit to produce heat and energy.

ÚVOD

Komunálne odpady so značným podielom organických látok sú zväzované na skládky a zhutnené. Organické podiely postupne podliehajú rozkladu a anaeróbnym procesom. V prostredí s malým podielom kyslíka sa samovoľne množia baktérie produkujúce skládkový plyn. Výhrevnosť skládkového plynu je, v závislosti na obsahu metánu, najvyššia v rozpätí 18 až 24 MJ.m⁻³. Skládkový plyn sa zachytáva pomocou radu odberných sond a zberným potrubím sa zväzová do strojovne kogeneračnej jednotky (KGJ) so spaľovacím motorom.

PRODUKCIA SKLÁDKOVÉHO PLYNU

Vznik plynu v skládkach komunálneho odpadu je podrobne popísaný a sledovaný od začiatku 70. rokov 20. storočia. Po prvýkrát bol popísaný sled fáz biometanizácie tak, ako sa s prebiehajúcim procesom mení prostredie v skládke [1].

Rozvoj biometanizácie nie je popisateľný jedinou obecnou platnou zásadou. K tomu, aby sa v skládke začal vyvíjať bioplyn, je potrebné aby boli splnené nasledujúce podmienky:

- *do skládky nesmie mať prístup kyslík*
- *odpad musí byť dostatočne vlhký*
- *odpad nesmie obsahovať žiadne baktericídne ani iné, pre baktérie toxické látky*

Chemický proces, ktorý premení odpad na skládkový plyn je známy ako rozklad resp. degradácia odpadu. Tento proces je ovplyvnený niekoľkými faktormi ako je teplota, obsah vlhkosti, zloženie odpadu, podmienky mikrobiologického odpadu [2]. Chemické reakcie podieľajúce sa na tomto procese sú pomerne zložité.

Popis vzniku skládkového plynu pozostáva z týchto fáz:

I fáza: po iato ná prispôsobovacia fáza ,dochádza tu k bakteriálnemu rozkladu organických zložiek v aeróbných podmienkach

II fáza: vznik metánu a oxidu uhli itého (prevažne v aeróbných podmienkach),

III fáza: najvýznamnejším produktom tejto fázy je oxid uhli itý

IV fáza: hlavným plynným produktom tejto fázy je metán a oxid uhli itý, proces prebieha hlavne v anaeróbných podmienkach,

V fáza: výrazne sa znižuje množstvo produkovaných plynov a objavuje sa tak tiež menšie množstvo dusíka a kyslíka

ZLOŽENIE SKLÁDKOVÉHO PLYNU

Skládkový plyn je plyn vznikajúci samovo ne v skládkach anaeróbnym rozkladom. Vzniká postupnou premenou biologicky rozložiteľného substrátu pôsobením acidogénnych a metanogénnych baktérií.

Množstvo a zloženie skládkového plynu závisí na množstve skládkovaného odpadu, jeho zložení (druh ukladaného odpadu, pH, pomer zastúpenia jednotlivých zložiek odpadu), stupni jeho rozkladu a teplote.

Základnými zložkami skládkového plynu sú metán, oxid uhli itý a dusík. alšími zložkami sú kyslík, vodík, amoniak, sírovodík. Základné zloženie skládkového plynu je uvedené v tabu ke .1.

Tab. 1 Charakteristické zloženie skládkového plynu [4,5,6,7]

Zložka		(%)
Metán	CH ₄	40–65
Oxid uhli itý	CO ₂	35–55
Vodík	H ₂	0-01-0,2
Dusík	N ₂	2– 5
Kyslík	O ₂	0,1-2,5
Sírovodík	H ₂ S	0-1,7
Prchavé látky	NMVOC*	0,01-1,4

*NMVOC - Non-methane volatile organic compounds

ENERGETICKÉ VYUŽITIE SKLÁDKOVÉHO PLYNU V KOŠICKOM KRAJI

Energia skládkového plynu môže by využitá viacerými spôsobmi. Ve mi dôležitá je vo ba spôsobu využitia skládkového plynu. Spa ovanie skládkového plynu v kogenera nej jednotke sa považuje za výhodnejšie ako spa ovanie v kotlových zariadeniach. Dôvodom je, že horáky kotlových zariadení sú citlivejšie na zmeny parametrov skládkového plynu. Základom kogenera nej jednotky je pohonná jednotka kde sa chemická energia paliva premie a na mechanickú a tepelnú energiu. Prostredníctvom generátora sa vyrába z mechanickej energie elektrická. Tepelná energia sa môže využíva na výrobu teplej úžitkovej vody a vykurovanie budov.

Tabu ka 2 obsahuje výpo et teoretického množstva vzniku skládkového plynu na uzavretých skládkach v Košickom kraji, ktorý je možné následne využí v KGJ.

Tab. 2 Teoretické množstvo vzniku skládkového plynu v Košickom kraji

Názov skládky	Objem skládky (m ³)	Hmotnosť uloženého odpadu (t)	Teoretická možná produkcia SP [*] (m ³)	Celková produkcia SP [*] (m ³ .h ⁻¹)	Možná produkcia energie	
					elektrickej (kWh _{el})	tepelnej (kWh _t)
Bohdanovce III.	40000	20.10 ⁶	2.10 ⁹	228310,5	228310,5	342465,7
Brehov	124539	62.10 ⁶	6.2.10 ⁹	710839	710839	1066258,5
Hrušov-KO	1702	0,85.10 ⁶	0,085.10 ⁹	9714,6	9714,6	14571,9
Nížny Medzev VIII.	45000	22,5.10 ⁶	2,25.10 ⁹	256849,3	256849,3	385273,9
Chorváty I	30000	15.10 ⁶	1,5.10 ⁹	171232	171232,9	256849,3
Rozhanovce	12000	6.10 ⁶	0,6.10 ⁹	68493	68493,1	102739,7
Smolnícka Huta	1000	0,5.10 ⁶	0,05.10 ⁹	5707	5707,7	8561,6
Suchá Dolina**	9080	4,54.10 ⁶	0,454.10 ⁹	51826	51826,4	77739,7
Švedlár	12000	6.10 ⁶	0,6.10 ⁹	68493	68493,1	102739,7
Trstené pri Hornáde	1925	0,96.10 ⁶	0,096.10 ⁹	10987	10987,4	16481,1

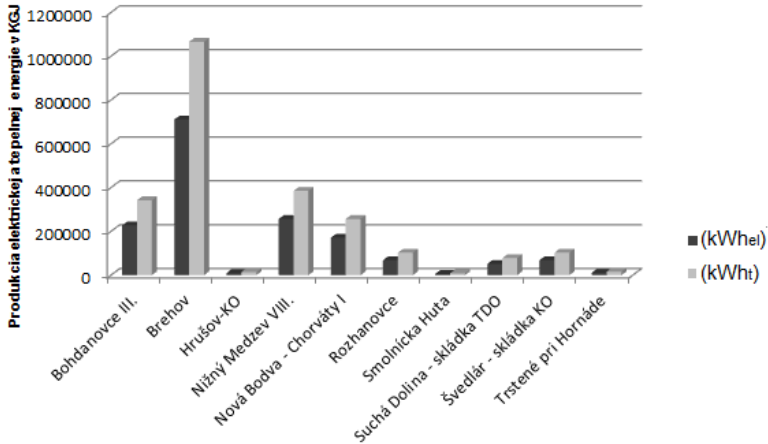
*SP-skládkový plyn

**Okres Gelnica, kataster: Mníšek nad Hnilcom

Z výpočtov vyplýva, že teoretický potenciál produkcie skládkového plynu v Košickom kraji je najväčší v prípade skládky Brehov o iní 710839 m³.h⁻¹ a najmenší v prípade skládky Smolnícka Huta kde je potenciál produkcie skládkového plynu 5707 m³.h⁻¹. Zo skúsenosti z praxe v zachytávaní skládkového plynu pohybuje sa ziskateľné množstvo plynu zo skládok v rozmedzí od 40 do 60 % z celkového potenciálu skládky.

Pre použitie skládkového plynu v kogeneračnej jednotke je dôležité, aby množstvo produkovaného plynu nekleslo pod 6 m³.h⁻¹ pre KGJ s výkonom P=10 kW_{el}. Veľmi dôležitým faktorom je tiež stabilita produkcie plynu.

Obrázok 2 znázorňuje, že najviac možnej vyprodukovanej energie zo skládkového plynu vznikne na skládke Brehov.



Obr. 1 Predpokladané množstvo elektrickej a tepelnej energie v Košickom kraji

ZÁVER

Zo Zákona NR SR . 223/2001 Z.z o odpadoch a z Vyhlášky 310/2013 Z.z. vyplýva pre prevádzkovate ov skládok energetické zhodnocovanie odpadov. Jedná sa o využitie odpadu na získanie energie alebo jeho využívanie ako palivo. Skládkový plyn je zadeninovaný ako plyn, ktorý sa vyvíja z odpadu na skládke odpadov a musí sa zachytáva zo všetkých skládok odpadov, na ktoré sa ukladajú biologicky rozložené odpady. Následne zachytený skládkový plyn sa musí upravi a využí na výrobu energie ak sa vytvára v technicky spracovate nom množstve [9].

Skládkový plyn je vhodným palivom pre motor kogenera nej jednotky, ktorý pre jeho spa ovanie nepotrebuje takmer žiadnu úpravu. Teplo kogenera nej jednotky sa používa pre vykurovanie komunálnych objektov, vykurovanie skleníkov alebo po nohospodárskych sušiarňí a pod. Elektrická energia z generátora jednotky je zvä ša dodávaná cez trafostanicu do siete za výkupné ceny pod a aktuálneho cenníka.

Význam využívania skládkového plynu v kogenera nej jednotke je nielen energetický, ale aj ekologický, pretože zabrá uje úniku vytváraného metánu do ovzdušia. Košický kraj disponuje potrebným množstvom skládkového plynu pre jeho využitie v kogenera nej jednotke.

LITERATÚRA

- [1] STRAKA, F. a kol.: Bioplyn. 2. vyd. GAS s.r.o., Praha 2006. 706 s. ISBN 80- 7328-090-6
- [2] BOVE R., LUNGI P.: Electric power generation from landfill gas using traditional and innovative Technologies, Energy Conversion and Management 2006 (47) 1391–1401
- [3] WHITE J, ROBINSON J, REN Q. : Modelling the biochemical degradation of solid waste in landfills. Waste Manage 2004; (24):227–40
- [4] Dotupné na internete: <http://www.atsdr.cdc.gov/HAC/landfill>
- [5] LEE, G. F. and Jones-Lee, A., "Flawed Technology of Subtitle D Landfilling of Municipal Solid Waste," Report of G. Fred Lee & Associates, El Macero, CA,

December (2004). Updated March (2006)

[6] Dostupné na internete: <http://ghg-inventory.shmu.sk/show>

[7] Dostupné na internete: <http://www.epa.gov/osw/education/quest/pdfs>

[8] KUNC, P.: Využitie bioplynu v kogenerácii. TZB 5/2000 s. 6-7

[9] Vyhláška . 310/20013 Ž.z. MŽP SR o vykonaní niektorých ustanovení zákona o odpadoch

MODELOVANIE ZAPA OVACEJ KOMORY V PROCESE AGLOMERÁCIE

THE IGNITION CHAMBER SIMULATION OF THE SINTERING PROCESS

*Jana Nalevanková, Augustív Varga
Technická Univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra pecí
a teplototechniky*

ABSTRACT

Sintering is of maximum importance because the resulted agglomerate allows the obtaining of quality cast-irons as they are required currently on the market. The main aim of this paper is to study the heat flows simulations in sintering process. Based on the carried out simulation designed was the installation of arc burner.

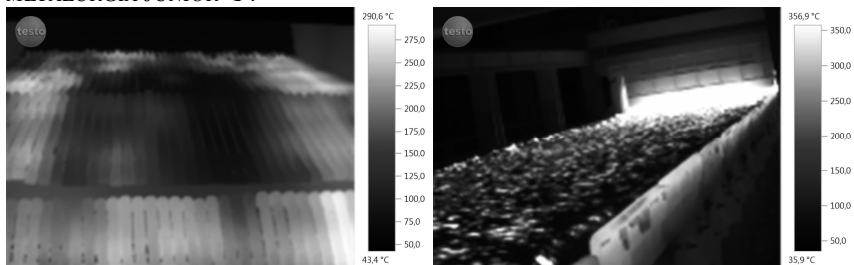
ÚVOD

Aglomeračný proces je súhrn fyzikálnych, tepelných, fyzikálno-chemických a chemických dejov. Homogenizovaná zmes aglomeračnej rudy, jemnozrnného koncentrátu, prísad a paliva sa pred spekaním premiešava, vlní a v zbove ovacom bubne predpeletizuje pre zmiešanie podielu jemnozrnných astíc a zvýšenie priedušnosti zmesi. Výsledná rýchlosť dejov v sústave, vertikálna rýchlosť spekania, je daná rýchlosťou najpomalšieho deja, ktorým spravidla je horenie paliva. Tento dej je limitujúcim článkom procesu. Rovnomerné zapálenie zmesi, položenej na pás, sa dosahuje zbove ovacou hlavou. Zbove ovacia teplota je 1200 až 1300°C. Spaovanie paliva neprebíha v celom objeme vrstvy súasne, ale postupne v úzkom páse, ktorý sa posúva smerom k roštu. K vytvoreniu podtlaku v odsávacích komorách pod aglomeračným pásom slúži exhaustor. Odsávané plyny prechádzajú cyklónmi a prašnými komorami, kde sa oddelia od prachových podielov a dymovými kanálmi prechádzajú cez komín do ovzdušia. Aglomerát sa nakoniec drví, triedi, chladí a dopravuje do zásobníkov vysokých pecí. [1]

MODELOVANIE ZAPA OVACEJ KOMORY A NÁVRH HORÁKA

Na modelovanie procesu bol vypracovaný excelovský programu AGLOMERAT pre výpočet materiálovej a tepelnej bilancie procesu výroby aglomerátu a pre horákovú a vyrovnávaciu zónu aglomeračnej linky.

Z meraní teplotového poľa a povrchu pásu (termovízne zábery) vyplynulo, že v horákovzone (zbove ovacia hlava) nedochádza k rovnomernému zapáleniu uhlíka v strednej asti aglomeračného pásu (Obr. 1), a že je potrebné inštalovať horák v klenbe zbove ovacej hlavy za účelom rovnomernejšieho rozloženia teplotového poľa a spalín a rovnomernejšieho zapálenia vsádzky.



Obr. 1 Výstup z vyrovnávacej a horákovej zóny

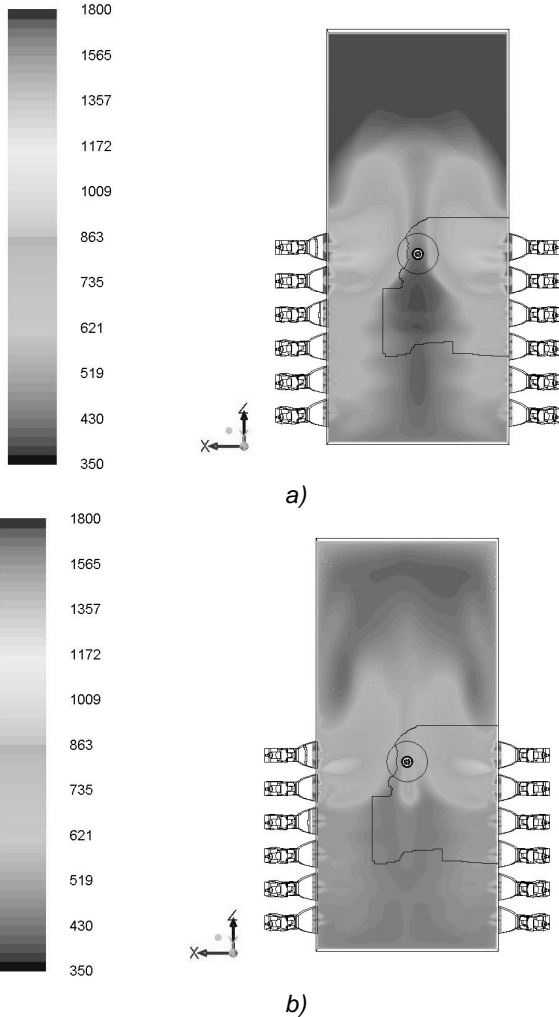
Chemické zloženie koksárenského a vysokopecného plynu použitého pri modelovaní spaovania je zobrazené v tab. 1.

Tab. 1 Chemické zloženie paliva

Zložka paliva	Koksárenský plyn x_i [%]	Vysokopecný plyn x_i [%]
CH ₄	21,32	0,4
C ₂ H ₆	0,53	-
C ₃ H ₈	0,1	-
C ₄ H ₁₀	0,03	-
C ₂ H ₄	1,4	-
C ₂ H ₂	0,07	-
C _n H _m	1,05	-
CO	6,16	21,55
H ₂	58,04	2,29
CO ₂	2,21	12
N ₂	8,54	63,76
O ₂	0,55	-
Suma	100	100
Výhrevnosť [kJ.m⁻³]	3 115	16 675

Pomocou CFD softvéru boli modelované dva stavy, najprv sa modeloval pôvodný stav na aglomeračnej linke len s bočnými horákmi. Druhý modelovaný stav už zahŕňa aj inštalovaný klenbový horák. Celkový výkon horákov ostal rovnaký, došlo len k jeho prerozdeleniu medzi bočné horáky a klenbový horák.

Ustálený stav simulácií nastal okolo 1200 až 1800 iterácií v závislosti od počtu elementov a od počtu vstupov. Porovnanie teplotových profilov je zobrazené na obr. 2 a z neho vyplýva, že v prípade spustenia klenbového horáka je teplotové pole rovnomernejšie, a teplota na konci vyrovnávacej zóny je vyššia.



Obr. 2 Teplotové profily ($^{\circ}\text{C}$) povrchu vsádzky pri vstupe plame a do horákovej zóny

- a) - bez prevádzky stropného horáka
 b) - s prevádzkovaným stropným horákom

ZÁVER

Prevedené merania a simulácie potvrdili úvahu inštalácie klenbového horáka v zapa ovacej hlave. Navrhnutá úprava viedla k skvalitneniu spekacieho procesu, zlepšeniu kvality aglomerátu a zníženiu podielu vratného aglomerátu.

Vytvoreným excelovským programom AGLOMERAT je možné hodnotiť proces aglomerácie z hľadiska rozloženia jednotlivých položiek tepla a stanoviť jednotlivé zložky v materiálovej bilancii procesu aglomerácie.

V práci sa budem alej zameriavať na rozšírenie programu AGLOMERÁT - optimalizáciou celého procesu z hľadiska horenia, presávania vzduchu po jednotlivých blokoch aglomeračnej linky.

LITERATÚRA

- [1] MAJER ĀK, Š. – MAJER AKOVÁ, A.: Vysokopecná vsádzka. Alfa, Bratislava 1986.
- [2] VARGA, A.: Tepelná technika v hutníctve. TU Košice, 1999, ISBN 80-7099-449-5
- [3] KOMOROVÁ, Ā. - IMRIŠ, I.: Termodynamika v hutníctve. Alfa, Bratislava 1991, ISBN 80-05-01077-X
- [4] RODRIGUEZ POSADA, M.J. et al. : Burn-through point modelization in sintering process. [online] [cit. 10-9-2013]. Dostupné na internete: <http://journals.cambridge.org/download.php?file=%2FMET%2FMET106_06%2FS0035156309000381a.pdf&code=95b297839e5ff6da1339879b90c07d0c>.
- [5] DINIS, C.M.: Modelling and simulation of processes from an iron ore sintering plants. [online] [cit. 11-15-2013]. ISBN: 978-953-307-125-1, InTech. Dostupné na internete: < <http://www.intechopen.com/books/matlab-modelling-programming-and-simulations/modeling-and-simulation-of-matlab-from-an-iron-ore-sintering-plants> >.

POUŽITIE BIOPALÍV V KOGENERÁCIÍ

BIOFUELS USED IN COMBINED HEAT AND POWER GENERATION

*Salahedeem Mohammed Salem Elayeb - Ladislav Luká
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta,
Katedra pecí a teplotní techniky*

ABSTRACT

The main aim of this article is to provide the reader with general overview of biofuels and their classification. In addition, article presents utilization of referred biofuels in cogeneration. Moreover, consumption of primary energy sources using combined heat and power generation will be compared to the conventional way of generating power and heat.

INTRODUCTION

The role of biofuels in the field of power engineering has been increasing year by year. A lot of governments around the world pay attention to the issue and try to come out with new policies and laws which would promote the alternative energy sources (wind, solar power, hydro power, biomass, tidal power and the like) and widen horizons and knowledge of the widespread public about the issue.

GENERAL OVERVIEW OF BIOFUELS

Bioenergy is defined as useful, renewable energy which is produced from organic matters. The organic matters are used either in direct way or they are converted into liquid and gaseous fuels [1, 2].

In comparison to fossil fuels, biofuels do not increase carbon dioxide level in the atmosphere because they are considered to be carbon dioxide neutral fuels due to the fact that they are made from plant that absorb carbon dioxide during the life-cycle. Some of the biofuel sources and their utilization are shown in Fig. 1 [1, 2].

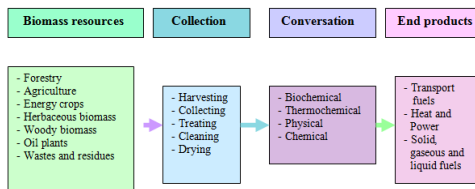


Fig. 1 Some of the biofuel sources, their collecting and utilization [3, 4]

Next, fossil fuels contribute to greenhouse gas emissions, crude oil reserves are limited and they are not renewable energy sources. The increased use of biofuels is also caused by government support and subsidy. The disadvantage of biofuels is an expensive technology. [3, 4, 5].

Biofuels can be classified into three categories [3, 4, 5, 6]:

- a) The first- generation biofuels are those types of fuels derived from materials, such as monosaccharides and disaccharides, fatty acids, methanol, ethanol, propanol and butanol and so on.
- b) The second- generation biofuels consists of biomass to produce fuels, such as ethanol from lignocellulose, biohydrogen and wood diesel.
- c) The third- generation biofuels consists of biofuels made form algae [3, 4, 5].

THE FIRST-GENERATION BIOFUELS

These biofuels are directly made from food crops. Oils used for biodiesel or production of bioethanol are abstracted from them. This group of biofuels contains of the following fuels. To produce bioethanol, wheat and sugar are used most often. The oil obtained from seeds of rape are used for production of biodiesel [3, 4].

These biofuels have a lot of disadvantages. It is not completely clear whether they really diminish green house gases because some of them can create negative net energy gains. They release more carbon emission during combustion than they can absorb during their growth [3, 4].

THE SECOND-GENERATION BIOFUELS

This type of fuel is made from plants that are not part of the food chain. They are materials from municipal waste, forestry, agriculture, wood, organic waste, food crop waste, specific biomass crops and the like. This the way they deal with the disadvantage of the first-generation biofuels.

THE THIRD GENERATION BIOFUELS

This type of biofuel uses energy crops, such as algae. The algae can convert carbon dioxide into biomass and oxygen. The vegetable-oil algae can be converted into biodiesel while carbohydrate content of the algae can be fermented to produce bioalcohols [3, 4, 5].

COMBINED HEAT AND POWER GENERATION

Combined heat and power generation is often called as cogeneration. Cogeneration is a technical procedure that is used to generate thermal and electric energy using one source of energy (either mechanical or thermal energy). The efficiency of facilities used for heat and power generation is usually approximately 90 per cent [6, 7, 8].

Using a cogeneration system may mean savings of the primary energy sources within a range of 15 and 40 per cent comparing to using the conventional systems for heat and power generation. When comparing a conventional energy source to a cogeneration unit, it is obvious that each system requires a different amount of fuel in order to generate the same amount of heat and electric power and the energy losses are different for each system [6, 7, 8].

For example, if 24 units of electric power and 34 units of heat are demanded by a customer, a power plant will be fed by 60 units of the primary energy source of 40 per cent efficiency and the resultant electricity will consist of 24 units. Next, a separate heat generating device will be fed by 40 units of the primary energy source of 85 per cent efficiency and the resultant heat will consist of 34 units [6, 7, 8].

All in all, the total loss will comprise of 42 units of fuel. In the case of cogeneration system, the unit will be fed by 68 units of the primary energy source to generate electricity and heat in one device. The efficiency of the unit is 85 per cent, the resultant electricity will consist of 24 units and the resultant heat will comprise of 34 units. So, the total energy loss of the cogeneration unit is 10 units in comparison with the conventional energy source [6, 7, 8].

The detailed scheme is shown in the following figure, Fig. 2 [6, 7, 8].

- Total input: 68 units of fuel

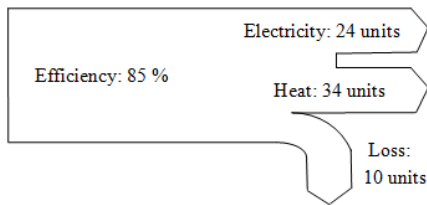


Fig.2 A sketch of a cogeneration unit [6, 7, 8].

Equipments requiring very high level of heat are the most suitable systems for installation of cogeneration equipment. Cogeneration provides the devices with independent electricity supply (cogeneration facility covers the electricity demand of the device and this is the reason why it does not have to take the power from the National Electricity Transmission Grid and heat [6, 7, 8].

There are various advantages of combined heat and power generation [6]:

- A higher level of device efficiency,
- It decreases green house gas emissions,
- It reduces operating costs of the facilities,
- It provides higher level of security for customers because it is not dependent upon the national electricity grid,
- The previous point results in a significant drop in electricity/heat blackouts and power loss during transmission process.

Disadvantages of this system include the following points [8]:

- It is only a system for widening energy supply,
- There must be demand for electric power and heat by the customer,
- Good performance and efficiency of the systems are achieved only if the need for energy is the same over time,
- The initial costs are high,
- When connected to a system fed by fossil fuels, it is not possible to maintain this system in the long run. In that case, it would negate one of the aforementioned advantages, a decrease in green house gases, and it would contribute to generating them in the end,
- The achieved level of efficiency of the facility is overrated in some cases.

CONCLUSION

The issue of utilization of alternative energy sources is very up-to-date due to the increased interest of governments, companies and individuals in this subject of study.

However, restraining element of utilization of the type of fuel is that not every country has natural conditions for utilization of particular energy source or has conditions which do not allow the country to fully use the energy potential of certain type of alternative fuel. In some cases, utilization of the present fossil fuels is much cheaper matter than trying to implement technology for utilization of waste, biomass or other type of biofuel because the initial costs for commissioning of the biofuel technology are very higher.

REFERENCES

- [1] Classification of biomass origin in European solid standard. Available on the Internet:
<http://www.google.sk/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&ved=0CC0QFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.woodheatsolutions.eu%2Fdocs%2FEBUBIONET%2520III_EN14961_1_Classification_ver2.pdf&ei=czTIUrDpM8O84AT-kYH-QCA&usg=AFQjCNFgDGm27CiL7waobC515scKei8yxA&bvm=bv.58187178,d.Yms>.
- [2] Atlas of EU biomass potentials. Available on the Internet:
<http://www.google.sk/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&ved=0CC0QFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.biomassfutures.eu%2Fwork_packages%2FWP3%2520Supply%2FD_3_3__Atlas_of_technical_and_economic_biomass_potential_FINAL_Feb_2012.pdf&ei=6jTIUprkDaO54ASO9YGQBA&usg=AFQjCNEg44h0Gau9tGFrpE-2xNyq9p2erg&bvm=bv.58187178,d.Yms>.
- [3] Generations of Biofuels. Available on the Internet:
<<http://energyfromwasteandwood.weebly.com/generations-of-biofuels.html>>.
- [4] Biofuels Handbook.
<http://books.google.sk/books?id=pqVspazTrmsC&pg=PA280&dq=wood+gas&hl=sk&sa=X&ei=Hk92UpmKE6PF7Aa4sYGYBw&redir_esc=y#v=onepage&q=wood%20gas&f=true>.
- [5] QUAAK, P., KNOEF., STASSEN, H., E.: Energy from Biomass: A Review of Combustion and Gasification Technologies, World Bank Publications, 19990821343351, 78 pg.
- [6] Combined heat and power generation (CHP). Available on the Internet:
<<http://www.euractiv.com/energy-efficiency/combined-heat-power-generation-c-links dossier-188502>>.
- [7] The problems with combined heat and power. Available on the Internet:
<http://arthur.shumwaysmith.com/life/content/the_problems_with_combined_heat_and_power_chp_critique_part_3>.
- [8] Combined Heat and Power: Pros and Cons. Available on the Internet:
<<http://www.triplepundit.com/2012/04/combined-heat-power-pros-cons/>>.

VPLYV PRIETOKU NA TLAKOVÝ A TEPLOTNÝ REŽIM ZEMNÉHO PLYNU V TRANZITNOM PLYNOVODE

THE EFFECT OF FLOW RATE ON THE PRESSURE AND TEMPERATURE REGIME OF NATURAL GAS IN TRANSIT GAS-PIPELINE

Dávid SZÉPLAKY¹, Augustín VARGA¹

¹ Katedra pecí a teplototechniky, Hutnícka fakulta, Technická univerzita
v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice

ABSTRACT

Post deals on establishing the course of temperatures and pressures during the transport of natural gas transit pipelines. Analyzing the effect of Joule-Thomsonovho effect on the temperature regime of natural gas. The simulation calculations are performed for a variety of boundary conditions for Large-Sized Zlievce KS03 Kapušany KS01. To take advantage of the program Matlab Simulink and the result of the calculation model are the specific values of the temperatures and pressures at every mile, in graphical form.

ÚVOD

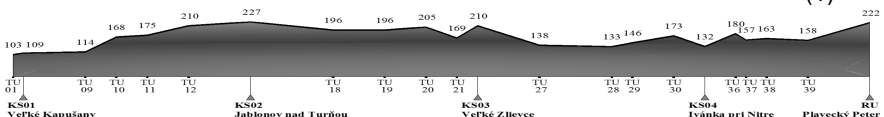
Definovanie teplotového po a podáva informácie o priebehu teplôt v zemi a až po povrch zeme, pri om touto informáciou je možné stanovi tepelné straty systému do okolia. Teplotové pole je ve mi náro né stanovi , ke že do výpo tu zasahuje mnoho inite ov, ktorých fyzikálne vlastnosti sa menia s asom [3].

MATEMATICKÝ POPIS VÝPO TU TLAKOVÉHO A TEPLOTNÉHO PROFILU ZEMNÉHO PLYNU

Výpo et poklesu tlaku

Na pokles teploty vplýva výraznou miernou pokles tlaku pohybujúceho sa zemného plynu. Na stanovenie tlakového diferenciálu je potrebné zohadni aj trasu plynovodu (prevýšenie). Ke že simulácie boli vykonávané pri odstavenej KS02 Jablono nad Turňou nad Tur ou bolo potrebné upravi vz ahy, pomocou ktorých sa stanovoval pokles tlaku. Na úseku KS01 – KS02 sa použil vz ah pre horizontálne plynovody s prihliadnutím na reliéf trasy v nasledovnom tvare (Obr.1) [1]:

$$p_p^2 - p_k^2 \cdot e^{b \Delta z} = \lambda \cdot m^2 \cdot \frac{Z \cdot r \cdot T_s \cdot x}{F^2 \cdot d_1} \cdot \frac{e^b - 1}{b} \quad (\text{MPa}), \quad a = \frac{2 \cdot g}{Z \cdot r \cdot T_s}, \quad b = a \cdot \Delta z \quad (1)$$



Obr. 17 Prevýšenie tranzitného plynovodu po celej trase

Pre úsek KS02 – KS03 sa použil vz. (1) pre horizontálne plynovody bez prevýšenia, keďže v tomto úseku nie je výrazné prevýšenie, ktoré by malo výrazný vplyv na tlakový režim.

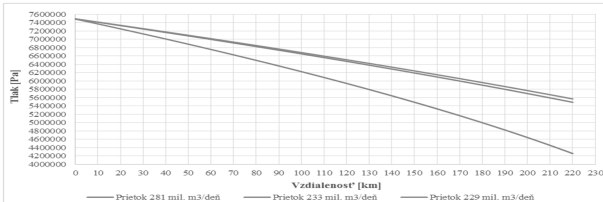
$$p_p^2 - p_k^2 = \frac{\lambda \cdot m^2 \cdot Z \cdot r \cdot T_g \cdot x}{F^2 \cdot d_1} \quad (\text{MPa}) \quad (2)$$

Základným predpokladom výpočtu poklesu tlaku v plynovode je stanovenie odpovedajúcej hodnoty súčiniteľa odporu, ktorý v sebe zahŕňa zložité vplyvy charakteru prúdenia vyplývajúce z vlastností potrubia (priemer, drsnosť povrchu potrubia). Pre oblasť drsných rúr $Re > Re_{k2}$

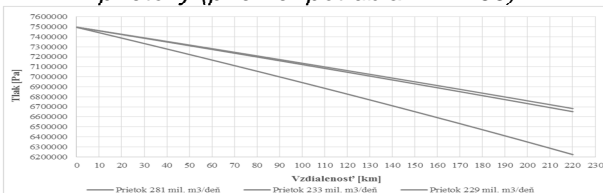
$$\lambda = 0,111 \cdot \left(\frac{\delta}{d_1}\right)^{0,25} \quad (3)$$

Okrajové podmienky úlohy:

- Výstupný tlak z KS na úrovni 7,5 MPa
- Prietoky 281, 233 a 229 mil. m³/deň
- Priemer potrubí DN1200 a DN1400



Obr. 18 Grafická závislosť poklesu tlaku medzi KS01 a KS03 pre rôzne prietoky (priemer potrubia DN1200)

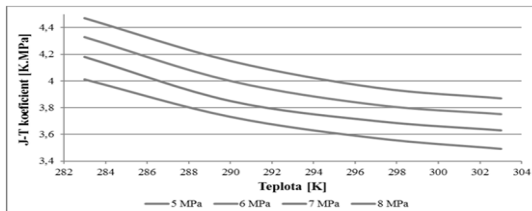


Obr. 19 Grafická závislosť poklesu tlaku medzi KS01 a KS03 pre rôzne prietoky (priemer potrubia DN1400)

Výpo et poklesu teploty

Teplota pohybujúceho sa plynu v potrubí závisí od fyzikálnych podmienok pohybu plynu a od výmeny tepla s okolím. Pri výpo toch sa po íta aj s tzv. Joule-Thomsonovým efektom. Pri preprave zemného plynu dochádza k zmene tlaku a teploty zemného plynu v dôsledku expanzie alebo kompresie zemného plynu. Pri procese expanzie ke je plyn v termodynamickej rovnováhe (izoentropická expanzia), plyn vykonáva prácu počas expanzie a jeho teplota sa zníži. Pri poklese tlaku o 0,1 MPa klesne aj jeho teplota o 0,25°C. Expanziou plynu kontinuálnym ustáleným prúdením plynu v tepelne izolovanom potrubí dochádza k termodynamickému procesu – škrteniu. Joule-Thomsonov efekt sa vyjadruje ako pomer zmeny teploty k zmene tlaku pri konštantnej entalpii [2]:

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\Delta T}{\Delta p} \right)_H \quad (4)$$



Obr. 20 Joule-Thomsonov koeficient v závislosti od teploty pri zadávaní rôznych hodnôt tlaku

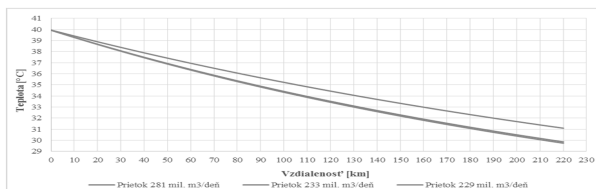
Pre výpo et poklesu teploty zemného plynu po d žke plynovodu sa použil vz ah:

$$T = T_{ok} + (T_p - T_{ok}) \cdot e^{-\alpha \cdot x} - \mu_{J-T} \cdot \frac{p_p - p_k}{L} \cdot \frac{1 - e^{-\alpha \cdot x}}{\alpha} \quad (^\circ\text{C}) \quad (5)$$

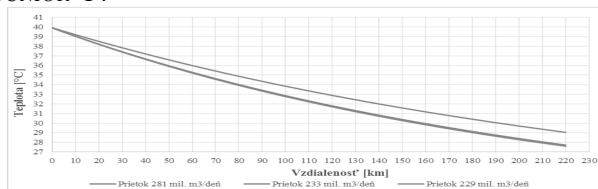
Posledný výraz v rovnici (5) charakterizuje Joule-Thomsonov efekt, ktorý spôsobuje rozdiel teploty v intervale 5-6°C. Okrajové podmienky úlohy:

Okrajové podmienky úlohy:

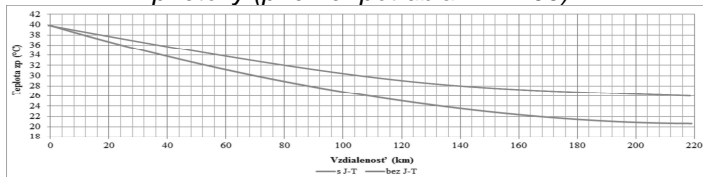
- Výstupná teplota z KS na úrovni 40°C
- Prietoky 281, 233 a 229 mil.m³/de
- Priemery potrubí DN1200 a DN1400



Obr. 21 Grafická závislos poklesu teploty medzi KS01 a KS03 pre rôzne prietoky (priemer potrubia DN1200)



Obr. 22 Grafická závislosť poklesu teploty medzi KS01 a KS03 pre rôzne prietoky (priemer potrubia DN1400)



Obr. 23 Pokles teploty bez a s vplyvom Joule-Thomsonovho efektu
ZÁVER

Cieľom príspevku bolo vytvorenie programu na výpočet teploty a tlaku zemného plynu počas prepravy v tranzitnom plynovode. Výstupom z programu sú dátové súbory, ktoré boli spracované do grafických závislostí teploty (obr. 5 a 6) a tlaku (obr. 2 a 3) zemného plynu na vzdialenosti. Na zmenu teploty počas prepravy významnou mierou vplyva tlak, ktorý je závislý na aktuálnom prietoku. Výpočet poklesu teploty sa vykonával pre prietoky 281, 233 a 229 mil. m³/deň, pričom rozdiely v teplotách v prípade prietokov 233 a 229 mil. m³/deň boli takmer zanedbateľné. Najmenší pokles teploty pri oboch priemeroch bol zaznamenaný pri prietoku 281 mil. m³/deň, ktorý bol spôsobený veľkým poklesom tlaku. Bolo potrebné počítať s vplyvom Joule-Thomsonovho efektu, ktorý bol vyhodnotený pre rôzne teploty a tlaky (obr. 4). Na základe termodynamických zákonitostí sa môže vyvodiť záver, že Joule-Thomsonov efekt spôsobuje pokles teploty o cca. 6°C, grafické porovnanie výpočtu poklesu teploty pri Joule-Thomsonovom efekte a bez jeho vplyvu je uvedený na obr. 7.

LITERATÚRA

- [1] SZÉPLAKY D., VARGA A.: Mathematical model of the temperature profile of natural gas during transportation in transit gas pipeline between compressor station KS01 Veľké Kapušany and KS03 Veľké Zlievce. In: Abundance of scientific evolution. Ročník 2, číslo 3 (2013), s. 23-35. ISSN 1338-4996
- [2] RAJZINGER J., KNÍŽAT B.: Vplyv zloženia zemného plynu na hydraulické pomery v plynovode. In: SlovGas. Ročník 11, číslo 5 (2001), s. 9-15. ISSN 1335-1788
- [3] HARÁROVÁ M., PINKA J., MAJEROVÁ E., ORININ T.: Analysis of natural gas share in the framework of the energy mix in terms of the Slovak republic. In: Doprava a logistika : 16. Medzinárodná vedecko-technická konferencia : Nové poznatky v oblasti vstania, dopravy a uskladňovania uhľovodíkov : Podbaniské, 2012. Mimoriadne číslo 11 (2012), s. 10-16. ISSN 1451-107X

PRÍČINY VZNIKU MIKROPRIEVALOV A PRIEVALOV NA ZPO

CAUSES OF MICROBREAKOUT AND BREAKOUT AT CCM

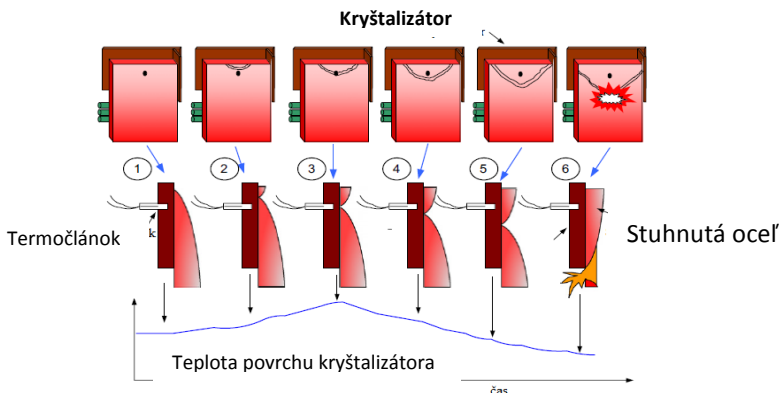
Sandra Ahmidat Fedáková, Rudolf Miši ko
Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta, Katedra náuky
o materiáloch

ABSTRACT

The paper deals with the reasons of microbreakout and breakout at curved-type continuous casting machines CCM. Micro and macrostructure analysis, EDX analysis and further analyses helps to understand the causes of breakouts and reduce them. The production and casting processes are logistically difficult, therefore is a breakout a serious problem, because the molten steel bursts through the shell in CCM caster, resulting in downtime of the repair and replacement of damaged sections. Although breakout prediction systems are capable of predicting breakouts, these systems are unable to significantly reduce the number of breakouts.

ÚVOD

ZPO pozostáva zo zložitých strojných, elektrotechnických a informačných systémov, ktoré sú integrované do podnikových systémov. Veľký pokrok v optimalizácii procesov liatia a zvyšovania kvality brám má monitorovanie veľkého počtu výrobnotechnologických parametrov a vývoj predikčných protiprievalových systémov (PPS), ktoré umožňujú okamžité zásahy do riadenia procesu liatia. To má priamy vplyv na zvyšovanie vnútornej a povrchovej kvality brám. Prieval, môže byť bez poklesu alebo s poklesom hladiny ocele v kryštalizátore (KR). Schému vzniku prievalu kovu pod KR znázorňuje Obr.1[1][2][3].



Obr.1 Schéma pretrhnutia liacej kôry kontoidliatku a vzniku prievalu pod kryštalizátorom [1]

Na vznik prievalov sa podie a nieko ko faktorov, ktoré vystupujú bu samostatne alebo sú kombináciou niekoľkých z nich. Medzi hlavné faktory patria: vysoké prehriatie ocele, vysoká liaca rýchlosť, neefektívne mazanie medzi kryštalizátorom a kontiodliatkom liacim práškom (LP), neefektívne prúdenie a chladenie ocele v kryštalizátore, zle nastavená geometria kryštalizátora, at ..

EXPERIMENT

Experimentálny Materiál

Experimentálnym materiálom boli vzorky z oblasti bramy zasiahnutej mikroprievalom - výronom (bleeder) na avej úzkej stene (Obr.2) a z oblasti prievalu (Obr.3). Brama bola odliata z hlboko ažnej nízkouhlíkovej ocele určenej pre obalovú techniku, ktorej chemické zloženie v hm. % bolo: C=0,0777, Mn=0,396, Si=0,009, P=0,012, S=0,0087, Al=0,042, N=0,0033.



Obr.2 Analyzovaný výron kovu



Obr.3 Analyzovaný prieval kovu

Pri odliavaní tejto bramy bola teplota ocele v medzipánve 1562 °C a rýchlosť liatia 1,0 m/min. Pri prvom zvýšení rýchlosti liatia na 1,3 m/min. bola 4 min. pred prievalom znižovaná šírka kontiodliatku z 920 na 915 mm.. Po 90 sekundách bola druhýkrát zvýšená rýchlosť na 1,52 m/min. Po 2 min. liatia PPS identifikoval mikroprieval – bleeder (výron kovu) a generoval alarm s automatickým znížením rýchlosti liatia na 0,3 m/min. Napriek okamžitým opatreniam nastal po 12 sekundách prieval. Vypustená teplota liquidu ocele bola 1528 °C, takže jej prehriatie bolo 33,9 °C, čo bol max. povolený limit pre rýchlosť liatia 1,52 m/min.

Metodika a výsledky experimentu

Pre hodnotenie hrúbky liacej kôry sa z prievalovej bramy vyrezal na pravej a ľavej strane materiál v tvare "U" (Obr.4), ktorý sa rozrezal na pravidelné úseky. Analyzovalo sa 8 vzoriek z ľavej strany (S) a 8 vzoriek z pravej strany (PS) bramy (Obr.5). Z rezov je vidieť, ako narastala hrúbka liacej kôry a aká je nerovnomerná. Na ľavej strane bramy bola vydutá liaca kôra o 8 mm. To spôsobilo napätia v kontiodliatku, ktoré spôsobili roztrhnutie liacej kôry, výron a prieval ocele. Rozdiely v tuhnutí kôry potvrdil aj charakter oscilovaných vrások na úzkej strane a PS bramy ako aj zvrásnenie a zalíatie trosky do liacej kôry na širokej strane. Na vzorkách z mikroprievalu boli pozorované výrony a deformácie v rohu úzkej strany. Výron mal šírku cca. 4 mm.



Obr.4 Vzorok pre analýzu prievalu

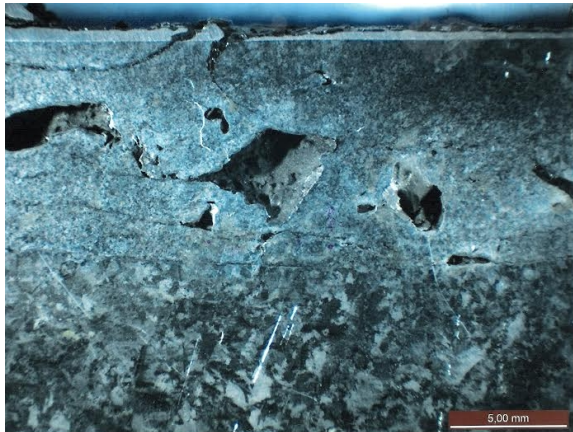


Obr.5 Rezy prievalovej bramy

Výron ocele s 8 mm vydutím liacej kôry dokumentuje Obr.6. Liaca kôra širokej steny bramy bola nekompaktná. Identifikované boli dutiny a studené spoje Obr.7. as tekutej ocele vytiekla cez roh kontiodliatku po as tuhnutia kôry v kryštalizátore. Výron sa rozšíril po výstupe kontiodliatku z kryštalizátora, o potvrdzujú rozdiely v makroštruktúre liacej kôry a v astiach bramy, ktoré sú vo väčších vzdialenostiach od povrchu a bližšie k stredu bramy.

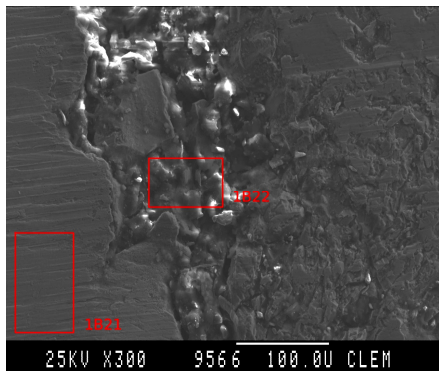


Obr.6 Pohľad na S prievalovej bramy s 8mm vydutím

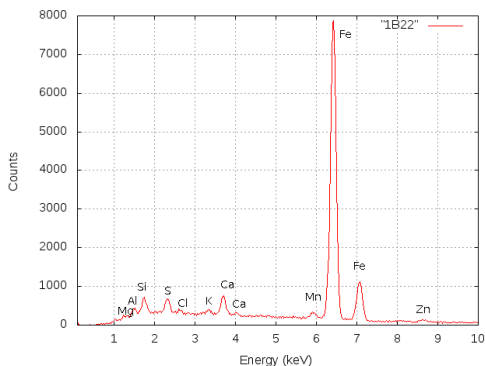


Obr.7 Detail studených spojov a defektov v povrchovej kôre širokej steny

Pomocou elektrónovej mikroskopie SEM, bola v oblastiach znázornených červenými štvorcami analyzovaná vzorka, ktorá bola odobratá z liacej kôry širokej steny bramy (Obr.6). V dutinách bola identifikovaná zmes skryštalizovaného kovu a liaceho prášku (Obr.7). EDX analýzou bola potvrdená prítomnosť Fe, Mn, S, Ca, Cu, Si, Mg, Al, Na, K, o sú prvky obsiahnuté v oceli a liacom prášku. Medzi pravdepodobne pochádzala z oderu opotrebovaného kryštalizátora.



Obr.6 Analýza SEM - dutiny s skryštálovaným kovom a LP



Obr.7 Analýza EDX

ZÁVER

Týmto výskumom sa potvrdila hypotéza nerovnomerného tuhnutia liacej kôry v kryštalizátore. Je to hlavná príčina vzniku prievalu, ktorá mala za následok vyvolanie napätí po obvode kontodliatku. Napätia a oslabená hrúbka liacej kôry spôsobili trhliny, ktoré spôsobili skrytý výron. Neskôr PPS identifikoval alarm - výron, čím dal pokyn na zníženie rýchlosti na 0,3 m/min., aby sa mohla liaca kôra zregenerovať pred tým, ako vystúpi z kryštalizátora. Napriek okamžitému zásahu riadiaceho systému a obsluhy nastal po 12 sekundách od generovania alarmu došlo k prievalu. Výskum makroštruktúry a mikroštruktúry pri tvorbe a porušení liacej kôry má veľké opodstatnenie aj pre priemysel. Vznikom prievalov sa zníži produkcia, naruší sa výrobný tok a dochádza k finančným stratám oceliarskych spoločností.

LITERATÚRA

- [1] Dukman L., Moon C.H., Moon S.C., H.D.: Control Engineering Practice - control engineering practice, Vol.17, 2009, 17, p.3-13.
- [2] Böhm, Z. a iní. *Plynulé odlévání oceli*, STNL Nakladatelství technické literatury, Praha, 1992
- [3] Mugwagwa, Lameck, Nyanga, Lungile., Mhlanga, Samson: International Journal of Engineering and Advanced Technology (IJEAT), Vol. 2, 2012, 2.

KORÓZNA DEGRADÁCIA PLYNOVODNÝCH POTRUBÍ A ICH PASÍVNA OCHRANA

CORROSION DEGRADATION OF NATURAL GAS PIPELINE AND THEIR PASSIVE PROTECTION

Jana Cervová, Mária Hagarová

Technická univerzita v Košiciach, Hutnícka fakulta,

Katedra náuky o materiáloch, Park Komenského 11, 042 00 Košice

ABSTRACT

The paper deals with corrosion degradation gas pipelines in soil. Corrosion of external pipeline surface has electrochemical character, which is determined soil structure, chemical composition of soil, presence of stray currents and bacteria. The protection of external pipeline surface is based on the formation of the barrier between soil moisture and steel surface over lifetime of the pipeline. Coatings, metal and non-metal layers are used as protective barriers.

ÚVOD

Plynovody slúžia ako prostriedok na prepravu plynu na ve k é vzdialenosti od zdroja ich výroby až k spotrebite ovi. Špecifiká plynovodného systému sú predovšetkým v ich umiestnení pod a vopred ur enej požiadavky zberu a miesta dodania, vo vysokých investí ných nákladoch a nízkych prevádzkových nákladoch s dlhou dobou návratnosti vstupných investícií [1]. Tranzitný plynovodný systém predstavuje potenciálne riziko zo strany prevádzkových tlakov a možnosti korózne degradácie [1,2]. Jednou z prí in poškodenia plynovodov je pôdna korózia. Tejto problematike sa v sú asnosti venujú slovenské aj zahrani né plynárenské spoločnosti.

PÔDNA KORÓZIA

Korózia vonkajšieho povrchu plynovodov má elektrochemický charakter, ktorý je daný obklopujúcim prostredím pôdneho elektrolytu, jeho chemickým zložením, prítomnos ou blúdivých prúdov a mikrobakteriálnou innos ou organizmov pôsobiacich v pôde. Korózne lánky, ktoré sú základnou podmienkou pre vznik korózneho procesu na povrchu oce ového potrubia, vznikajú v dôsledku nerovnomerného prevzdušnenia pôdy, pri om miesto s vyššou koncentráciou kyslíka sa stáva katódou a miesto s nedostatok ým prístupom kyslíka sa stáva anódou [3]. Nehomogenita pôdneho prostredia je daná koexistenciou troch skupenských fáz, a to: tuhej, kvapalnej a plynnej. Tuhú fázou tvorí minerálna a horninová skladba pôdy, ktorá môže by : ílovitá, hlinitá, pieso ná, prípadne zmiešaná. Štruktúru uvedených druhov pôd možno klasifikova pod a ve kosti astíc, ako je to uvedené v Tab. 8. Kvapalnú fázou predstavuje vlastne pôdny elektrolyt a látky anorganického a organického pôvodu v om obsiahnuté. Plynnú fázou tvoria okrem kyslíka a dusíka, aj sírovodík a oxid uhli itý. Ako bolo spomenuté, významný vplyv má kyslík, ktorý ovplyv uje vznik a kinetiku depolariza ných reakcií [4,5].

Štruktúra pôdy a jej merný elektrický odpor, nazývaný redox potenciál (E_H), sú dané prítomnos ou vlhkosti v pôde, koncentráciou rozpustných solí v nej prítomných

a teplotou pôdy. Nízke hodnoty odporu pôdy a malá ve kos tuhých astíc (vi . Tab. 1) predstavujú vysoko agresívne prostredie. Klasifikácia korózneho prostredia pôdy, v závislosti od merného odporu E_n , je uvedená v Tab. 9. Za určitých podmienok môže na povrchu plynovodného oceového potrubia dochádzať k tvorbe kolónií mikroorganizmov, ktorých pôsobenie sa prejaví vo forme mikrobiálnej korózie [5,6].

Tab. 8 Klasifikácia jednotlivých druhov pôd [5]

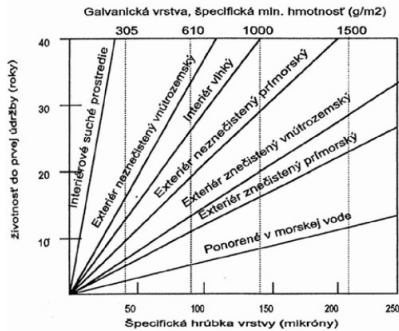
Štruktúra pôdy	Ve kos astíc [mm]
Ílovitá	0,005
Hlinitá	0,005-0,07
Pieso ná	0,07 – 2,0

Tab. 9 Klasifikácia korózneho agresivity pôdy pod a hodnoty merného elektrického odporu [6]

Odpor pôdy [.m]	Korózna agresivita pôdneho elektrolytu
< 10	vysoko agresívna
10 – 20	agresívna
20 – 50	stredne agresívna
50 – 100	mierne agresívna
> 100	ve mi mierne agresívna

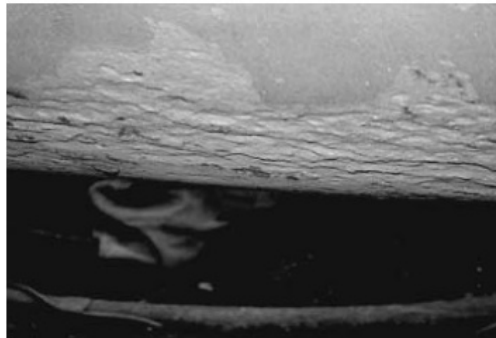
PROTIKORÓZNE OPATRENIA PRI PREVÁDZKE PLYNOVODOV

Ku komplexu opatrení na zabezpečenie protikorózneho ochrany plynových potrubí, po celú dobu ich životnosti patrí - okrem aktívnej ochrany - aj pasívna povrchová ochrana. Na vonkajší povrch potrubia sa nanášajú ochranné povlaky a nátery, ktoré slúžia ako bariéra na zabránenie priameho pôsobenia pôdneho elektrolytu s oceovým povrchom. Ako ochranné povlaky sa najčastejšie používajú polyuretánové, polyzobuténové, polyetylénové nátery, kovové a nekovové vrstvy, ako sú: sklenené vlákna, epoxidové živice a guma [7]. V súvislosti medzi moderné ochranné povlaky patrí aj jednozložkový náter ZINGA. Tento ochranný náter spomaľuje rýchlosť korózie vďaka 92 % obsahu zinkového prachu o istote 99,995 %, obsahu zinkových solí, polyesterových živíc a pigmentov. ZINGA zabezpečuje pasívnu aj aktívnu elektrochemickú ochranu. Princíp pasívnej ochrany spočíva v tvorbe vrstvy zinkových solí, ktorá vznikla oxidáciou náterovej hmoty. Princíp aktívnej elektrochemickej ochrany je založený na elektródovom spotrebovaní menej ušachtilého kovu; v tomto prípade je zinok obetovanou anódou na ochranu oceového základného materiálu. Výhodou použitia tohto náterového systému, v porovnaní napríklad so žiarovým pozinkovaním, je nižšia rýchlosť korózie. Doba životnosti náteru ZINGA je závislá od jeho priľnavosti k oceovému základu potrubia a prostredia, v ktorom sa potrubie nachádza, ako uvádza Obr. 24 [8].



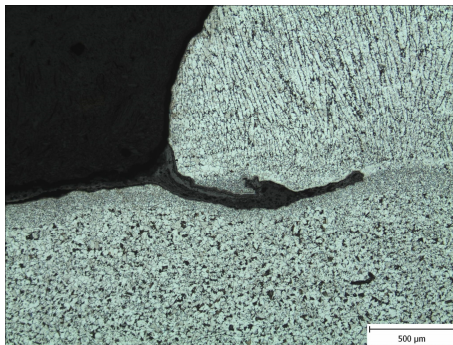
Obr. 24 Schéma životnosti náterovej hmoty ZINGA v aplikovaných prostrediach [8]

K naj astejším porušeniam pasívnej ochrany dochádza pri skladovaní, transporte a montáži potrubných systémov. Poškodený povlak už nesp a ochrannú funkciu, a tak každá odkrytá oce ová plocha plynovodov predstavuje miesto, na ktorom v dôsledku pôsobenia okolitého prostredia pôdy, môže dôjs ku koróznemu poškodeniu. Korózný proces, ktorý za ne v mieste poškodenia ochranného povlaku je alej dotovaný nielen prítomnosťou vody, ale tiež kyslíka [7,8]. Korózne poškodenie vonkajšieho povrchu potrubia sa naj astejšie prejavuje nerovnomerným úbytkom materiálu v lokalizovaných oblastiach, ako dokumentuje Obr. 25 [4].



Obr. 25 Korózne poškodenie vonkajšieho povrchu plynovodu v mieste poškodenia ochranného povlaku (miesto vyzna ené šípkou) [4]

asti konštrukcie líniových zariadení, ktoré boli zvárané, ohýbané alebo iným spôsobom deformované pri samotnej výstavbe potrubia, predstavujú naj astejšie miesta poškodenia protikorózneho pasívnej ochrany [3,7]. Nekvalitný zvar z h adiska tvaru a prevedenej kvality zvárania, znázornený na Obr. 26, predstavuje aktívne prostredie pre vznik a alší priebeh korózneho degradácie materiálu potrubného systému [9].



Obr. 26 Nepriaznivý prechodový uhol a studený spoj krycej húsenice špirálového zvaru plynovodného potrubia [9]

ZÁVER

Základným predpokladom na dosiahnutie prevádzkovej spo ahlivosti a plánovanej životnosti plynovodov je predovšetkým správny výber pasívnej ochrany (príp. v kombinácii s aktívnou ochranou) vo forme kvalitných náterov a povlakov aplikovaných na povrch potrubia a spôsobe ich uloženia v pôde.

LITERATÚRA

- [1] 28.12.2013 www.europarl.europa.eu
- [2] C.F. DONG, Z.Y. LIU, G.X. LI, Y.F. CHENG: International Journal of Hydrogen Energy, Vol 34, 2009, p. 9879-9884.
- [3] J.A. BEAVERS, G.T. NEIL: External Corrosion of Oil and Natural Gas Pipelines. In: *ASM Handbook, Vol. 13C, Corrosion: Environmental and Industries*, edited by Stephen D. Cramer, ASM International, Ohio, 2006, p. 1015-1025
- [4] T. LANT, D.R. SPAFFORD, B. STORESUND: International journal of pressure vessure vessels and piping, Vol. 78, 2001, p. 813-818
- [5] L.L. SHREIR, R.A. JARMAN, G.T. BURSTEIN: *Corrosion 1 Metal Environment Reactions*, third ed., Elsevier, Oxford, 2000
- [6] A.R. ASHRAF, M.F. AHMED: Life Sciences Journal, Vol.8, 2011, no.2, p. 695-723.
- [7] L.T. POPOOLA, A.S. GREMA, A.S. Grema, G.K. Latinwo, B. Gutti, A.S. Balogun: International Journal of Industrial Chemistry, Vol 4:35, 2013, p. 1-15.
- [8] F. JAŠ: Transfer inovácií, Vol. 27, 2013, p. 47-50
- [9] P. BERNASOVSKÝ: *Prípady poškodenia vysokotlakového plynovodu, modelové skúšky a možnosti opráv*. In: *Korózia úložných zariadení*, Košice, Halama, 2011, s. 34-44

VÝZNAM PODMIENOK TVÁRNEŇA PRE VÝVOJ TEXTÚRY V IF OCELIACH

INFLUENCE OF FORMING CONDITION ON THE TEXTURE DEVELOPMENT IN IF STEEL

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

ABSTRACT

One of the goals of this paper is to study the texture formation in rephosphorized IF steel. The heritable influence of hot rolled texture was investigated. Especially the coiling temperature shows as significant factor. Optimalna texture is possible to achieve above 535 °C. After cold rolling at 75% deformation the texture proportions are remained. Additional technological processes such as recrystallization annealing and recrystallization texture formation are a content of another work.

ÚVOD

Optimálnou textúrou hlboko ažných ocelí je typ $\{111\}\langle uvw \rangle$, ktorej úlohou je zabezpe i výraznú normálovú anizotropiu. Táto textúra sa vyzna uje tým, že v smere kolmom na rovinu plechu sa nachádza smer $\langle 111 \rangle$, ktorý je najpevnější smerom v mriežke K8. Normálová anizotropia zabezpe uje pevnos plechov pri lisovaní v smere hrúbky a naopak v rovine plechu sú pevnostné vlastnosti omnoho nižšie. Vytvori textúru jednosmerne valcovaných plechov je mimoriadne zložitá úloha. Ve v procese technológie výroby sa vyskytuje vari aj 7 „sebavedomých“ faktorov. Každý z týchto faktorov môže textúru vylepši ale aj pokazi [1,2,3].

Valcovanie za tepla je samo o sebe ve mi komplikované v dôsledku zložitého vz ahu spev ovacích a odpev ovacích difúzných dejov pri vysokých teplotách. Hlavná pozornos v práci [4] bola zameraná na h adanie optimálnej zvinovacej teploty (Tzv) IF ocelí pod a toho, i materiál dosiahne hlboko ažnú kvalitu triedy SEDDQ. Na základe merania medze klzu a ve kostí zrna sa podarilo stanovi, že Tzv by mala by vyššia ako 650 °C. Zo štúdia literatúry nie je jasné, aké miesto dôležitosti má vo vz ahu k mechanickým hodnotám a štruktúre textúra teplého pásu a aké následky bude diktova táto textúra v neskorších technologických operáciách. V literatúre [5] sa v šinou iba konštatuje, že i ke samotná textúra teplého pásu je málo výrazná, valcovanie za tepla má dedi ný vplyv na tvorbu výslednej textúry. Pravda netreba zabudnú na to i sa dovalcováva v homogénnej jednofázovej oblasti a i sa dovalcovanie kon í v dvojfázovej oblasti austenit-ferit alebo vo ferite. Valcovanie za studena sa považuje za jednu z k ú ových technologických uzlov [6]. Po nej vzniká deformá ná textúra. Bolo potvrdené [1,6], že je ve mi prospešne, ak už deformaná textúra disponuje výraznou intenzitou komponenty $\{111\}$. Potom v deformovaných zrnách s orientáciou $\{111\}$ pri rekryštaliza nom žíhaní cestou nukleácie in-situ vznikajú nové zrná s orientáciou $\{111\}$. Aj výsledky prác z Katedry náuky o materiáloch [1] tento fakt potvrdili tak, že pri nukleácii a raste z n neboli zaznamenané žiadne kvalitatívne zmeny pomocou rtg. analýzy.

V predloženej práci sú uvedené výsledky merania textúr po valcovaní za tepla a za studena. Pri valcovaní za tepla je pozornosť sústredená najmä na vplyv dovalcovej teploty.

MATERIÁL A METODIKA EXPERIMENTOV

Ako experimentálny materiál boli použité laboratórne "mini-brámy" s rozmermi 45 mm x 80 mm x 90 mm (h x š x d) odobraté z predvalku refosforizovanej, Ti - Nb stabilizovanej IF ocele s chemickým zložením uvedeným v Tab. 1.

Tab. 1 Chemické zloženie predvalku [hmotnostné %]

Vzorka	C	Mn	Si	P	S	Al	N	Ti	Nb
A	0,003 5	0,627 0	0,011 0	0,083 0	0,008 0	0,028 0	0,003 1	0,024 0	0,0380

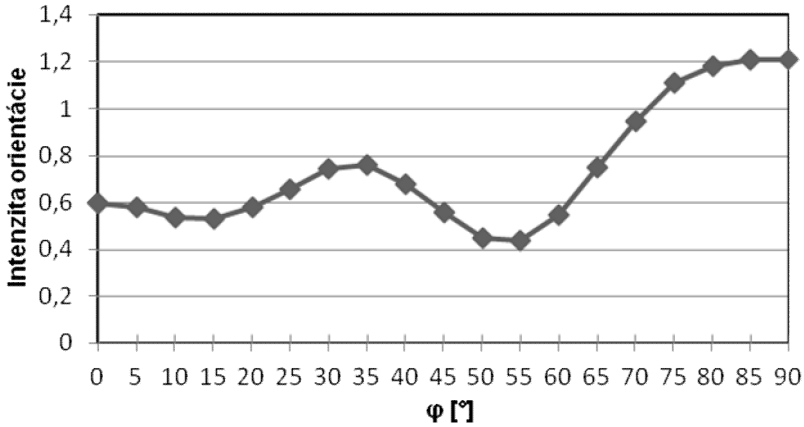
Ohrev vzoriek prebiehal v ochrannej Ar atmosfére na teplotu 1230 °C / 2 hod potom nasledovala výdrž na teplote 1 hod. Valcovanie bolo realizované na pilotnej linke Tva na hrúbku 6,00 mm. Pri valcovaní boli použité 4 prechody (úbery) so vstupnou teplotou do posledného 4. úberu na úrovni 900 °C a po poslednom úbere nasledovalo rýchle ochladenie vzorky vodou na (zvinovaciú) teploty 700 °C, 635 °C, 565 °C a 500 °C a to lamilárnym vodným ochladzovaním zhora a zdola s následnou izotermickou výdržou v peci na cieovej teplote ukončenia ochladzovania po as 1 hodiny. Izotermická výdrž v peci bola aplikovaná za účelom simulácie termálne aktivovaných procesov v štruktúre zvitku po jeho navinutí.

Textúrna analýza röntgenovým žiarením sa uskutočnila na difraktometri BRUKER D8 Advance v geometrii Bragg - Brentano (konfigurácia Theta - 2Theta) s Co K žiarením ($\lambda = 1,7889$ nm) a detektorom Lynx Eye pri napätí 40 KV a prúde 40 mA. Získané údaje boli vyhodnocované pomocou softvéru DIFRAC plus EVA.

Výsledky merania textúrnej analýzy sú prezentované jednak klasickými pólovými obrázkami, ODF reznými cez Eulerov priestor a vybranými textúrnymi vláknami. Pre hlboko ažné materiály je najvhodnejšie – vlákno definované ako $\langle 111 \rangle$ // ND, ktoré vyjadruje zastúpenie rovín $\{111\}$ v rovine plechu a – vlákno definované ako $\langle 100 \rangle$ // ND, ktoré vyjadruje zastúpenie nevhodnej textúrnej zložky $\{100\}$ v rovine plechu.

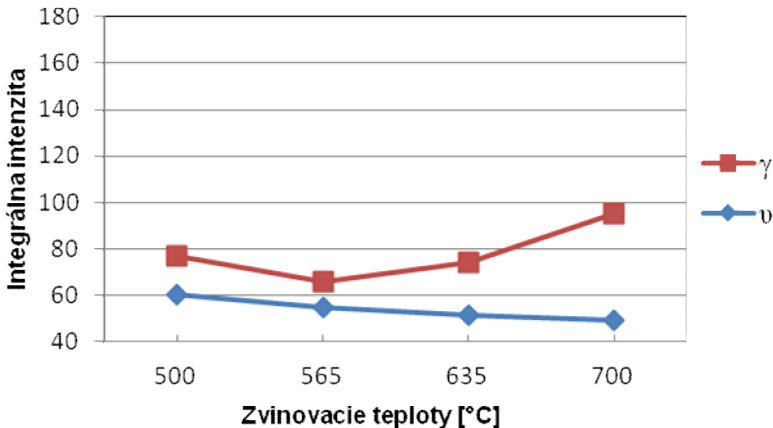
VÝSLEDKY EXPERIMENTOV A ICH ROZBOR

Obr. 1 ukazuje typický priebeh – vlákna vo vzorke so zvinovacou teplotou $T_{zv} = 565$ °C. Je vidieť, že hladina intenzít v teplom páse je v súlade s literatúrou nízka. V textúre je najviac zastúpená orientácia $\{111\} \langle 112 \rangle$. Integrovaním plochy pod krivkou – vlákna sme obdržali integrálne intenzity jednotlivých vzoriek a vyniesli do vzáhu so zvinovacími teplotami.



Obr.1 Priebeh – vlákna vzorky s $T_{zv} = 565\text{ }^{\circ}\text{C}$

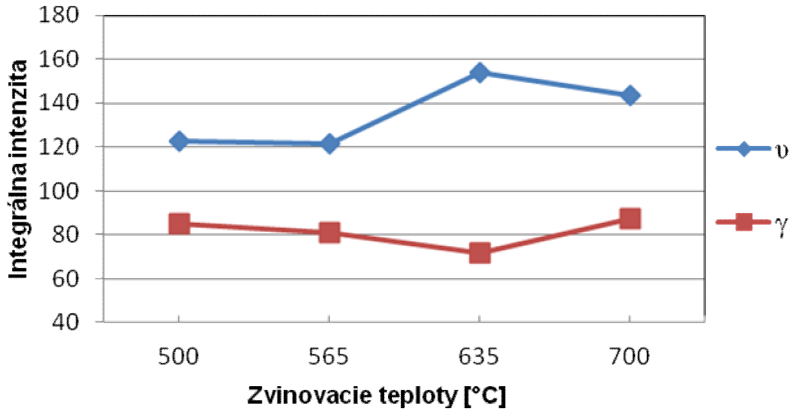
Podobne boli vypoítané aj integrálne intenzity orientácií {100} pod – vláknom. Na obr.2 je znázornená závislosť integrálnej intenzity {111} a tiež {100} od zvinovacej teploty. Pri zvinovacej teplote $565\text{ }^{\circ}\text{C}$ zaznamenávame najnižšiu podiel orientácie {111} v teplom pásu. Nad touto teplotou sa – vlákno zvýrazňuje a keďže – vlákno zvyšovaním zvinovacej teploty neustále klesá, potom optimálnou zvinovacou teplotou sa javia teploty nad $560\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Obr. 2 Závislosť integrálnych intenzít orientácií {111} a {100} od zvinovacej teploty

V kontexte tvorby finálnej textúry je dôležitý vzťah medzi textúrou teplého pásu a deformačnou textúrou po valcovaní za studena. V našom experimente sú teplé pásy charakterizované zvinovacou teplotou. Na obr. 3 je závislosť hlavných textúrnych komponent {111} a {100}, vyjadrených integrálnou intenzitou, od zvinovacej

teploty po 75% deformácii za studena. Z obrázku vyplýva, že nárast optimálnej textúrnej komponenty a pokles negatívnej sa po 75% deformácii za studena za iná nad zvinovacou teplotou 635 °C. Toto možno považovať za pozitívny výsledok, pretože je v súlade s výsledkami práce [4].



Obr.3 Priebeh integrálnych intenzít gamma - {111} a α - {100} vlákna po valcovaní za studena

ZÁVERY

Experimentálny program okrem iného je zameraný na štúdium tvorby textúry refoforizovaných IF ocelí. Sú zohľadnené najdôležitejšie technologické parametre výroby po núc tvárnením za tepla, za studena a tiež rekryštalizácie žihania. Základné výsledky možno zhrnúť do nasledovných bodov:

1. Textúra teplého pásu má nízku intenzitu pod hodnotami 1. Zvinovacia teplota má mierny vplyv na kvalitu textúry. Optimalizácia t.j. zvýšenie intenzity α - vlákna a zníženie intenzity γ - vlákna nastáva pri teplotách vyšších ako 565 °C.
2. Dedičný vplyv textúry teplého pásu sa prenáša do deformovanej textúry po valcovaní za tepla. Optimálny pomer spomínaných textúrnych komponent sa dosahuje nad zvinovacou teplotou 635 °C.

LITERATÚRA

- [1] Š. NIŽNÍK: Mechanism of oriented nucleation in IF steels, Acta Metallurgia Slovaca, Vol.10, 2004, p. 706
- [2] W. Bleck et. al.: Material Technology, Steel Research, Vol. 12, 1991, p. 62
- [3] M.R.Barnett, L. Kestens: ISIJ International, Vol. 39, 1999, p. 923
- [4] T. Kvackaj et. al.: Influence of hot processing conditions on properties of IF steel, Proceeding of COMAT 2012, Plzeň, Czech Republic
- [5] Y. Liu et. al.: Journal Of Material Processing Technology, Vol. 140, 2003, p. 509
- [6] W.B. Hutchinson, K. Ushioda: Scandinavian Journal Of Metal, Vol. 13, 1984, p. 269

MIKROŠTRUKTÚRA A MECHANICKÉ VLASTNOSTI ZRNITÉHO KOMPOZITU 6061/SiC

THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF PARTICLE COMPOSITE 6061/SiC

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

ABSTRACT

The main aim of this paper is to study of microstructure and mechanical properties of composite material with EN AW 6061 aluminium alloy matrix reinforced with SiC particles after hot extrusion. The distribution and percentage per unit are of SiC particles was investigated a mechanical properties were evaluated. The distribution of SiC particles was homogenous. The average size of particles was 6,98 μm and volume fraction of particles in percent was 22 %. The strength of composite material was higher than strength of EN AW 6061 aluminium alloy without any aging treatment, but the ductility was worse. It is due to strengthening effect of hard SiC particles in aluminium matrix.

ÚVOD

Zrnité kompozity s matricou na báze hliníka spevnené asticami SiC sa využívajú predovšetkým v konštrukčných aplikáciách v automobilovom a leteckom priemysle. Kombináciou nízkej hustoty a dobrých mechanických vlastností, ako sú modul pružnosti v ahu, pevnosť v ahu, húževnatosť sú hliníkové zliatiny vhodným materiálom tvoriacim matricu kompozitov. Z množstva spevňujúcich fáz kompozitov, sú najastejšie používanými karbidy kremíka z dôvodu vysokého modulu pružnosti a pevnosti v ahu, výbornej tepelnej odolnosti, dobrej kompatibilita s hliníkovou matricou a nízkej ceny. Najvhodnejším spôsobom výroby kompozitov s matricou na báze hliníka spevnených asticami SiC je proces práškovej metalurgie, nakoľko si vyžaduje relatívne nízke teploty výroby a zabezpečí homogénnu distribúciu astíc v matrici [1,2].

MATERIÁL A METODIKA EXPERIMENTOV

Experimentálnym materiálom bol kompozit s matricou na báze zliatiny EN AW 6061 spevnený asticami SiC. Normované chemické zloženie hliníkovej matrice pod a normy EN 573-3 je uvedené v tab. 1. Zrnitý kompozitný materiál bol vyrobený prostredníctvom práškovej metalurgie a následného prietlania lisovania za tepla prietlania lisovaním nebolo uskutočnené dodatočné tepelné spracovanie (stav T0).

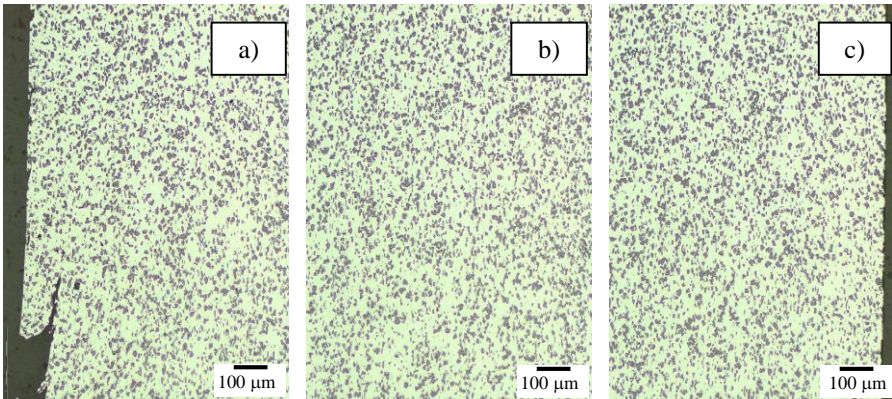
Tab. 1 Normované chemické zloženie zliatiny EN AW 6061 [hm. %][3]

Mg	Si	Cu	Mn	Cr	Zn	Fe	Ti	Al
0,8-1,2	0,4-0,8	0,15-0,4	max. 0,15	0,04-0,35	max. 0,25	max. 0,7	max. 0,15	bal.

Mikroskopické analýzy distribúcie a ve kosti astíc SiC v matrici v blízkosti vnútorného a vonkajšieho okraja steny profilu a v strede hrúbky steny profilu predmetného kompozitného materiálu boli dokumentované svetelným mikroskopom na metalografických výbrusoch v leštenom stave v kolmom reze profilom vedenom v smere rovnobežnom so smerom lisovania (pozd žny rez) a v kolmom smere na smer lisovania (prie ny rez). Mechanické vlastnosti predmetného kompozitného materiálu boli stanovené skúškou ahom na krátkej vzorke plochého tvaru ($l_0 = 60$ mm, $a_0 \times b_0 = 1,7 \times 12$ mm). Hodnotenými charakteristikami boli technická medza klzu ($R_{p0,2}$), medza pevnosti (R_m), ažnos (A) a kontrakcia (Z).

VÝSLEDKY EXPERIMENTOV A ICH ROZBOR

Z mikroskopickej analýzy (obr. 1) je zrejmé, že pri lisovaní kompozitu došlo k vzniku povrchových trhlin. Trhliny boli orientované kolmo na smer lisovania a širili sa z vnútorného povrchu steny profilu do podpovrchových oblastí profilu. V štruktúre sa vyskytovali zhluky astíc SiC a mikrotrhliny v blízkosti týchto zhlukov. Charakteristická mikroštruktúra v rôznych oblastiach hrúbky steny profilu kompozitného materiálu v reze profilom vedenom v smere lisovania je dokumentovaná na obr. 1. Hodnoty plošného podielu a priemernej ve kosti astíc SiC v štruktúre v pozd žnom a prie nom reze sú uvedené v tab. 2. Nárast plošného podielu astíc SiC smerom zo stredovej oblasti steny profilu k okrajom steny profilu dosahuje ~ 1,8 %. Priemerná ve kos astíc SiC je v pozd žnom reze profilom vä šia približne o 1 μ m v porovnaní s prie nym rezom profilom. Pravdepodobne to súvisí s usmernením toku materiálu a astíc SiC v smere prietla ného lisovania.



Obr. 1 Mikroštruktúra v rôznych oblastiach hrúbky steny profilu v reze profilom vedenom v smere lisovania a) vnútorný povrch steny, b) stred hrúbky steny, c) vonkajší povrch steny

Skúška jednoosovým ahom preukázala, že zrnitý kompozitný materiál s matricou na báze zliatiny EN AW 6061 spevnený asticami SiC dosahoval vyššie pevnostné vlastnosti v porovnaní so samotnou matricou hliníkovej zliatiny v stave T0. Naopak, charakteristiky plasticity boli nižšie. Tieto rozdiely sú spôsobené pridaním astíc SiC do hliníkovej matrici, ktoré sú tvrdé a krehké. Vä šie astice zabezpečujú spev ujúci a vytvrdzujúci efekt tesným zovretím v matrici a iasto ným prenosom za ažujúceho napätia z matrice na astice [4]. Hodnoty mechanických vlastností sú

uvedené v tab. 3 a sú porovnané s normovanými hodnotami hliníkovej zliatiny EN AW 6061 v stave T0 pod a normy EN 755-2.

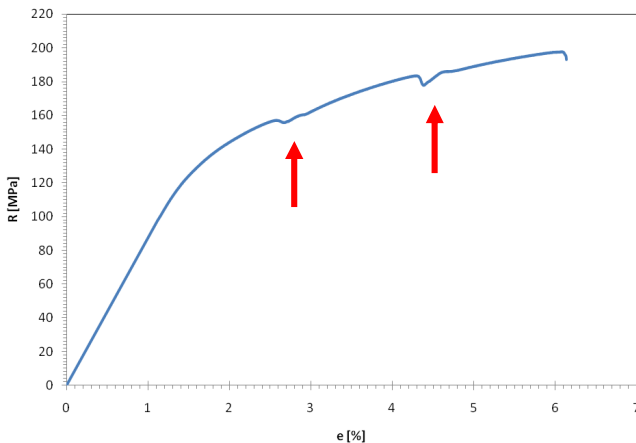
Tab. 2 Hodnoty plošného podielu a priemernej ve kosti astíc SiC

Rez	Oblas	Plošný podiel astíc SiC [%]	Priemerná ve kos astíc SiC [μm]
pozd žny	vnútorný povrch	22,8	7,5
	stred	21,4	7,4
	vonkajší povrch	22,4	7,4
prie ny	vnútorný povrch	21,7	6,7
	stred	19,9	6,5
	vonkajší povrch	23,0	6,7

Tab. 3 Základné mechanické vlastnosti kompozitu 6061/SiC a hliníkovej zliatiny EN AW 6061 [5]

Materiál	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A [%]	Z [%]
6061/SiC	136	198	3,9	4,5
EN AW 6061	max. 110	max. 152	min. 16	-

Pridanie astíc SiC do hliníkovej matrice typu EN AW 6061 výrazne zvýšilo oteruvzdornos kompozitného materiálu, ktorá sa prejavila aj po as statickej skúšky ahom. Po as skúšky došlo k prešmyknutiu vzorky predmetného kompozitu v e ustiach trhacieho stroja, ktoré sa prejavilo poklesom napätia na zázname zo statickej skúšky ahom (ozn. „šípka“), ako to dokumentuje obr. 2.



Obr.2 Krivka napätie – deformácia kompozitného materiálu 6061/SiC

ZÁVER

Z výsledkov mikroskopických analýz distribúcie častíc SiC v matrici prietla ne lisovaného profilu kompozitného materiálu vyplýva, že po hrúbke steny profilu v rezoch vedených v smere lisovania a kolmo na smer lisovania bola distribúcia častíc pomerne homogénna. V matrici sa tvorili zhluky častíc SiC najmä v blízkosti vnútorného povrchu. V niektorých zhlukoch boli pozorované mikrotrhliny. Priemerná veľkosť častíc bola v pozdĺžnom reze $7,5 \mu\text{m}$ a v priečnom smere $6,6 \mu\text{m}$. Priemerná hodnota plošného podielu častíc SiC v matrici profilu dosahovala hodnotu 22 %, v blízkosti povrchov stien profilu boli hodnoty mierne vyššie.

Pevnostné charakteristiky kompozitného materiálu boli v porovnaní s normovanými hodnotami hliníkovej zliatiny EN AW 6061 v tepelne nespracovanom stave (T0), ktorá tvorila matricu kompozitného materiálu, väčšie. Naopak, plastické vlastnosti dosahovali nižšie hodnoty. Tieto hodnoty mechanických vlastností sú výsledkom spevu ujúceho a zároveň skrehujúceho úniku častíc SiC.

POUŽITÁ LITERATÚRA

- [1] O. El-Kady, A. Fathy: Materials and Design, Vol. 54, 2014, p. 348-353
- [2] C.R. Srinivasa, G.S. Upadhyaya: Materials and Design, Vol. 16, 1995, No. 6, p. 359-366
- [3] EN 573-3: 2009: Aluminium and Aluminium Alloys. Chemical Composition and Form of Wrought Products. Chemical Composition and Form of Products
- [4] R. Dobáková: Aplikácia kompozitov s kovovou matricou, In: Strojárstvo / Strojnírenství, Žilina, Media/ST,s.r.o., Vol. 4, 2013, p. 94-95
- [5] EN 755-2: 2008: Aluminium and Aluminium Alloys- Extruded Rod/Bar, Tube and Profiles- Part 2: Mechanical Properties

VPLYV INTENZÍVNEJ PLASTICKEJ DEFORMÁCIE NA VLASTNOSTI ZLIATINY EN AW 6012

THE INFLUENCE OF INTENSIVE PLASTIC DEFORMATION ON PROPERTIES OF EN AW 6012 ALLOY

Petra Lacková, Marián Buršák

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

ABSTRACT

The aim of this paper was to assess the influence of intensive plastic deformation on microstructure and properties of the aluminium alloy EN AW 6012 (AlMgSiPb) in two states. The initial state with heat treatment T3 and the state after intensive plastic deformation by technology ECAP (Equal Channel Angular Pressing). Mechanical properties and hardness increased due to intensive plastic deformation (yield strength by 15 %, tensile strength by 6 % and hardness by 23 %).

ÚVOD

Hliníkové zliatiny radu 6XXX majú široké využitie v automobilovom, leteckom a lodnom priemysle. Zliatina EN AW 6012 má dobré pevnostné vlastnosti, tvrdosť, odolnosť voči korózii a obrobitelnosť, ktorú zvyšuje olovo [1]. Zlepšenie týchto vlastností je možné dosiahnuť zvolením vhodného tepelného spracovania v kombinácii s intenzívnou plastickou deformáciou technológiou ECAP a precipitačného spevnenia po zastarnutí. V technológii ECAP ide o pretlačenie materiálu bez zmeny prierezu cez zápusťku zloženú z dvoch kanálov, ktoré zvierajú uhly ϕ (kontakt medzi kanálmi zápusťky) a Ψ (vonkajší roh kanálov). Výsledkom je jemnozrnná štruktúra s veľkosťou zrna pod 10 μm [2-5].

MATERIÁL A METODIKA EXPERIMENTOV

Ako experimentálny materiál bola použitá hliníková zliatina EN AW 6012 v tvare obrábaných kruhových tyčí s tepelným spracovaním T3 (rozpušťačie žiarenie, tvárnenie za studena a prirodzené starnutie), čo predstavuje východzí stav. Následne pred aplikáciou intenzívnej plastickej deformácie, bola táto zliatina tepelne spracovaná rozpušťačím žiarením pri 550 °C / 1,5 h a kalená vo vode. Intenzívna plastická deformácia bola realizovaná pretlačením zliatiny cez ECAP zápusťku pri izbovej teplote so 4 prechodmi. Po aplikácii techniky ECAP prebiehalo umele starnutie pri 100 °C / 30 h. Chemické zloženie danej zliatiny je uvedené v Tab. 1.

Tab. 10 Chemické zloženie zliatiny v hm. %

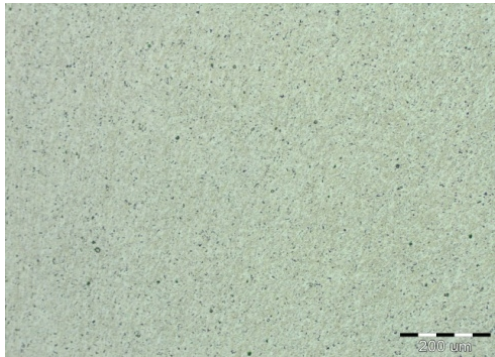
Si	Fe	Mn	Mg	Cr	Bi	Pb	Al
1,03	0,37	0,53	0,83	0,20	0,51	0,83	zvyšok

Metalografické výbrusy pripravené štandardným metalografickým postupom (brúsenie, leštenie na diamantovej paste, leštenie na OPS suspenzii, leptanie) boli

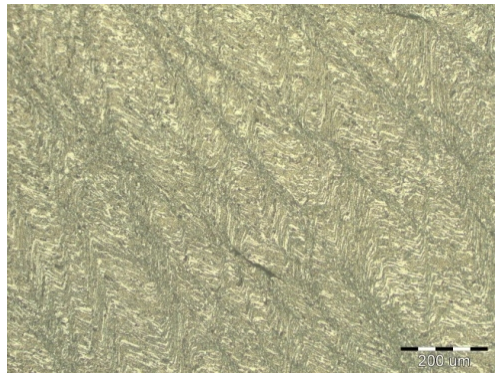
zdokumentované svetelným mikroskopom OLYMPUS VANOX. Kvantitatívnu analýzou boli vyhodnotené astice nachádzajúce sa v štruktúre zliatiny. Mechanické vlastnosti zliatiny boli hodnotené na vzorkách s priemerom 6 mm jednoosím ahom pri teplote okolia na trhacom stroji ZWICK 1387. Z nameraných hodnôt bola zostrojená krivka v závislosti napätie – deformácia (Obr. 3). Skúšky tvrdosti podľa Vickersa boli hodnotené v priemeru rezu pri zaťažení 10 N. Vzhľadom na lomové plochy po ahoj skúške zliatiny vo východnom stave ako aj v stave po ECAPe boli zdokumentované rastrovacím elektrónovým mikroskopom Jeol JSM-7000F.

VÝSLEDKY EXPERIMENTOV A ICH ROZBOR

Mikroštruktúry v priemeru rezu vo východnom stave ako aj v stave po ECAPe sú zdokumentované na Obr. 1 a Obr. 2.



Obr. 1 Mikroštruktúra zliatiny vo východnom stave



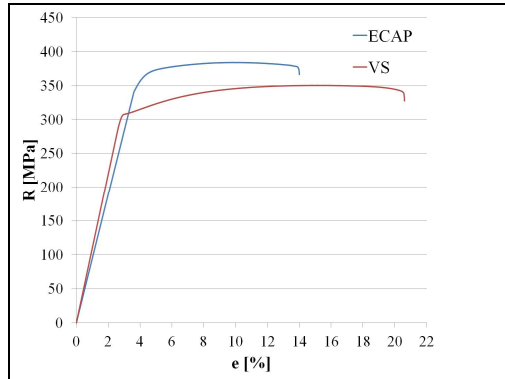
Obr. 2 Mikroštruktúra zliatiny v stave po ECAPe

Na mikroštruktúre zliatiny po intenzívnej plastickej deformácii sú viditeľné deformované pásy, ktoré poukazujú na nerovnomernú deformáciu po priereze vzorky. Vznikli po štyroch prechodoch spôsobom B_C (90° rotáciou po každom ECAP prechode v jednom smere). EDX analýza preukázala v oboch stavoch prítomnosť astíc na báze: $AlSiCrMnFe$, $AlMgSiPb$ a $AlPb$.

Jednotlivé priemerné hodnoty mechanických vlastností a tvrdosti sú uvedené v Tab. 2.

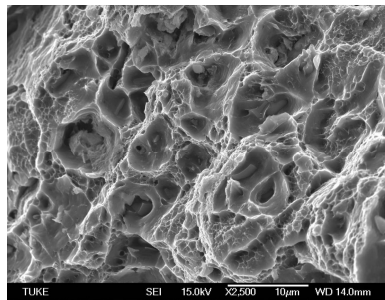
Tab. 2 Mechanické vlastnosti zliatiny

Stav	$R_{p0,2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A_5 [%]	Z [%]	E [GPa]	HV10
východzí	309	350	17	23	75	102
ECAPovaný	355	372	10	8	70	126

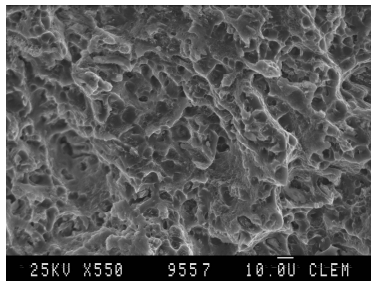


Obr. 3 Krivky napätie – deformácia zliatiny EN AW 6012

Skúška jednoosým ťahom preukázala, že zliatina v stave po intenzívnej plastickej deformácii vykazuje zvýšenie medze klzu o 15 % a pevnosti v ťahu o 6 %. Na druhej strane, došlo k zníženiu ťažnosti o 28 % a kontrakcie o 65 %. Po intenzívnej plastickej deformácii došlo k poklesu modulu pružnosti o 7 %. Hodnoty tvrdosti po intenzívnej plastickej deformácii sa zvýšili o 23 % v porovnaní s východzími stavom. Lomové povrchy vzoriek po ťahovej skúške vo východzom stave a v stave po ECAPe sú zdokumentované na Obr. 4 a Obr. 5.



Obr. 4 Morfológia lomového povrchu vzorky vo východzom stave



Obr. 5 Morfológia lomového povrchu vzorky po ECAPe

Povrchy sú charakteristické stupovitým vzhľadom s riadkovitým usmernením porušenia. Morfológia je tvorená povrchom rozštiepených interkryštalických astíc na báze AlMgSi, AlMgSiMn a jamiek transkryštalického tvárneho porušenia. Na lomových plochách boli viditeľné po etnách trhliny, ktoré boli príčinou porušenia materiálu.

Záver:

Na základe výsledkov získaných experimentálnym postupom je možné konštatovať nasledujúce závery:

- Aplikácia intenzívnej plastickej deformácie poukazuje na zmenu mikroštruktúry zliatiny s viditeľnými deformáciami pásami.
- Vplyvom intenzívnej plastickej deformácie došlo k zvýšeniu pevnostných charakteristík (medza klzu o 15 % a pevnosť v ťahu o 6 %). Plasticke vlastnosti naopak klesli (ažnosť o 28 %, kontrakcia o 65 %). Modul pružnosti klesol o 7 % v porovnaní s východným stavom.
- Tvrdosť pri zaťažení HV10 vzrástla o 23 % v zliatine po intenzívnej plastickej deformácii.
- Fraktografická analýza lomových plôch preukázala stupovitý vzhľad povrchu s jamkovou morfológiou a transkryštalickým tvárnym porušením.

LITERATÚRA

- [1] G. Timelli, F. Bonollo: Materials Science and Technology, Vol. 27, 2011, No. 1, p. 291-299
- [2] M. Fujda, T. Kvačák: Journal of Metals, Material and Minerals, Vol. 17, 2007, No. 2, p. 23-27
- [3] T. Kvačák, M. Fujda, O. Milkovič, M. Vojtko: Materials Engineering, Vol. 15, 2008, No. 3, p. 14-21
- [4] R. Z. Valiev et al.: Nanostructured Materials, Vol. 58, 2006, No.4, p. 33-39
- [5] S. C. Yoon et al.: Journal of Materials Processing Technology, Vol. 187-188, 2007, p. 46-50

PRÍRASTKY DEFORMÁCIÍ OCELE DP 600 V STATICKÝCH A DYNAMICKÝCH PODMIENKACH

STEEL DP 600 INCREMENT DEFORMATION UNDER STATIC AND DYNAMIC CONDITIONS

Miroslav Német, Mária Mihaliková

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

ABSTRACT

The automotive industry is constantly evolving and thus it is necessary to build research, development and innovation capacity. Strength of a sheet steel product is dependent on the speed at which it is deformed. The mechanical behavior of materials under dynamic or impact loading is different from that under static loading. On the basis of experimental and numerical calculations, the strain – rate range between 10^{-3} and 10^3 s^{-1} is considered to be the most relevant to vehicle crash events. DP 600 – steel was used for comparison of static and dynamic properties.

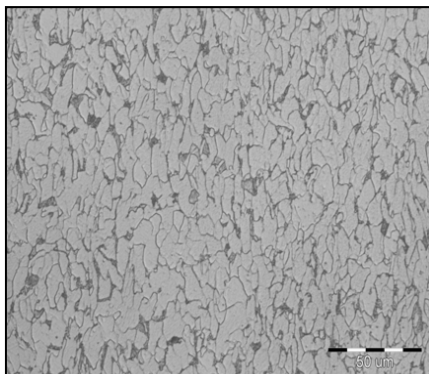
ÚVOD

Automobilový priemysel sa neustále rozvíja a preto je potrebné budovanie výskumných, vývojových a inovačných kapacít, ktoré napomáhajú rýchlejšiemu vývoju výrobkov a znižovaniu nákladov. Testovanie a skúšanie výrobkov je štandardnou časťou procesu inovácií a samotnej výroby [1]. Jedným z faktorov, ktorý je v poslednej dobe intenzívne sledovaný je vplyv rýchlosti zaťaženia, resp. deformácie, na mechanické správanie sa konštrukčných materiálov. Z praxe je známe, že materiál a súčasti strojov sa správajú rozdielne pri pomalom a pri rýchlom namáhaní. Rýchlosť deformácie je výrazným vonkajším faktorom a intenzita jeho vplyvu na materiál v procese tvárnenia je funkciou vnútornej stavby. So zvyšovaním rýchlosti deformácie stúpa odpor materiálu proti deformácii, ale zvyšuje sa aj náchylnosť ku krehkému porušeniu. V dôsledku zvyšovania rýchlosti deformácie sa mení tvar mikroštruktúry a subštruktúry deformovaného materiálu [2]. Z konštrukčného hľadiska a exploatácie finálneho výrobku – automobilu, je snaha zvýšiť jeho pevnosť a dynamickú únosnosť. Pri aplikácii plechov sa musí zvýšiť odolnosť voči vtláčeniu, borteniu výliskov a kladú sa požiadavky na vysokú absorpciu energie pri havárii vozidla [3].

DP OCE

Charakteristickým rysom dvojfázových ocelí je štruktúra, ktorá pozostáva z 70 až 90% feritu a 10 až 30% martenzitu. Dvojfázové ocele sa vyrábajú riadeným ochladzovaním z austenitickej fázy alebo z dvojfázovej feritickej a austenitickej fázy, kde sa s austenitom mení na ferit a pri rýchlom ochladení sa zvyškový austenit mení na martenzit. Mikroštruktúra experimentálnej ocele DP 600 je na obr. 1. DP ocele sú

široko využívané v rôznych astiach karosérie ako napríklad disky kolies alebo výstupy automobilu obr. 2 [4].



Obr.1 Mikroštruktúra DP ocele



Obr.2 B- st pik automobilu

EXPERIMENTÁLNA AS

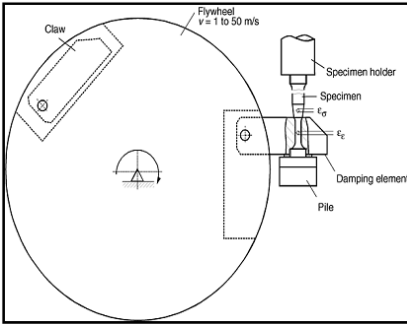
Statická skúška sa realizovala pod a normy STN EN ISO 6892-1. Na realizáciu dynamických skúšok pod a normy SN EN ISO 26203-1 bolo použité rázové kladi- vom RSO obr. 3. Pre statickú skúšku v ahu a dynamické skúšky, bola použitá DP 600 oce hrúbky 1,9 mm. Chemické zloženie ocele DP 600 je v tab. 1. Statické skúšky sa realizovali pri troch rýchlostiach deformácie $8,33 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $8,33 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a $3,33 \cdot 10^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Dynamické skúšky sme realizovali pri štyroch rýchlostiach deformácie $600 \cdot \text{s}^{-1}$, $1200 \cdot \text{s}^{-1}$, $2000 \cdot \text{s}^{-1}$ a 3000 s^{-1} . Príklad experimentálnej výslednej krivky v dynamických podmienkach za ažovania je na obr. 4. Plnou iarou v grafe je zná- zornená krivka získaná priamo z meracieho zariadenia a iarkovanou iarou krivka po polynomickej korelácii. Namerané hodnoty po skúškach sú v tab.2.

Tab. 1 Chemické zloženie DP 600 ocele v hm. [%]

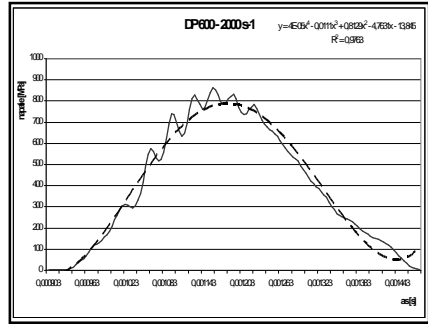
prvok	C	S	N	Mn	P	Si	Al	V
hm. [%]	0,072	0,006	0,005	1,18	0,017	0,01	0,057	0,003

Tab. 2 Medza pevnosti ocele DP 600 v statických a dynamických podmienkach

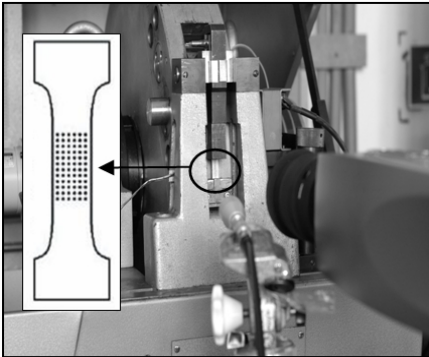
Materiál	oce DP 600						
rýchlos- deformácie [s ⁻¹]	$8,33 \cdot 10^{-4}$	$8,33 \cdot 10^{-3}$	$3,33 \cdot 10^{-1}$	600	1200	2000	3000
R _m [MPa]	561	574	576	598	701	785	850



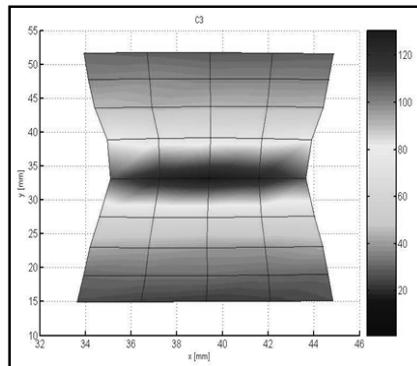
Obr.3 Rota né kladivo

Obr.4 Krivka za ažovania ocele DP 600 (2000 s⁻¹)

V priebehu statických a dynamických skúšok bol bezkontaktnou metódou sledovaný prírastok deformácie γ . Skúšky sú založené na snímaní obrazu výrobkov pomocou kamery a jeho vyhodnotenie pomocou výpočtovej techniky. V pracovnej oblasti vzorky sú vhodne nanesené kontrastné značky (čierne body na svetlom povrchu vzorky vytvárajú požadovaný kontrast, alebo opačne). Pri zaťažovaní vzorky sa mení poloha bodov a vzdialenosti medzi nimi – toto vyhodnocuje softvér [5]. V dynamických podmienkach boli deformácie snímané vysokorýchlostnou kamerou OLYMPUS i-SPEED 3 obr. 5. Deformačné mapy obr. 6 boli vytvorené pomocou programu MATLAB s nadstavbou VDTK. Namerané hodnoty prírastkov pozdžnej deformácie γ [%] sú v tab. 3.



Obr. 5 Princíp snímania skúšky



Obr.6 Deformačná mapa programu MATLAB

Tab. 3 Hodnoty prírastkov pozdžnej deformácie v_y

materiál	oce DP 600				
rýchlos deformácie [s^{-1}]	$8,33 \cdot 10^{-4}$	600	1200	2400	3400
prírastok deformácie v smere v_y [%]	70	64	62	72	105

ZÁVER

Rýchlos deformácie je významný externý faktor ktorý výrazne ovplyvňuje správanie sa materiálov, deformáciu a ich výsledné vlastnosti. Dislokácie v procese plastickej deformácie ťažšie vznikajú, lebo sa s ťažuje ich pohyb. Pre porovnanie statických a dynamických vlastností bola použitá oce DP 600. Zvyšovaním prírastku deformácie v_y v dynamických podmienkach za ťažovania dochádza k väšiemu deformačnému spevneniu čo sa odrazilo na zvýšení pevnostných vlastností materiálu. Zo zvyšujúcou sa rýchlosťou deformácie DP 600 ocele stúpla medza pevnosti z 561 MPa ($8,33 \cdot 10^{-3} s^{-1}$) na 850 MPa ($3000 s^{-1}$) čo je zvýšenie o 34 %.

Táto práca vznikla pri riešení projektu VEGA 1/0549/14.

LITERATÚRA

- [1] P.K.C. Wood, C.A. Schley, M. Buckley, J. SMITH: An improved test procedure for measurement of dynamic tensile mechanical properties of automotive sheet steels. In SAE Technical Paper, 2007, p. 127-135
- [2] J.W. Martin : The mechanical properties of materials, Amsterdam, 2007, p.809
- [3] J. Tkáč, E. Spišák : Trendy vo vývoji automobilov Vol. 21., 2011, p. 253-256
- [4] R. Velmurugan, R. Muralikannan, S.K. Malhotra, V. Sudharsan : Energy absorption characteristics of dual phase steel tubes under static and dynamic loading, 2011, p. 387 – 401
- [5] M. Mihaliková : Lokalizácia deformácií v tenkých oceových plechoch používaných v automobilovom priemysle pomocou videoextenzometrie, Vol.10, 2006 ,p. 66 -67

ANALÝZA VPLYVU HRÚBKY NA MAGNETICKÉ STRATY C-Si OCELÍ

ANALYSIS OF INFLUENCE THICKNESS ON MAGNETIC LOSS C-Si STEEL

Peter BELLA, Miloslav LUPTÁK

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

ABSTRACT

Thickenss is one of the most important factor affecting magnetic losses in dynamo sheet. Values of magnetic losses can mathematically expressed throught approximation functions for different material thickness.

ÚVOD

Dynamo ocele patria do skupiny elektrotechnických zrnovo neorientovaných ocelí. Nachádzajú využitie v elektrotechnike, osvetovacích zariadeniach, používajú sa pri výrobe priemyselných agregátov pracujúcich nepretržite, ale aj pri výrobe rôznych malých strojov (napr. elektricky poháňaných strojov pre domácnosť, generátorov, štartérov motorových vozidiel, relé, magnetických zosilovačov, urýchľovačov astatic v jadrovej technike a pod. [1-3]. Na rozdiel od transformátorových ocelí sa vyznačujú približne rovnakými magnetickými vlastnosťami vo všetkých smeroch roviny plechu. Z tohto dôvodu je optimálne ak smerová izotropia magnetických vlastností v neorientovaných elektrotechnických je zabezpečená kubickou textúrou {100} <0vw> [4,5]. Tento ideálny stav však zatiaľ nie je možné v praxi dosiahnuť. Požiadavky zo strany národných odberateľov sú kladené hlavne na magnetické vlastnosti. Finálny výrobok by mal vykazovať vysokú indukciu, nízku koerčitivnú silu a nízke wattové straty [6]. Magnetické vlastnosti zrnovo neorientovaných elektrotechnických ocelí závisia od mnohých faktorov súvisiacich s metalurgickou technológiou, ako je chemické zloženie, mikroštruktúra ocele, ale významne sú ovplyvnené pomocou termoplastických režimov spracovania [7] súvisiacich s hrúbkou plechu, hustotou, typom a distribúciou porúch, stavom povrchu plechu, stupňom orientácie jednotlivých zŕn, heterogenitou rozmerosti zŕn a pod. [8].

Magnetické vlastnosti dynamo plechov najvýstižnejšie vyjadruje hysterézná slučka. Hysterézná slučka popisuje opakovanú magnetizáciu a demagnetizáciu materiálu. Pri odstránení vonkajšieho magnetického poľa, materiál ostáva iasto nezmagnetizovaný. Tento jav sa nazýva zbytková, resp. remanentná indukcia B_r . Materiál sa dá odmagnetovať privedením určitého opačného magnetického poľa, ktoré je popísané pomocou koerčitívnej intenzity H_c . Remanencia je schopnosť uchovávať magnetické pole, koerčivita je schopnosť odolávať demagnetizácii. Veľkosť hysteréžnej slučky určuje veľkosť celkových strát v materiáli. Celkové straty energie po premagnetizácii plechu sú dané súčtom hysteréžnych $P_{(hyst)}$, vírivých

$P_{(class)}$ a zvytkových vírivých zložiek $P_{(exc)}$. Hysterézna zložka súvisí s procesom striedavej magnetizácie a jej veľkosť pre jeden magnetizačný cyklus odpovedá ploche hysteréznej slučky. Vírivá zložka merných strát je spôsobená vírivými prúdmi v plechu v dôsledku striedavej magnetizácie. Celkové straty v jadre $P_{(total)}$ je možné určiť nasledujúcim vzťahom [9]:

$$P_{(total)} = P_{(hyst)} + P_{(class)} + P_{(exc)} \quad (1)$$

Vzťah sa môže alej vyjadriť:

$$P_{(total)} = C_0 B_m^\alpha f + \frac{\pi^2 d^2 B_m^2}{6 \rho \gamma} f^2 + C_1 B_m^{3/2} f^{3/2} \quad (2)$$

Kde:

C_0 - koeficient hysteréznych strát [$A^2 \cdot m^2 / (V \cdot s)^{-1} \cdot kg$]

C_1 - prídavkové vírivé prúdy [$A \cdot m^3 / kg \cdot V^{1/2}$]

- koeficient orientácie z n [-]

- rezistivita [Ω / m]

B_m - maximálna amplitúda intenzity [T]

f - frekvencia [Hz]

- hustota materiálu [kg/m^3]

d - hrúbka [m]

EXPERIMENTÁLNY MATERIÁL A POUŽITÉ METODIKY

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

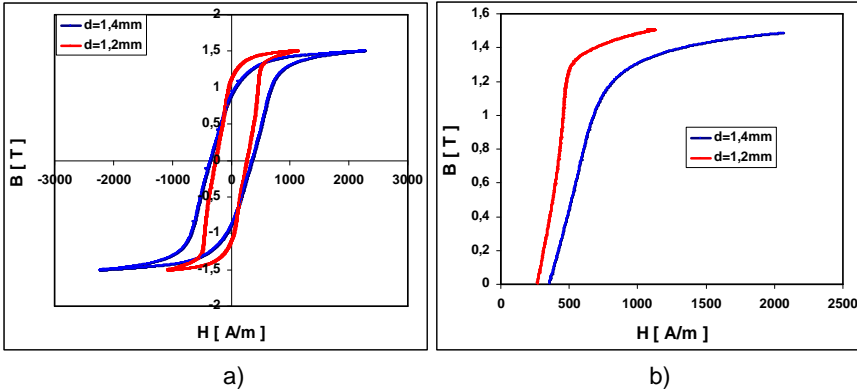
Tab. 1 Chemické zloženie dynamo ocele:

Fe	C	Si	Mn	P+S	Cu	Cr	Al
<96	<0,02	<2,5	0,250	<0,022	0,016	0,006	0,46

Si-C oceľ bola valcovaná za studena, pri rôznych stupňoch deformácie na valcovačej stolici Duo 210. Výsledná hrúbka vzoriek bola v intervale $d[\text{mm}] = \langle 1,2 ; 1,46 \rangle$. Vzorky boli následne žihané v peci pri teplotách $T = 900$ a 1100°C . Na vybraných stavoch boli merané magnetické vlastnosti na prístroji Epstein. Meralo sa pri frekvencii $f = 50$ Hz s maximálnou indukciou $B_{\text{max}} = 1,5$ T.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na Obr. 1a sú znázornené hysterézne slučky vzoriek po valcovaní s rôznym stupňom deformácie ($\epsilon_1 = 9\%$, $\epsilon_2 = 19\%$) a následným žiháním pri $T = 900^\circ\text{C}$ o hrúbkach $d_1 = 1,4$ mm a $d_2 = 1,2$ mm. Z grafických závislostí je zrejmé, že vzorka s menšou hrúbkou vykazuje lepšie magnetické vlastnosti a to z nasledujúcich dôvodov: plocha hysteréznej slučky je menšia, teda vzorka vykazuje nižšie straty pri magnetizáciách striedavým prúdom a teda aj nižšiu koercitívnu silu. Porovnanie sklonu hysteréznych slučiek sa môže predikovať pomocou porovnania permeabilití Obr. 1b, kde je vidieť strmší sklon krivky vzorky a dosiahnutie nižšej hodnoty hysterézie o viac ako dvojnásobok.



Obr. 1 Porovnanie vzoriek s rozdielnou hrúbkou pomocou :a) hysteréznych slu iek b) permeabilit

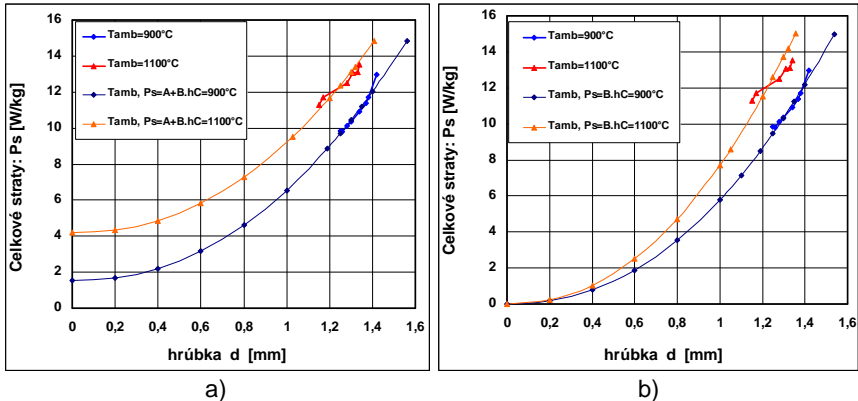
Vzhľadom k tomu, že hysterézne straty závisia o. i. kvadraticky na hrúbke plechu, ktorá sa pohybuje štandardne v hodnotách $d=0,35$ mm, 0,5 mm, 0,65 mm a 1,0 mm, pri om v experimentoch sa dosiahlo vyšších hrúbok, vznikla potreba prepo tu z experimentálnych hrúbok na štandardné. Pre uvedený prepo et bol použitý vz ah (2), v ktorom leny $C_0 B_m^2 f + C_1 B_m^{3/2} f^{3/2}$ je možné považova za konštantné a popísa ich koeficientom A. Keďže vzorky všetkých stavov majú konštantné veli iny, okrem hrúbky, tak výraz $\frac{\pi^2 d^2 B_m^2}{6\rho\gamma} f^2$ nahradíme výrazom $d^2 K$, kde K je

konštanta a hrúbka d je premenná veli ina. Po dosadení získame upravený vz ah: $P_{(total)}=A+ f(d^2)$ (3.)

Aproximáciu nameraných hodnôt pomocou vz ahu (3.), sa dosiahne grafická závislos na Obr. 2a. Ak uvažujeme, že dynamo plech má pri $d=0$ mm celkové magnetické straty $P_{(total)}=0$, potom rov.(3.) nadobudne tvar:

$$P_{(total)}= f(d^2) \quad (4.)$$

pri om grafická interpretácia nameraných hodnôt a aproxima nej rovnice je uvedená na Obr. 2b. Teda, získali sa hodnoty magnetických strát pre hrúbku v intervale d [mm] = <0 ; 1,2>. Z grafických závislostí je vidie , že s klesajúcou hrúbkou sa exponenciálne znižuje hodnota celkových magnetických strát. Nižšie hodnoty hysteréznych strát sa dosiahli u C-Si ocele po žíhaní pri teplote $T= 900^\circ\text{C}$ v porovnaní s C-Si oce ou žíhanou pri teplote $T=1100^\circ\text{C}$.



Obr. 2 Aproximácia vz ahov: a) $P_{(total)} = A+k.d^c$ b) $P_{(total)} = k.d^c$

ZÁVER

Jedným z dôležitých faktorov ovplyv ujúcich magnetické straty u dynamo plechov je hrúbka. Pre materiál s rovnakými charakteristikami rozdielnej hrúbky platia dané vz ahy, ktorými je možné matematicky vyjadri pomocou aproximácie funkcie hodnoty celkových hysteréznych strát a porovna ich s technologickou praxou.

Po akovanie

„Táto publikácia vznikla v aka podpore v rámci opera ného programu Výskum a vývoj pre projekt: Centrum výskumu ú innosti integrácie kombinovaných systémov obnovite ných zdrojov energií, s kódom ITMS: 26220220064, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.“

LITERATÚRA

- [1] T. SHIMAZU, M. SHIOZAKI, K. J. KAWASAKI: J. Magn. Magn. Mater. Vol. 133, 1994, No. 2, p. 147
- [2] J. BIDULSKA, T. KVACKAJ, R. BIDULSKY et al.: Investigation of fracture surface of soft magnetic materials. Acta Phys. Pol. A 118, 2010, no. 5, p. 800-801.
- [3] L. PINOY, K. ELOOT, C. STANDEART, S. JACOBS, J. DILEWIJNS: Journal de Physique (France), Vol. 8, 1998, No. 2, p. 487
- [4] R. Z. VALIEV, I.V. ALEXANDROV, Y.T. ZHU, T.C. LOWE: Paradox of Strength and Ductility Processed Bysevere Plastic Deformation: Journal of Materials Research. vol.17, 2002, No. 2, p. 5-8
- [5] Y.M. WANG, M.W. CHEN, F. ZHOU, E. MA: High tensile ductility in a nanostructured metal. In: Nature. Vol. 419, 2002, p. 912-914
- [6] S. J. KERNION: High Induction, Low Loss FeCo-Based Nanocomposite Alloys With Reduced Metalloid Content. Vol. 47, 2011, No. 10, p. 3452-3455
- [7] T. KVACKAJ ET AL.: Materials Science Forum, Vol. 782, 2014, p. 379-383
- [8] M. MATSUO: ISIJ Internat., Vol. 29, 1989, no. 10, p. 809 – 827
- [9] G. BERTOTTI: General properties of power losses in soft ferromagnetic materials. In: IEEE Trans. Magn., Vol. 24, 1988, no. 2, p. 621 – 630.

IMPLEMENTÁCIA ZÁLIATKOV DO TLAKOVÝCH ODLIATKOV

INSERTS IMPLEMENTATION TO DIE-CASTS

Lukáš DRAGOŠEK, Róbert BIDULSKÝ

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

ABSTRACT

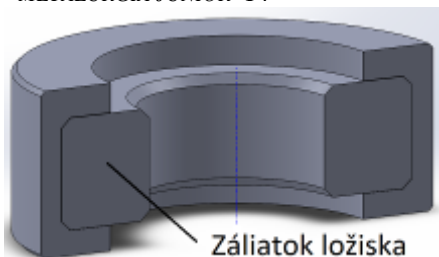
This paper deals with issue of die-casting connected with inserts application and quality evaluation of interface between inserts material and die-cast material. It points also to inserts design concept importance in case of problems with intermittent interface of used materials.

ÚVOD

Liatie pod tlakom je metóda presného liatia, ktorá sa najviac blíži k ideálnej snahe priamej premeny základného materiálu v hotový výrobok [1]. Pri tlakovom liatí je tekutý kov zalisovaný vysokou rýchlosťou do dutiny delenej kovovej formy. Na kvalitu odliatkov plnených pod tlakom vplývajú technologické faktory, medzi ktoré patria: rýchlosť lisovania v priebehu lejacého cyklu, doba plnenia dutiny formy, merný tlak na taveninu, teplota odlievanej zliatiny, teplota plniacej teplota formy. Tieto faktory sa vzájomne ovplyvňujú, čo predstavuje komplex vzájomných väzieb medzi charakterom zliatiny, konštrukciou formy, dobou plnenia a účinnosťou tlakového lejacého stroja, t.j. poznanie zákonitostí celého lejacého procesu od začiatku plnenia dutiny formy až po stuhnutie odliatku vo forme [2,3].

EXPERIMENTÁLNY MATERIÁL A POUŽITÉ METODIKY

Úlohou tejto práce bolo na základe experimentov zvoliť najvýhodnejší materiál, prípadne zmeniť konštrukčné riešenie ložiska zaliateho metódou tlakového liatia do odliatku a tak dosiahnuť o najdlhšiu životnosť a funkčnosť klzného ložiska. Pri tomto experimente boli použité dva prístupy. V prvom prístupe bol zvolený jednoduchý tvar záliatku ložiska Obr.1. Účelom tohto prístupu bolo zistenie schopnosti dosiahnutia difúzneho spojenia medzi materiálom záliatku a liatým materiálom pri použitých parametroch tlakového liatia. Ako materiál záliatku boli použité hliníkové zliatiny: 6061+ 20%SiC, 4041, 7075 + 20%SiC. Záliatky boli zalievané metódou tlakového liatia pomocou zariadenia Bühler SC D/42 do kovovej formy. Keďže sa rozhrania niektorých vzoriek po ich vyrezaní z odliatkov rozpadli (Obr. 2), pristúpilo sa k druhému prístupu. V tomto prístupe sa upravila geometria záliatku (ložiska) pridaním kotviacich častí ktorých účelom bolo znížiť riziko pretrhnutia ložiska v odliatku vystaveného intenzívnej mechanickej a tepelnej záťaži a to aj v prípade väčšieho plošného podielu nespojitého rozhrania záliatkov - liaty materiál.



Obr.1 Schéma odliatkov prvého prístupu

Obr.2 Výrez vzorky z odliatku
(materiál odliatku - 7075 + 20%SiC)

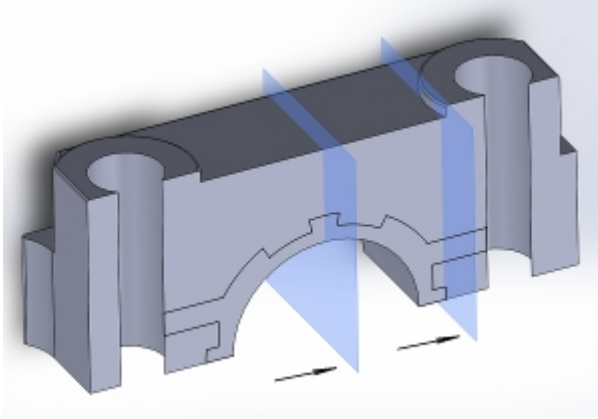
V tomto prístupe boli použité 3 tvary ložiskových domcov (záliatkov), ktorých tvary boli navrhnuté na základe predošlých skúseností. Aj napriek tomu že pri tomto konštrukčnom riešení kotviace body preberajú úlohu prenášania krútiaceho momentu ložiska, na alej ostala snaha o dosiahnutie o najdokonalejšieho prípadne najužšieho rozhrania materiálov. Metalografickou analýzou bolo preto sledované tvarové spojenie záliatku s liatym kovom (resp. šířka rozhrania materiálov) v miestach ostrých prechodov kotviacich bodov a prítomnosť trhlín po tlakovom liatí. V tabuľke 1 sú uvedené použité materiály v kombinácii s navrhnutými tvarmi záliatkov a označenie jednotlivých odliatkov.

Tab 1. Použité materiály ložiskových domcov pri jednotlivých odliatkoch.

Označenie odliatku	Materiál záliatku
1	6061 + 20%SiC
2	4041
3	7075 + 20%SiC
4	6061 + 20%SiC
5B	6061 + 20%SiC + 2 naprášené vrstvy Al+Ni
5C	6061 + 20%SiC + 2 naprášené vrstvy Al+Ni

POSTUP EXPERIMENTU

Z každého odliatku boli pomocou drôtovej rezačky odobrané dve vzorky pod a schémy pozorovaných rovín na Obr.3 a to zo stredu odliatku a z oblasti ostrého prechodu "nosa". Vzorky boli následne metalograficky vybrúsené, vyleštené a naleptané. Rozhrania záliatkov boli pozorované a zdokumentované rastrovacím elektrónovým mikroskopom. Na každom rozhraní bola v danej rovine pomocou CAD produktu odmeraná šírka rozhrania na desiatich miestach. Výsledná hodnota šírky rozhrania v danej rovine bola stanovená ako priemerná hodnota nameraných hodnôt



Obr. 3 Schéma rezov odliatkom 4 pre mikroskopickú analýzu

VÝSLEDKY A DISKUSIA

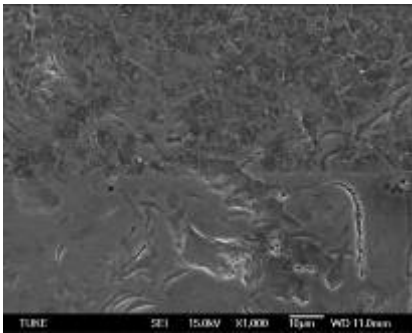
Najmenšie hodnoty širok rozhraní boli namerané pri vzorkách 1 a 2, kde šírky rozhraní dosahovali cca 2 - 6 μm . Ako je možné vidie v tabu ke 2 spojité rozhranie po celej d ŷke vzorky, bolo pozorované len na rovine vedenej stredom odliatku 5C a to na všetkých meraných miestach danej roviny (Obr.4).

Tab 2. Namerané šírky rozhraní materiálov pri jednotlivých odliatkoch.

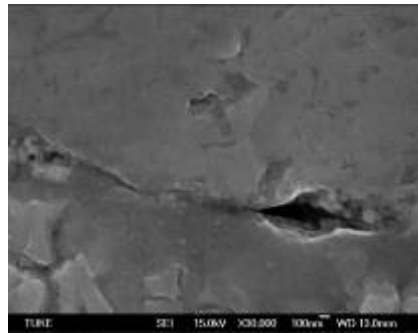
	1	2	3	4	5B	5C
stred [μm]	3.2	5.5	21.4	11.3	14	0
nos [μm]	2.6	2.3	x	x	17.2	x

0 – spojité rozhranie

X – po odobraní vzorky sa vzorka na rozhraní materiálov rozpadla



Obr. 4 Spojité rozhranie vzorky 5C



Obr. 5 Lokálne spojité rozhranie vzorky 5B

V oblasti nosa sa vzorka z tohto odliatku po odrezaní rozpadla, ako to bolo aj v prípade vzoriek oblasti nosa z odliatkov 3 a 4. Spojité rozhrania boli pozorované aj na iných vzorkách no len lokálne a preto to konečné výsledky ovplyvnilo len čiastočne (Obr.5). Na plochách záliatkov rozpadnutých vzoriek boli pozorované neistoty a mastnota. Možným pôvodom prítomnosti týchto neistôt je nedostatok istoty o istenie a odmastenie záliatkov ktoré boli konštrukčne upravené strojovým obrábaním.

ZÁVER

Na základe našich meraní a zistení je možné predpokladať že za daných podmienok tlakového liatia a výberu materiálov je najvýhodnejšia kombinácia materiálov a tvarov záliatku použitá v prípade odliatkov 1 a 2. Zároveň bola preukázaná možnosť dosiahnutia difúzneho spojenia materiálov (aj keď len lokálne), no vzhľadom na predpokladaný príspevok neistôt a mastnoty je vhodné pre zvýšenie kvality rozhraní, dokonalejšie o istenie a odmastenie záliatkov pred liatím.

Po akovanie

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

LITERATÚRA

- [1] J. KORE, A. PRIBULOVÁ: Vybrané Kapitoly zo zlievarenských technológií, 2. vyd, Košice: Štrotek, 1999.
- [2] J. MALÍK, Š. GAŠPÁR, J. PAŠKO: Vplyv technologických faktorov tlakového liatia na mechanické vlastnosti odliatkov. Výrobné inžinierstvo, Vol. 8, 2009, No.4, p. 32-37.
- [3] S. FABIAN: The set of methods for quantification and analysis of pressure die casting machines quality. In Archiwum Odlewnictwa. Vol. 4, 2004, No. 11, p. 128-133.
- [4] J. MALÍK: Zlievarenské stroje a zariadenia. HF-TU – Košice, 2006.

RAST KRYŠTÁLOV A CHARAKTERIZÁCIA Ce-Ni-Ge ZLÚ ENÍN

CRYSTAL GROWTH AND CHARACTERIZATION OF Ce-Ni-Ge COMPOUNDS

Zuzana Molánová – Marián Mihálik

**Slovenská akadémia vied, Ústav experimentálnej fyziky,
Oddelenie fyziky magnetických javov**

ABSTRACT

In our paper we study metallurgical aspects of CeNiGe_x samples preparation. The polycrystalline samples with $x = 1, 3$ and 6 were prepared by arc melting under argon atmosphere in a mono arc furnace. The phase analysis of prepared samples was performed by methods of optical and scanning electron microscopy (SEM) including second electron (SE) and backscattered electron (BSE) images.

ÚVOD

Intermetalické zlú eniny systému Ce-Ni-Ge vykazujú tlakom indukovanú supravodivosť. Z dôvodu veľkej anizotropie magnetických vlastností je interpretácia experimentálnych údajov nameraných na polykryštalických vzorkách zložitá a to najmä v prípade prítomnosti textúr. Prítomnosť hraníc z n a druhej fázy (dokonca menšia než detekovateľná štandardnými RTG technikami), výrazne ovplyvňuje magnetické vlastnosti. Z týchto dôvodov je veľká pozornosť venovaná snahe o prípravu monokryštálov intermetalických zlú enín 4f a 5f kovov, ktoré umožnia štúdium magnetickej anizotropie týchto materiálov a zredukujú vplyv sekundárnych fáz na ich magnetické vlastnosti a supravodivosť.

Spoločným znakom intermetalických zlú enín 4f a 5f kovov sú: vysoká reaktivita, vysoká teplota tavenia a v niektorých prípadoch rádioaktivita a toxicita, čo vyžaduje ďalšie obmedzenia týkajúce sa manipulácie s týmito materiálmi. Pestovanie monokryštálov týchto materiálov si každopádne vyžaduje kontrolovanú techniku rastu kryštálov, pričom prvotným krokom k vytvoreniu monokryštálu je kvalitná príprava jednofázových polykryštalických materiálov [1-6]. Cieľom našej práce je príprava a fázová analýza zlú enín CeNiGe_x.

MATERIÁL A POUŽITÉ METODIKY

Vzorky zliatiny CeNiGe_x, ($x = 1, 3$ a 6) s hmotnosťou od 2 g do 4.2 g boli pripravené tavením v argónovej atmosfére pomocou elektrickej oblúkovej pece (Obr. 1). Elektrická oblúčková pec je vybavená jednou elektródou a vodou chladenou medenou miskou, ktorá redukuje kontamináciu vzorky taviacim kelímkom na minimum. Tavenie v ochrannej Ar atmosfére zamedzuje kontamináciu vzorky oxidmi kovov. Pre vytvorenie vysokého vaku (rádovo 10^{-6} mbar) sa odberáva vzduch z priestoru pece pomocou rota nej bezolejovej a turbomolekulárnej vývevy. Po odčerpaní sa následne napúšťa argón (-0,4bar). Pre prepláchnutie priestoru pece sa proces opakuje 3-krát. Jednotlivé vzorky boli pripravené z prvkov vysokej čistoty (99,9%) použitím vhodnej stechiometrie. Prítomnosť oxidov céru vo vzorkách bola redukovaná.

vaná nieko násobným pretavením istého céru a následným odstránením oxidovej vrstvy z jeho povrchu. Vzorky boli pretavené z oboch strán 3 krát, použitý prúd pre vytvorenie elektrického oblúka bol 50 – 55 A. Vzorky boli po tavení pomaly ochladzované postupným znižovaním elektrického prúdu.

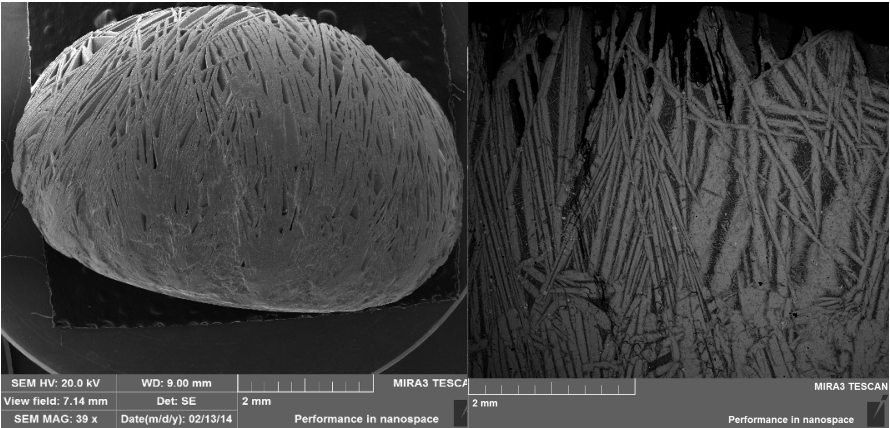


Obr. 1 Jednooblúčková elektrická pec

Úbytok hmotnosti vzoriek po tavení bol minimálny, menej ako 3%. Fázová analýza pripravených vzoriek bola vykonaná pomocou metód optickej a skenovacej elektrónovej mikroskopie (SEM), použitím sekundárnych elektrónov (SE) a spätne odrazených elektrónov (BSE). Energiovo - disperzná (EDX) analýza bola použitá pre kvalitatívne a kvantitatívne stanovenie fáz vo zorkách. Pre pozorovanie metódou SEM bol použitý prístroj MIRA3 TESCAN. Vzorky pre svetelnú mikroskopiu boli pripravené klasickým metalografickým postupom. Ako leptadlo bol použitý 8%-ný NITAL. Svetelná mikroskopia potvrdila prítomnosť viacerých fáz, získané výsledky však neposkytli požadovaný kontrast/rozlíšenie fáz, preto sa pristúpilo k ďalšej analýze použitím SEM.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

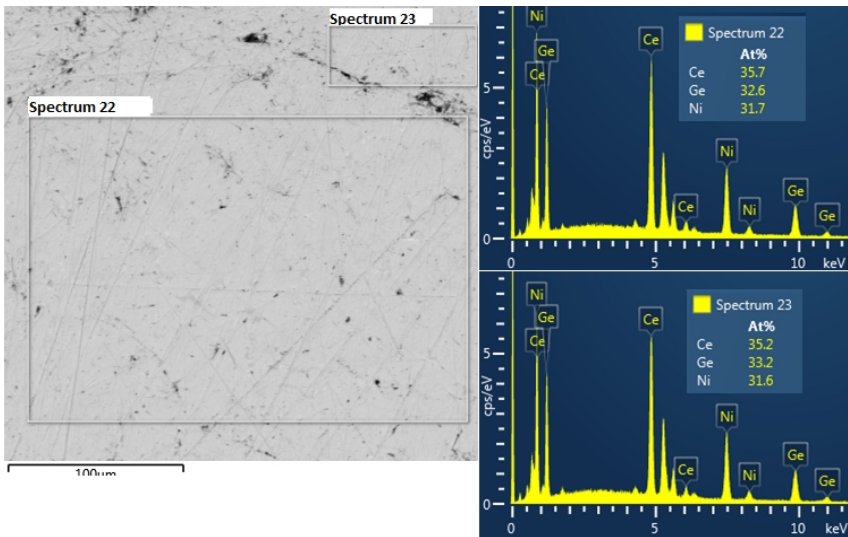
Povrch všetkých vzoriek (reliéf) vykazoval lamelovú štruktúru ako je zdokumentované na Obr. 2a pomocou detektora sekundárnych elektrónov u vzorky CeNiGe₃. Spodná časť bola dotyková plocha vzorky s dnom medeneho kelímka pece. Na brúsenej ploche (Obr. 2b) pomocou detektora spätne odrazených elektrónov vidíme, že lamely sú viacfázové.



Obr. 2a Povrch vzorky $CeNiGe_3$,
detektor SE

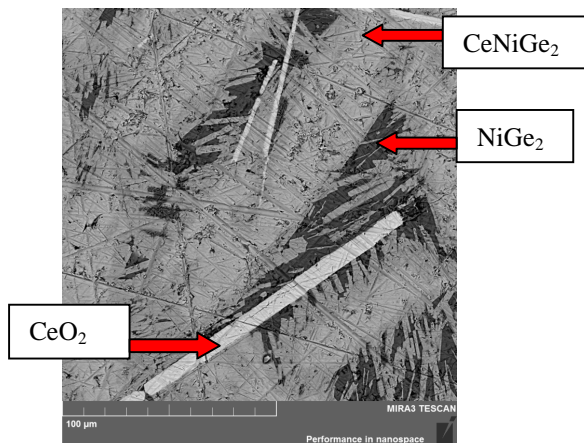
Obr. 2b Brúsená plocha vzorky $CeNiGe_3$,
detektor BSE

Fázové zloženie vzoriek bolo určené EDX analýzou. Spomedzi všetkých pripravených vzoriek $CeNiGe_x$, iba vzorka $CeNiGe$ sa javí ako jednofázová (Obr. 3). Spektrá 22 a 23 predstavujú oblasť prvkovej analýzy. Z atómových % vyplýva, že podiel detekovaných prvkov Ce:Ni:Ge je približne 1:1:1. Na obrázku sú viditeľné trhlínky v materiáli a rhyhy po brúsení, čo však neovplyvňuje kvalitu analýzy.

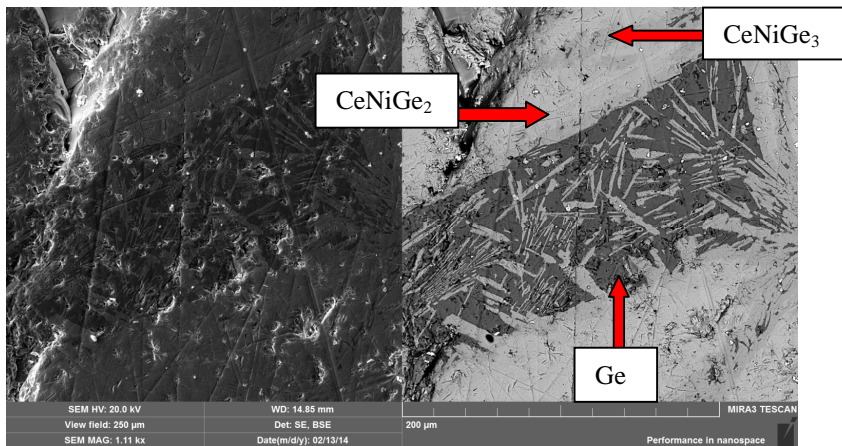


Obr. 3 EDX analýza vzorky $CeNiGe$

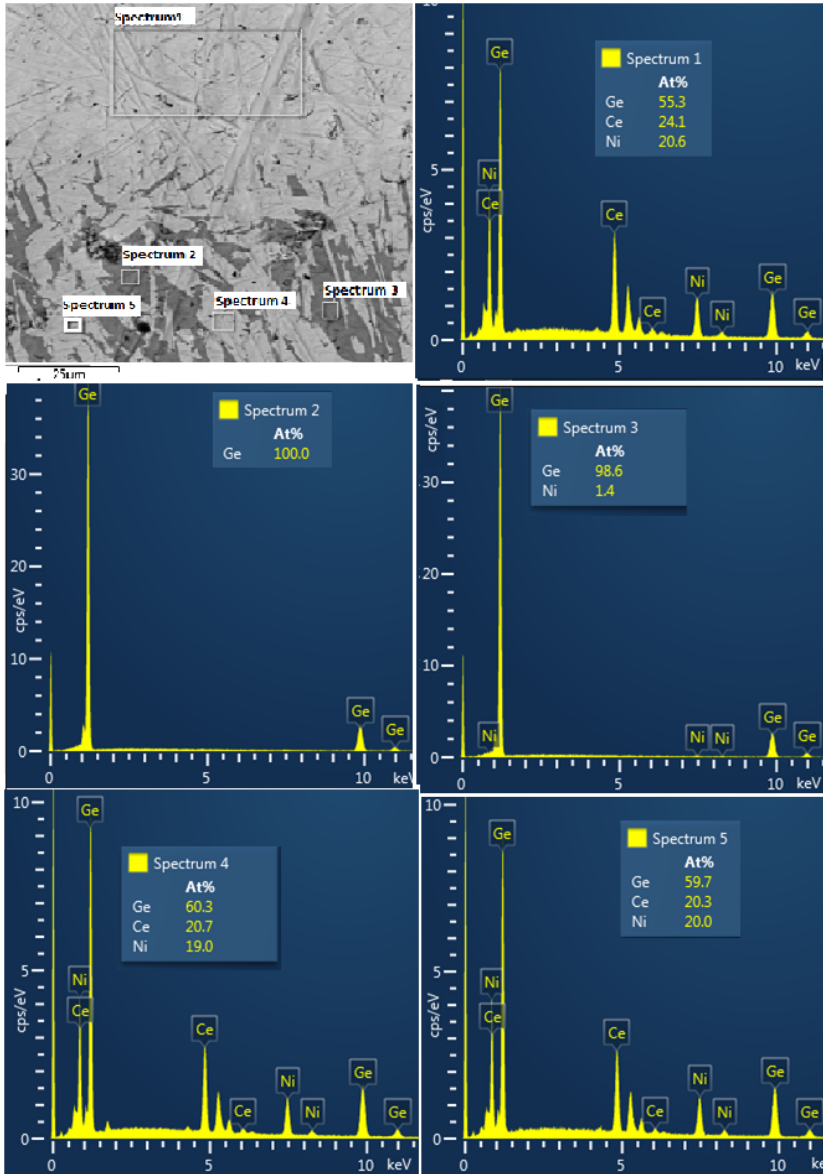
Z prvej tavby vzoriek $CeNiGe_3$ sme získali viacfázovú štruktúru. Z EDX analýzy sme urili 3 rôzne fázy (Obr. 4a): $CeNiGe_2$, $NiGe_2$ a v dlhých pásoch vylú ený oxid céru CeO_2 . Pri alšej tavbe sa zamedzilo vzniku nežiaducich oxidov viacnásobným pretavovaním a následným zbrúsením oxidov z povrchu pretavenej vzorky. Na Obr. 4b v avo vidíme povrch vzorky v sekundárnych elektrónoch. Pri tomto zobrazení fázové zloženie nie je dostato ne vidite né, pozorova možno napr. defekty v podobe trhlín (svetlé oblasti). Vpravo, v zobrazení spätné odrazených elektrónov sú vidite né nasledovné fázy (Obr. 4): $CeNiGe_3$ (Ni 19.16, Ge 60.57, Ce 20.27At%), $CeNiGe_2$ (Ni 22.84, Ge 50.86, Ce 26.30 At%) a Ge (Ni 0.73, Ge 99.27 At%).



Obr. 4a Brúsená plocha vzorky $CeNiGe_3$ z 1.tavby, detektor BSE



Obr. 4b Brúsená plocha vzorky $CeNiGe_3$ z 2.tavby; SE a BSE zobrazenie

Obr. 5 EDX analýza vzorky $CeNiGe_6$

EDX analýzou $CeNiGe_6$ bolo obdobne ako u predošlých vzoriek stanovené fázové zloženie (Obr. 5). Svetlé oblasti na snímke späťe odrazených elektrónov (Spektrá 1, 4 a 5) predstavujú fázu $CeNiGe_3$ a tmavé (Spektrá 2 a 3) isté germánium.

ZÁVER

V príspevku bola popísaná technológia prípravy polykryštalických vzoriek CeNiGe_x. Bolo vyhodnotené prvkové zloženie jednotlivých vzoriek. Metódou EDX analýzy bola zistená u CeNiGe jedna fáza. Fázové zloženie musí potvrdiť ešte RTG prášková difrakcia. Vzorky CeNiGe₃ a CeNiGe₆ obsahovali viacero fáz. Z dôvodu homogenizácie sa tieto vzorky vystavia žihaniu v ochrannej atmosfére pod a [3, 5]. Viacfázové vzorky CeNiGe₃ a CeNiGe₆ budú podrobené žihaniu v rúrovej peci pod argónovou atmosférou. Teplota žihania bude 800°C po dobu 14 dní. Vzorky budú uložené do priestoru pece spolu s titánovými šponami, ktoré majú funkciu gettera. Po zvládnutí prípravy jednofázových vzoriek, možno pristúpiť k odlievaniu ingotov potrebných k pestovaniu monokryštálov týchto zliatin v optickej peci.

LITERATÚRA

- [1] P Salamakha R Salamakha, M. Konyk, O. Sologub, O. Bodak: Journal of Alloys and Compounds 236 (1996) 206-211
- [2] B Chevalier. J. Etourneau, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 196-197 (1999) 880-882
- [3] L Durivault, F. Bourée, B. Chevalier, G. André, F. Weill, J. Etourneau, P. Martinez-Samper, J. G. Rodrigo, H. Suderow, S. Vieira: Journal of Physics: Condensed Matter 15 (2003) 77-90. doi:10.1088/0953-8984/15/2/308
- [4] M Ohashi, G. Oomi, K. Ishida, I. Satoh, T. Komatsubara, T. Kawae, K. Takeda: Journal of Alloys and Compounds 408–412 (2006) 84–87
- [5] A Menovsky, J.J.M. Franse: Growth of rare earth and uranium intermetallics, Journal of Crystal Growth 65 (1983) 286-292, North-Holland, Amsterdam
- [6] A.P. Pikul, D. Kaczorowski, P. Rogl.: Physica B 312–313 (2002) 422–424

Po akovanie:

Práca bola podporovaná grantovým projektom Medzinárodné virtuálne laboratórium fyziky progresívnych materiálov – PhysNet, ITMS: 26110230097

Porovnanie výsledkov dilatometrickej analýzy TiNb IF ocele a TiNb mikrolegovanej ocele v liatom stave

Comparison of results from dilatometric analysis of TiNb IF steel and TiNb microalloyed steel in cast state

Jana Konrádyová – Margita Longauerová

TU HF Katedra náuky o materiáloch, Park Komenského 11, Košice

ABSTRACT

The aim of this contribution was to compare the phase transformation temperature (Ar_3 , Ar_1 or Ar_1' , Ac_3 , Ac_1 or Ac_1') and coefficient of thermal expansion length using dilatometric analysis for two types of steel (TiNb IF steel and TiNb microalloyed steel) across the width of the slab. The temperature difference between middle and marginal cut-outs of Ac_3 and Ac_1' for TiNb IF steel was small and for TiNb microalloyed steel even negligible. Values of α increased up to 600°C for the middle cut-out and up to 700°C for the marginal cut-out of TiNb IF steel. In the case of TiNb microalloyed steel the values of α increased in like manner for middle and marginal cut-outs up to 700°C. Values of α decreased with subsequent temperature increase in both steel types.

ÚVOD

Dilatometrická metóda je založená na poznatkoch, že rast rozmeru vzorky sa prejavuje v oblasti kritických teplôt nepravidelnosťami. Stanovením teplôt anomálií na dilatometrickej krivke sa určujú teplota fázových premien. Registrácia dĺžkových zmien sa zaznamenáva optickou cestou (pôsobením svetelného lúča a na fotografický materiál), čo patrí medzi objektívne metódy zaznamenávania zmeny dĺžky skúmanej vzorky v závislosti na teplote. Dráha odrazeného svetelného lúča sa registruje na fotografickom papieri, na ktorom sa zobrazuje závislosť predĺženia na teplote [1]. Cieľom príspevku je stanoviť a porovnať teploty fázových premien a teplotnej rozťažnosti dilatometrickou analýzou pre liaty stav IF ocele legovanej Ti a Nb a TiNb mikrolegovanej ocele po šírke bramy so zámerom posúdiť, či sú tieto charakteristiky teploty po jej šírke rovnaké.

MATERIÁL A EXPERIMENTÁLNE METODIKY

Ako experimentálny materiál sa použili výrezy brám z TiNb IF ocele a TiNb mikrolegovanej ocele, ktorých chemické zloženie je uvedené v Tab.1, 2.

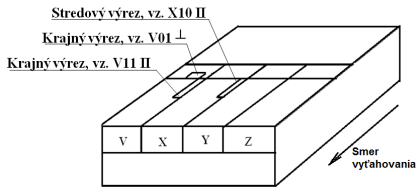
Obe bramy boli odliate pri bežnej rýchlosti odlievania t.j. pri TiNb IF oceli to bola 1,02 m/min a v TiNb mikrolegovanej oceli 1,03 m/min. Rozmery bramy TiNb IF ocele boli 220x1220x8000 mm a v prípade TiNb mikrolegovanej ocele boli 220x1145x8000 mm. Z jednotlivých brám boli odobraté výrezy, z ktorých sa odobrali vzorky po šírke bramy na strane s malým polomerom "r", ale z hĺbky 25 mm pod týmto povrchom. Lokality odberu vzoriek dokumentujú obr. 1 a, b. Vzorky sa odobrali z krajného (V01, V11II, R01II) a stredového výrezu (X10II, S02) ocelí, v smere rovnobežnom (V11, X10II, R01II) a kolmom (V01, S02) na smer vyhovovania bramy. Použili sa vzorky valcovitého tvaru o priemere 4 mm a dĺžke 50 mm.

Tab.1 Chemické zloženie IF ocele legovanej Ti a Nb [váh. %]

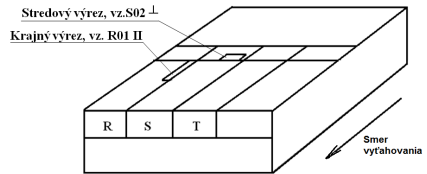
C	Mn	Si	P	S	Al	Mo	Ti	V	Nb
0,003	0,33	0,007	0,054	0,007	0,036	0,002	0,033	0,001	0,038
N ₂	Cu	Ni	As	Sn	Zr	Cr	Sb	Zn	Ca
0,003	0,029	0,009	0,001	0,002	0,002	0,02	0,02	0,001	0,0002

Tab.2 Chemické zloženie TiNb mikrolegovanej ocele [váh. %]

C	Mn	Si	P	S	Al	Mo	Ti	V	Nb
0,079	0,532	0,012	0,009	0,005	0,033	0,002	0,0019	0,002	0,025
N ₂	Cu	Ni	As	Sn	Zr	Cr	-	-	-
0,004	0,039	0,01	0,001	0,002	0,001	0,016	-	-	-



a)



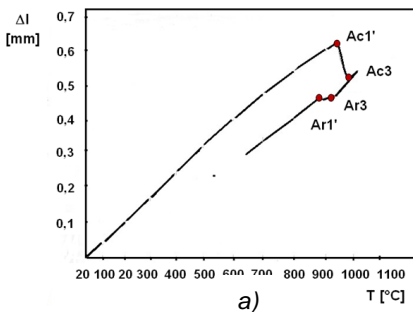
b)

Obr.1 Schéma odberu výrezov z bramy: a) TiNb IF ocele, b) TiNb mikrolegovaná ocele

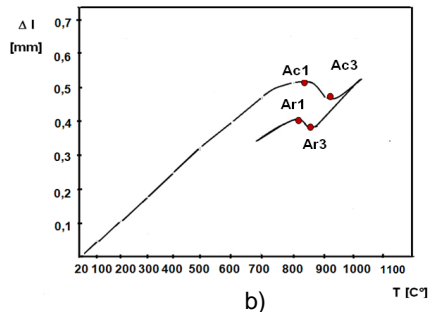
Rýchlosť ohrevu pre TiNb IF oceľ bola 4,4°C/min a rýchlosť ochladzovania 1,5°C/min. Rýchlosť ohrevu pre TiNb mikrolegovanú oceľ bola 4,3°C/min a rýchlosť ochladzovania 1,4°C/min. Dilatometrická analýza sa robila na Leitzovom dilatometri pod a Bollenratha.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pre porovnanie tvaru kriviek závislosti predženia na teplote je uvedený záznam z dilatometrickej analýzy TiNb IF ocele (krajný výrez) a TiNb mikrolegovanej ocele (stredový výrez) na obr.3 a, b.



a)



b)

Obr.3 Dilatogram: a) okrajový výrez TiNb IF ocele, b) stredový výrez TiNb mikrolegovanej ocele

Dilatácia vzorky v okrajovom výreze TiNb IF ocele pri ohreve rovnomerne stúpala po teplotu 945°C. Pri prekročení tejto teploty v materiáli zašla fázová premena, kde sa ferit menil na austenit a zo vzrastajúcou teplotou klesalo množstvo feritu. Nad teplotou 985°C štruktúru tvoril už iba austenit. Z dôvodu menšieho špecifického objemu austenitu sa prebiehajúce fázové premeny prejavili zlomom na krivke dilatogramu. Teplota 945°C bola po iatkom a 985°C koncom zmršovania. Ďalším ohrevom sa vzorka rovnomerne predlžovala. Pri ochladzovaní sa vzorka najskôr rovnomerne zmršovala a pri teplote 930°C dochádza k výraznej zmene krivky dilatogramu. V rozsahu teplôt fázových premien medzi bodmi Ar₃(930°C) a Ar₁(880°C) došlo ku zväščeniu objemu vzorky a tým aj jeho dĺžky a to v dôsledku vylučovania feritu z austenitu, kde bod Ar₁' predstavuje koniec premeny austenitu na ferit. Ukončením fázových premien a klesaním teploty sa vzorka opäť rovnomerne zmršovala. V prípade TiNb mikrolegovanej ocele s vyšším obsahom C (0,079%) za prítomnosti aj perlitu v oceli sa stanovili teploty Ac₁, Ar₁ a krivky oproti TiNb IF oceli sú v dôsledku eutektoidnej premeny tvarovo odlišné. Tvar dilatovaných kriviek zaznamenaný na ostatných vzorkách z okrajových aj stredových výrezov sledovaných ocelí bol podobný. Namerané teploty fázových premien z dilatogramov sú zhrnuté v tab. 3.

Tab. 3 Teploty fázových premien pre TiNb IF a TiNb mikrolegovanú oceľ z dilatovanej skúšky

Typ ocele	Teploty fázových premien						
	Vzorka	Ac ₃ [°C]	Ac ₁ [°C]	Ac ₁ ' [°C]	Ar ₃ [°C]	Ar ₁ [°C]	Ar ₁ ' [°C]
TiNb IF oceľ	V01 - 180 mm od okraja bramy	985	-	945	930	-	880
	V11 II - 270 mm od okraja bramy	980	-	938	925	-	880
	X10 II - 477 mm od okraja bramy	970	-	935	922	-	875
TiNb mikrolegovaná oceľ	R01 II - 260 mm od okraja bramy	916	828	-	854	805	-
	S02 - 432mm od okraja bramy	918	835	-	860	815	-

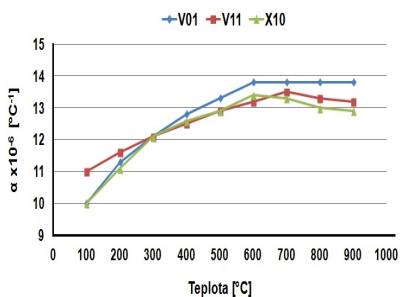
Vzorky z krajného a stredového výrezu IF ocele vykazovali iba malý rozptyl hodnôt Ac₃ (10-15°C), Ac₁' (3-10°C) ako aj pri ochladzovaní Ar₃ (3-8°C) i Ar₁' (5°C). V prípade mikrolegovanej ocele bol rozptyl hodnôt Ac₃ a Ac₁ medzi krajným a stredovým výrezom zanedbateľný (iba 2-7°C) a pri teplotách Ar₃ a Ar₁ nízky (6-10°C). Teploty fázových premien môžu byť ovplyvnené najmä lokálnym chemickým zložením, výskytom teplotnej hysterézie na dilatograme, ktorá môže byť spôsobená v TiNb IF oceliach rozpustením oxidov, hlavne na báze Ti [2].

Zároveň sa vyhodnotil aj súinitedĺžkovej teplotnej rozťažnosti pri teplote T, ktorého výpočet je nasledovný [3]: $\alpha = \Delta L / L_0 \cdot \Delta T$ [°C⁻¹], kde ΔL – zmena dĺžky [mm], L_0 – pôvodná dĺžka pred skúškou [mm], ΔT – zmena teploty [°C]. Výsledky sú zaznamenané v tab. 5. Závislosť súinitedĺžkovej teplotnej rozťažnosti na teplote je uvedená na obr. 4. Na vzorkách IF ocele sa pozoroval najväčší rozptyl súinitedĺžkovej teplotnej rozťažnosti pri 100°C a to medzi vzorkou z krajného a stredového výrezu, keď z okraja bol $11 \cdot 10^{-6}$ a v strede bol $10 \cdot 10^{-6}$. Zvyšovaním teploty nara-

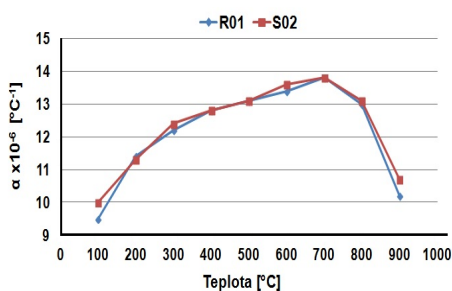
stajú v tejto oceli hodnoty sú inite a d žkovej teplotnej roz ažnosti rovnomerne až do teploty 600°C pre stredový výrez (vz. X10 II) a do 700°C pre okrajový (vz. V11 II). Po dosiahnutí týchto teplôt bol zaznamenaný mierny pokles hodnôt d žkovej teplotnej roz ažnosti pre obe tieto vzorky odobrané v smere rovnobežnom k smeru vy ahovania bramy (obr.4a). Naopak, vo vzorke odobratej kolmo k smeru odliavania V01 po dosiahnutí max. d žkovej teplotnej roz ažnosti pri teplote 600°C, zostáva hodnota s alším zvyšovaním teploty na alej konštantná. Závislos teplotnej roz ažnosti na teplote pre mikrolegovanú oce dokumentuje obr.4b. Teplotná roz ažnos dosahuje najvyššie hodnoty pri teplote 700°C a smerom k vyšším teplotám v porovnaní s TiNb IF oce ou klesá ve mi výrazne.

Tab. 5 Hodnoty sú inite a d žkovej teplotnej roz ažnosti pre jednotlivé vzorky

Typ ocele	$\alpha \times 10^{-6}$ [°C ⁻¹]	Teplota [°C]								
		100	200	300	400	500	600	700	800	900
TiNb IF oce	v01	10	11,3	12,1	12,8	13,3	13,8	13,8	13,8	13,8
	v11 II	11	11,6	12,1	12,5	12,9	13,2	13,5	13,3	13,2
	x10 II	10	11,1	12,1	12,6	12,9	13,4	13,3	13	12,9
TiNb mikrolegovaná oce	R01 II	9,5	11,4	12,2	12,8	13,1	13,4	13,8	13	10,2
	S02	10	11,3	12,4	12,8	13,1	13,6	13,8	13,1	10,7



a)



b)

Obr. 4 Závislos teplotnej roz ažnosti od teploty pre jednotlivé vzorky: a) TiNb IF oce , b) TiNb mikrolegovaná oce

ZÁVER

V TiNb IF oceli sa pozoroval medzi stredovým a krajným výrezom malý rozptyl teplôt Ac_3 i Ac_1' a v prípade TiNb mikrolegovanej ocele sa hodnoty Ac_3 a Ac_1 líšili minimálne. Najvä ší rozptyl hodnôt sú inite a d žkovej teplotnej roz ažnosti sa pozoroval v TiNb IF oceli pri teplote 100°C medzi krajným a stredovým výrezom. alším zvyšovaním teploty rástli v tejto oceli aj hodnoty až do teploty 600°C pre

stredový výrez a do 700°C pre okrajový výrez. V TiNb mikrolegovanej oceli sa zvyšovali hodnoty pre oba výrezy rovnako až do teploty 700°C. Ďalším stúpaním teploty nad tieto hraničné teploty, hodnoty klesajú v prípade TiNb IF ocele mierne a v TiNb mikrolegovanej oceli veľmi prudko.

LITERATÚRA

- [1] F. Píšek: Dilatometria, *Náuka o materiálu II.*, Praha, 1959, p.48-77
- [2] M. Fedorová: Fraktografické a štruktúrne prejavy povrchových nečistostí ocelí, Dizertačná práca, KNoM HF TU, Košice, TU-HF, 2012, 218 s.
- [3] [25.6.2008], http://materialing.com/teplotna_roztaznost_materialov

METALURGIA JUNIOR '14

Názov: METALURGIA JUNIOR 2014

FACULTY OF METALLURGY PhD students day

Zostavovateľ: doc. RNDr. Ľubomír Pikna, PhD.

Vydavateľ: Technická univerzita v Košiciach

Rok: 2014

Vydanie: prvé

Rozsah: 160 strán

ISBN: 978-80-553-1712-0

© COPYRIGHT 2014

ISBN: 978-80-553-1712-0