



INŻYNIERIA MATERIAŁOWA

6

M A T E R I A L S E N G I N E E R I N G
• **M A T E R I A Ł Y I T E C H N O L O G I E** •

PL ISSN 0208-6247 e-ISSN 2449-9889

Indeks 36156

cena 85,00 zł (w tym 8% VAT)



Od 75 lat poszerzamy Twoje horyzonty

auto moto
Serwis

ATEST
OCHRONA PRACY

AURA
OCHRONA ŚRODOWISKA

CHŁODNICTWO

**CIEPŁOWNICTWO
OGRZEWNICTWO
WENTYLACJA**

**dozór
techniczny**

ELEKTRO
instalator

Elektronika
konstrukcje • technologie • zastosowania

GOSPODARKA
Mięsna GM

GOSPODARKA
WODNA

**Gaz, Woda
i Technika Sanitarna**
Gas, Water & Sanitary Engineering

HUTNIK
WIADOMOŚCI HUTNICZE

INŻYNIERIA
MATERIAŁOWA
MATERIALS ENGINEERING

MIESIĘCZNIK
MATERIAŁY
UDOWILANE
technologie • rynek • wykorzystanie

Opakowanie

ochrona
Corrosion
Protection
przed korozją

przemysł
chemiczny

PRZEGLĄD
ELEKTROTECHNICZNY

PRZEGLĄD
geodezyjny
Miesięcznik Nauki Technicznej i Stosowanej Geodezji

przegląd
papierniczy

PRZEGLĄD
TECHNICZNY
GAZETA INŻYNIERSKA

Przegląd
ELEKOMUNIKACYJNY
WIADOMOŚCI TELEKOMUNIKACYJNE

PRZEGLĄD
WŁÓKNO
OPRZĘDZ
SKÓRA

Przemysł
Fermentacyjny
i Owocowo-Warzywny
Fermentation and Fruit & Vegetable Processing Industry

PRZEGLĄD
PG
GASTRONOMICZNY
PISMO GASTRONOMÓW I HOTELARZY

przegląd
piekarski
i cukierniczy

Problemy
jakości
PROBLEMS OF QUALITY

PRZEGLĄD
ZBOŻOWO
MŁYŃNARSKI

PRZEMYSŁ
SPOŻYWCZY

POLISH
TECHNICAL REVIEW
SCIENCE AND INDUSTRY IN A COUNTRY OF CHANGE

We **wiadomości**
elektrotechniczne

WOKÓŁ
PŁYTEK
CERAMICZNYCH

WYDAWNICTWO
SIGMA-NOT



WYDAŃIA
PAPIEROWE



WYDAŃIA
ELEKTRONICZNE

Wydawnictwo Czasopism i Książek Technicznych
SIGMA-NOT Spółka z o.o.

WYDAWNICTWO
SIGMA-NOT

ul. Ratuszowa 11, 03-450 Warszawa
tel.: +48 22 818 09 18, +48 22 818 98 32
www.sigma-not.pl, e-mail: sekretariat@sigma-not.pl

Adres redakcji:

ul. Ratuszowa 11, 03-450 Warszawa
tel.: +48 663 311 933
www.imat.com.pl, e-mail: i.materialowa@sigma-not.pl

Prenumerata:

e-mail: prenumerata@sigma-not.pl, tel.: +48 22 840 35 89

Dział Reklamy i Marketingu:

e-mail: reklama@sigma-not.pl, tel.: +48 22 827 43 65

Skład i druk:

Zakład Poligrafii i Kolportażu Wydawnictwa SIGMA-NOT
tel. 833 40 69, drukarnia@sigma-not.pl

nakład do 100 egz. (w tym wersja cyfrowa)
cena 85,00 zł (w tym 8% VAT)

PL ISSN 0208-6247, e-ISSN 2449-9889, INDEKS 36156

Redakcja nie ponosi odpowiedzialności za treść reklam i ogłoszeń.

KOLEGIUM REDAKCYJNE:

Redaktor Naczelny:
prof. dr hab. inż. Agnieszka SOBCZAK-KUPIEC
Sekretarz Redakcji:
mgr Anna SKURZEWSKA

RADA NAUKOWA:

Dr inż. KRZYSZTOF BIERNAT, prof. PIMOT (Przewodniczący)
Dr hab. inż. JAN BARWICKI
Dr inż. BOGDAN BOGDAŃSKI
Prof. MICHAEL BRATYCHAK
Dr inż. MICHAŁ CHMIELAREK
Prof. dr hab. inż. ALEKSANDRA CZYRSKA-FILEMONOWICZ
Prof. dr hab. inż. ANNA FRACZKIEWICZ, Francja
Prof. Dr.-Ing. Habit. MAIK GUDE, Niemcy
Dr hab. inż. JOLANTA JANCZAK-RUSCH, Szwajcaria
Prof. Dr. RUDOLF KAWALLA, Niemcy
Dr ANNETTE KIPKA, Szwajcaria
Dr JACEK KOMENDA, Szwecja
Prof. Dr. JANOS L. LABAR DSc., Węgry
Dr hab. inż. WACŁAW MUZYKIEWICZ, prof. AGH
Doc. Ph.D. Eng. EDWARD PLESHAKOV, Ukraina
Dr JULIAN PLEWA DSc., Niemcy
Dr JAN A. PUSZYŃSKI, USA
Dr inż. ADAM RYLSKI
Prof. Dr. Ing. JAROSLAV SOJKA, Czechy
Dr TOM TROCZYŃSKI, Kanada
Prof. ATHENA TSETSEKOU, Grecja

Wersja papierowa czasopisma

„Inżynieria Materiałowa” („Materials Engineering”)
jest jego wersją pierwotną.

Dwumiesięcznik indeksowany parametrycznie
w bazach: BazTech, Index Copernicus, ERIHPlus

Artykuły publikowane w czasopiśmie są recenzowane przez
samodzielnych pracowników naukowych, specjalistów
w zakresie zagadnień przedstawianych w pracach.

Zdjęcie na okładce: www.freepik.com

Autor za publikację artykułu w czasopiśmie naukowym
„Inżynieria Materiałowa” („Materials Engineering”) **otrzymuje 40 punktów**

zgodnie z komunikatem Ministra Edukacji i Nauki
z dnia 17 lipca 2023 r. w sprawie wykazu czasopism naukowych
i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych.



INŻYNIERIA MATERIAŁOWA 6

MATERIALS ENGINEERING
• MATERIAŁY I TECHNOLOGIE •

PL ISSN 0208-6247 e-ISSN 2449-9889
Indeks 36156
cena 85,00 zł (w tym 8% VAT)

Czasopismo naukowo-techniczne redagowane przy współudziale
POLSKIEGO TOWARZYSTWA MATERIAŁOZNAWczego

CONTENTS • SPIS TREŚCI

OD REDAKCJI 2

MADE IN POLAND

Przegląd badań naukowych i innowacji polskich naukowców w kraju i na świecie 3

Sylvia Kwiatkowska-Marks

Study of the diffusion properties of alginate biopolymer

Badanie właściwości dyfuzyjnych biopolimeru alginianowego 5

Krzysztof Sołek

*An influence of cooling intensity and strip pulling speed on the progress
of steel solidification in continuous casting processes*

Wpływ intensywności chłodzenia oraz prędkości wyciągania pasma na postęp krzepnięcia stali w procesach ciągłego odlewania 13

Xymena Badura, Katarzyna Styszko

Assessment of the crude oil fouling on a model heat exchanger

Ocena tworzenia osadów przez ropy naftowe na modelowym wymyenniku ciepła 18

Iwona Rogalska

*Application of the EPR method in the study of selected materials
used for cores and ceramic molds in precision casting*

Zastosowanie metody EPR w badaniach wybranych materiałów stosowanych na rdzenie i formy ceramiczne do odlewów precyzyjnych 24

CO PISZĄ INNI

Przegląd krajowych i zagranicznych czasopism naukowych i naukowo-technicznych 30

ZGŁOSZENIA PATENTOWE

Wybrane zgłoszenia patentowe z dziedziny inżynierii materiałowej wg Biuletynu Urzędu Patentowego nr 42–50 z 2024 r. 34

ALFABETYCZNY SPIS AUTORÓW 2024

AUTHORS' INDEX 2024 37

ALFABETYCZNY SPIS RECENZENTÓW 2024

LIST OF REVIEWERS 2024 37

Szanowni Czytelnicy,

oddajemy w Państwa ręce ostatni tegoroczny numer „Inżynierii Materiałowej”. Nie był to łatwy rok dla naszego czasopisma, ale dzięki Państwa wsparciu i zaangażowaniu udało nam się przezwyciężyć wszystkie trudności i z sukcesem wydać w terminie wszystkie 6 numerów.

W bieżącym numerze publikujemy artykuł pt. „Badanie właściwości dyfuzyjnych biopolimeru alginianowego”, w którym oceniono właściwości dyfuzyjne alginianu wapnia poprzez wielkość efektywnego współczynnika dyfuzji (D_e) wybranych jonów metali ciężkich w granulach alginianowych. Dyfuzja jonów Cu(II) wewnątrz granulek alginianu wapnia przebiegała tym lepiej, im bardziej kwaśne było pH roztworu oraz im wyższa była temperatura procesu, a wzrost zawartości alginianu w granulach prowadził do obniżenia wielkości D_e . Uzyskano dobrą zgodność danych doświadczalnych z modelem matematycznym. Podstawowym celem artykułu pt. „Wpływ intensywności chłodzenia oraz prędkości wyciągania pasma na postęp krzepnięcia stali w procesach ciągłego odlewania” było pokazanie możliwości opracowania prostych map parametrów ciągłego odlewania wybranej stali, w strefie pod krystalizatorem, na potrzeby sterowania procesem. Autor podjął próbę odpowiedzi na pytanie, jak zmienia się proces krzepnięcia wraz ze zmianą prędkości odlewania oraz intensywności chłodzenia. Badania wykonano dla wybranej stali niskowęglowej. Oszacowano również stosunek procentowej zmiany parametrów chłodzenia do procentowej zmiany prędkości odlewania, co jest szczególnie istotne z punktu widzenia sterowania procesami ciągłego odlewania. W artykule pt. „Ocena tworzenia osadów przez ropy naftowe na modelowym wymienniku ciepła” autorki opisały badania skłonności do foulingu wybranych trzech próbek rop naftowych, uprzednio przebadanych pod kątem podstawowych właściwości fizyczno-chemicznych (m.in. zakres destylacji, skład grupowy, zawartość asfaltenów, współczynnik niestabilności koloidalnej). Dla każdej z badanych rop na płycie testowej uzyskano inny rodzaj osadu: w postaci rdzy, soli nieorganicznych i osadu organicznego (asfalteny). Skonstruowane stanowisko pozwalało na różnicowanie próbek rop pod względem charakteru chemicznego tworzonych osadów. W artykule pt. „Zastosowanie metody EPR w badaniach wybranych materiałów stosowanych na rdzenie i formy ceramiczne do odlewów precyzyjnych” wykazano, że spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego jest uniwersalną techniką umożliwiającą uzyskanie cennych informacji dotyczących różnorodnych układów paramagnetycznych dzięki: wysokiej czułości pomiarowej, selektywności, stosunkowo krótkiemu czasowi pomiaru, a także nieskomplikowanej preparatyce próbek. Tradycyjnie zachęcamy także do zapoznania się z informacjami, które zebraliśmy dla Państwa w przeglądzie wybranych artykułów z krajowych i zagranicznych czasopism, przeglądzie patentów oraz najnowszych dokonaniach polskich naukowców z dziedziny inżynierii materiałowej.

Dziękujemy wszystkim Autorom, którzy w mijającym roku opublikowali swoje artykuły na łamach naszego dwumiesięcznika. Mamy nadzieję, że kolejne miesiące przyniosą pozytywne zmiany nie tylko dla „Inżynierii Materiałowej”, ale także dla całej branży wydawniczej. Zapraszamy Państwa do współtworzenia czasopisma. Czekamy na kolejne ciekawe artykuły naukowe i przeglądowe, relacje z wydarzeń czy recenzje książek. Przypominamy, że wciąż można składać zamówienia na prenumeratę „Inżynierii Materiałowej” w 2025 r., która jest dostępna w trzech różnych wariantach.

Życzymy Państwu spokojnych Świąt Bożego Narodzenia, pełnych szczęścia i radości bycia z najbliższymi, a w nadchodzącym 2025 roku pomyślności w realizacji planów w życiu prywatnym i zawodowym.

Życzymy przyjemnej lektury!

Anna Skurzevska
Sekretarz Redakcji

MADE IN POLAND

Nadtlenek wodoru ze zużytych baterii litowo-jonowych

Grupa polskich naukowców z kluczowym udziałem chemików z Politechniki Bydgoskiej im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich (PBS) oraz z Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN, Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Warszawie i Politechniki Wrocławskiej badała zastosowanie materiałów ze zużytych baterii w procesach katalitycznych, zwłaszcza umożliwiających produkcję nadtlenu wodoru (*ChemElectroChem* 2024, **11**, nr 15, e202400248). – *Nadtlenek wodoru to jedna z podstawowych cząsteczek chemicznych, istotna w wielu gałęziach przemysłu – powiedziała kierownik projektu dr inż. Magdalena Warczak (PBS). Badaczka zaznaczyła, że dotychczas [...] baterie litowo-jonowe traktowano jako wtórne źródło materiałów węglowych, głównie grafitu, oraz metali, takich jak lit, kobalt czy nikiel. [...] Tymczasem wyniki naszej grupy jednoznacznie dowodzą, że odpady baterijne katalizują redukcję tlenu do nadtlenu wodoru i w przyszłości mogą znaleźć zastosowanie przy produkcji tego ważnego związku chemicznego.* Nadtlenek wodoru w stężeniu 3-proc. jest dystrybuowany w aptekach jako woda utleniona i stosowany w stanach zapalnych oraz do dezynfekcji ran. Roztwory o stężeniach do 15% to wybielacze używane w chemii gospodarczej oraz kosmetyce, w tym do rozjaśniania włosów. Roztwór o stężeniu ok. 30%, czyli perhydrol, odgrywa istotną rolę w przemysłach chemicznym (przy syntezie nadtlenu oraz jako utleniacz), celulozowo-papierniczym i tekstylnym (jako wybielacz), gumowym (jako surowiec), elektronicznym i metalowym (jako substancja trawiąca), a także spożywczym (jako preparat biobójczy). Nadtlenek wodoru może być też utleniaczem paliw, w tym rakietowych. W wysokich stężeniach, 98% i więcej, nadtlenek wodoru jest jednym z najbardziej ekologicznych materiałów pędnych i po raz pierwszy do lotu w kosmos został użyty w takiej postaci na początku lipca, w rakiecie suborbitalnej zbudowanej w Łukasiewicz – Instytucie Lotnictwa w Warszawie. Jak zaznaczyła dr inż. M. Warczak, *w procesie wytwarzania nadtlenu wodoru na dużą skalę niezbędne są wysokie ciśnienia i temperatury, drogie katalizatory i szereg toksycznych elektrolitów.* Badacze zainteresowali się więc elektrochemiczną metodą produkcji nadtlenu wodoru z katalizatorami pochodzącymi ze zużytych baterii litowo-jonowych, która jest znacznie bardziej przyjazną dla środowiska metodą produkcji nadtlenu wodoru. Podstawą do badań bydgoskich chemików był materiał węglowy otrzymany z elektrod wyjętych ze zużytych baterii litowo-jonowych. *Elektrody te poddano procesowi kwaśnego ługowania w celu odzyskania wartościowych metali.* W zależności od warunków eksperymentalnych, tak otrzymany materiał węglowy był mniej lub bardziej wytrawiony i po sproszkowaniu nadal zawierał niewielkie domieszki metali, w tym kobaltu, pierwiastka, którego związki są często stosowane w katalizie. Jak zaznaczono w komunikacie opublikowanym na stronie Politechniki Bydgoskiej, *Badania elektrochemiczne*

wykazały, że materiały odzyskane ze zużytych baterii LIB dzięki wartości nanostruktur węglowych oraz kobaltu wykazują właściwości katalityczne względem reakcji redukcji tlenu. Jednocześnie okazało się, że te właściwości w istotnym stopniu zależą od rodzaju próbki (jej składu i struktury), a zatem głównie od składu kąpieli trawiących stosowanych przy oczyszczaniu elektrod wyjętych z baterii litowo-jonowych. – Dla potencjalnych przyszłych zastosowań kluczowy jest jednak fakt, że na podstawie danych zebranych w doświadczeniach z tzw. elektrodą wirującą udało się nam wyliczyć, ile elektronów bierze udział w reakcji redukcji jednej cząsteczki tlenu – wytłumaczyła dr inż. M. Warczak. Elektrochemiczna redukcja tlenu może bowiem przebiegać z udziałem 4 lub 2 elektronów. W pierwszym przypadku produktem jest woda, a w drugim nadtlenek wodoru (badacze redukcję dwuelektronową zaobserwowali na wszystkich badanych próbkach). Uczelnia podała, że badania nad wytworzeniem nadtlenu wodoru ze zużytych baterii LIB będą kontynuowane, głównie w kierunku zwiększenia wydajności reakcji elektrochemicznych do poziomu pozwalającego na wdrożenia przemysłowe w przyszłości. W dalszych planach znajdują się prace nad redukcją 4-elektronową pod kątem zastosowań w ogniach paliwowych.

Źródło: Serwis Nauka w Polsce – naukawpolsce.pl

Powłoki antykorozyjne z WAT bez rakotwórczego chromu

Naukowcy z Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie pracują nad zieloną alternatywą dla rakotwórczych substancji powszechnie stosowanych w procesie anodowania. Nowe techniki zabezpieczania metalowych części przed korozją są ważne m.in. dla przemysłu lotniczego i kosmicznego. W rozmowie z PAP dr hab. Wojciech Stępniewski, prof. WAT, powiedział, że anodowe utlenianie stopów metali służy wytworzeniu powłoki antykorozyjnej, czyli warstwy tlenkowej, która jednocześnie poprawia właściwości mechaniczne powierzchni i poprawia estetykę. – *Anodowanie przemysłowe prowadzone jest w roztworach zawierających chrom sześciowartościowy, który jest rakotwórczy. My, podobnie jak naukowcy na całym świecie, poszukujemy metod wolnych od chromu sześciowartościowego. Pracujemy nad tym, żeby nowe metody chroniły przed korozją elementy aluminiowe w porównywalny sposób, jak te powszechnie stosowane – powiedział prof. W. Stępniewski.*

Katarzyna Tomczyk i Piotr Dobroń, inżynierowie materiałowi pozostający pod opieką naukową prof. W. Stępniewskiego, zostali nagrodzeni w USA za innowacyjne wyniki prac badawczych. Nagrody przyznano podczas Konferencji Aluminium Anodizers Council, która odbyła się w Cleveland, w stanie Ohio, w dniach 1–3 października br. Katarzyna Tomczyk, kształcąca się w Szkole Doktorskiej WAT,

została nagrodzona za anodowanie stopów aluminium, czyli proces zabezpieczający przed korozją. Piotr Dobroń, student Wydziału Nowych Technologii i Chemii WAT, odebrał nagrodę za anodowanie stopu miedzi ze srebrem (zastosowania tej techniki związane są z redukcją ditlenku węgla do węglowodorów i alkoholi). Jak wyjaśnia prof. Stępniewski, którego podczas konferencji w Cleveland wyróżniono za pracę dotyczącą bezchromowych alternatyw anodowania stopów aluminium, metody rozwijane przez jego podopiecznych w przyszłości mogą znaleźć zastosowanie w takich gałęziach przemysłu, jak lotnictwo czy przemysł kosmiczny.

Serwis Nauka w Polsce – naukawpolsce.pl

Beton z dodatkiem wody słonej

Zespół dr. hab. inż. Pawła Sikory, prof. ZUT, z Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie opracował recepturę na mieszankę betonową, stosując wodę morską zamiast słodkiej, w ramach międzynarodowego projektu „NanoSeaCon”, nadzorowanego przez dr. Sundara Rathnarajana, absolwenta Indian Institute of Technology Madras (IIT Madras) w Indiach. Projekt był realizowany we współpracy ze szczecińską firmą Laboratorium Budowlano-Drogowe Betotest, a partnerami projektu były Uniwersytet Techniczny w Berlinie i Yonsei University w Seulu (Korea Południowa). Celem prowadzonych badań było stworzenie betonu bez wody słodkiej, której brakuje w wielu rejonach świata, a innowacyjny produkt

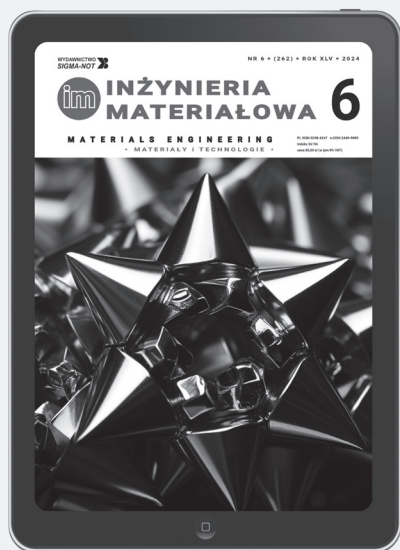
miałby pomóc głównie terenom dotkniętym deficytem wody, takim jak Bliski Wschód, Indie, kraje afrykańskie. Nad rozwiązaniem naukowcy pracowali ponad 2 lata, a powstały beton z wody morskiej charakteryzuje się takimi samymi parametrami, jak materiał tradycyjny. Jak zaznaczono w komunikacie uczelni, *zastosowanie wody morskiej pozwala na przyspieszenie procesu dojrzewania betonu, przez co w niektórych momentach cechuje się on właściwościami nawet lepszymi niż tradycyjny beton*. Naukowcy korzystali z wody morskiej specjalnie przygotowanej w laboratorium, która zawierała uśrednioną liczbę składników, która odzwierciedlała wodę morską w światowych akwenach. Udało się opracować trwały materiał niskiemisyjny, z dużą zawartością dodatków mineralnych jako zamiennika cementu, ale bez utraty właściwości betonu, ponieważ woda morska „zrekompensowała” straty. – *Zmniejszenie ilości cementu powoduje z natury spowolnienie rozwoju wytrzymałości, lecz zastosowanie wody morskiej pozwala na zrekompensowanie tych strat poprzez interakcję składników* – powiedział prof. P. Sikora. Dodatek do mieszanki odpadów budowlanych pomógł zneutralizować jej „słoność” i zablokować potencjalną korozję, co jest ważne w momencie kontaktu ze stałą zbrojenią. Efekty prac naukowców znane są już na arenie międzynarodowej. Zostali oni zaproszeni do grona założycielskiego nowo utworzonego komitetu Amerykańskiego Instytutu Betonu (ACI). W ramach prac Komitetu zostaną opracowane pierwsze międzynarodowe wytyczne do projektowania mieszanek betonowych zawierających wodę słoną.

Serwis Nauka w Polsce – naukawpolsce.pl

Przygotowała mgr Anna Skurzewska

PRENUMERATA CZASOPISMA „INŻYNIERIA MATERIAŁOWA” na 2025 r.

„Inżynieria Materiałowa” można zaprenumerować w portalu SIGMA-NOT lub w Zakładzie Kolportażu Wydawnictwa SIGMA-NOT w jednym z następujących wariantów:



- cena jednego egzemplarza 85,00 zł,
- prenumerata **papierowa**: 492,00 zł + koszt wysyłki 21,00 zł,
- prenumerata **cyfrowa**: 402,00 zł,
- prenumerata **PLUS** wersja **papierowa i cyfrowa** + dostęp do archiwalnych treści: 600,00 zł (bez kosztów wysyłki).

Warunki prenumeraty czasopism fachowych
Wydawnictwa SIGMA-NOT
oraz cenniki prenumeraty można znaleźć
na Portalu Informacji Technicznej
Wydawnictwa SIGMA-NOT www.sigma-not.pl.

Kontakt:

Zakład Poligrafii i Kolportażu,
ul. ks. J. Popiełuszki 19/21, 01-595 Warszawa,
tel.: +48 22 840 35 89, 22 840 30 86, faks: +48 22 891 13 74,
email: prenumerata@sigma-not.pl

Study of the diffusion properties of alginate biopolymer

Badanie właściwości dyfuzyjnych biopolimeru alginianowego

SYLWIA KWIATKOWSKA-MARKS*

ORCID: 0000-0002-0602-5394

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej,
Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich w Bydgoszczy,
ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz;

*e-mail: sylwia.kwiatkowska@pbs.edu.pl

The diffusion properties of calcium alginate biopolymer was investigated by determining the effective diffusion coefficient (D_e) in alginate granules containing 5–10.8% by mass of biosorbent. The influence of the type of sorbed metal ion, process temperature, solution pH and alginate content in the granules was investigated. It turned out that diffusion proceeds better, the more acidic the solution pH and the higher the process temperature. Increasing alginate content in the granules led to a decrease in the D_e value. For selected heavy metal ions D_e value decreases in the following order: $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cr}$. Good agreement of the experimental data with the mathematical model was obtained.

Keywords: diffusion, calcium alginate, biopolymer, heavy metals, effective diffusion coefficient, pH

Właściwości dyfuzyjne biopolimeru, jakim był alginian wapnia, oceniono poprzez wielkość efektywnego współczynnika dyfuzji (D_e) wybranych jonów metali ciężkich w granulkach alginianowych. Granulki zawierały 5–10,8% mas. biosorbentu. Zbadano wpływ rodzaju jonu metalu, temperatury procesu, pH roztworu oraz zawartości alginianu w granulkach. Wartość D_e dla wybranych jonów metali ciężkich malała w kolejności: $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cr}$. Dyfuzja jonów Cu(II) wewnątrz granulek alginianu wapnia przebiegała tym lepiej, im bardziej kwaśny był odczyn roztworu oraz im wyższa była temperatura procesu, a wzrost zawartości alginianu w granulkach prowadził do obniżenia wielkości D_e . Uzyskano dobrą zgodność danych doświadczalnych z modelem matematycznym.

Słowa kluczowe: biopolimer alginianowy, metale ciężkie, efektywny współczynnik dyfuzji, pH

1. WSTĘP

Alginian, odkryty w brunatnicach pod koniec XIX w., jest dziś ważnym produktem przemysłowym. Ponieważ jest „ogólnie uznawany za bezpieczny” (GRAS) [1], to wykorzystuje się go w przemyśle spożywczym jako dodatek do żywności [2] oraz do produkcji kosmetyków jako substancję stabilizującą, zagęszczającą i żelującą. W przemyśle farmaceutycznym wykorzystywany jest do produkcji leków. Zwiększa ich lepkość i powoduje wydłużenie czasu uwalniania leku, co spowalnia wchłanianie, przedłuża efekt leczniczy i zmniejsza skutki uboczne [3]. W przemyśle medycznym alginian stosowany jest do leczenia oparzeń (jako nowoczesny materiał opatrunkowy) oraz w nowych technologiach transplantacyjnych [4]. Stosowany jest również do uzdatniania wody oraz jako sorbent barwników lub metali ciężkich. Żelujące właściwości alginianu wykorzystuje się do unieruchamiania makrocząstek lub organizmów wielokomórkowych [5].

Alginian to liniowy polisacharyd zbudowany z reszt kwasu β -D-mannuronowego (blok M) i α -L-guluronowego (blok G), po-

łączonych wiązaniami 1 → 4 glikozydowymi (rys. 1). Zawiera wiele wolnych grup karboksylowych [6]. Bloki M oraz G mają różną masę cząsteczkową i w alginianie występują w różnych proporcjach i sekwencjach [7].

Zanieczyszczenie toksycznymi związkami metali ciężkich jest poważnym problemem dla środowiska i zagrożeniem dla człowieka. Źródłem zanieczyszczeń metalami ciężkimi jest głównie przemysł chemiczny i pokrewne oraz w mniejszym stopniu rolnictwo. Ważnym zagadnieniem stała się również możliwość odzyskiwania metali cennych ekonomicznie.

Tanie i bardzo wydajne alginiany są szeroko stosowane do biosorpcji metali ciężkich [8–10]. Zalety alginianów jako biosorbentów to m.in.: efektywność, selektywność i brak toksyczności. Z alginianu sodu można uzyskać żelowe granulki, stosując proste technologie. Żel alginianowy przypomina ciało stałe pod względem utrzymania kształtu i odporności na ściskanie. Jednak właściwości fizyczne żeli alginianowych mogą się znacznie różnić. Różnice wynikają ze składu chemicznego samych alginianów, tj.

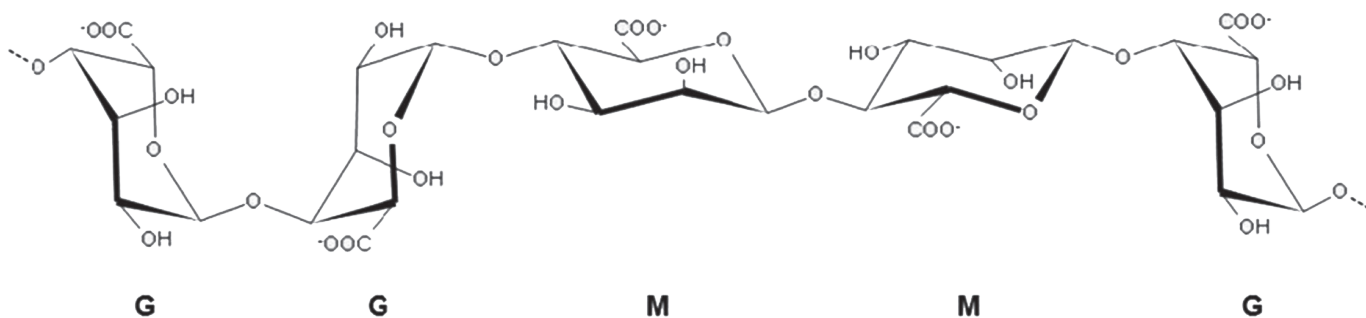


Fig. 1. Structural characteristics of alginates: chain conformation (G block: guluronic acid block; M block: mannuronic acid block; MG block: alternating guluronic acid and mannuronic acid block) [6]

Rys. 1. Budowa alginianów (blok G – blok kwasu guluronowego, blok M – blok kwasu mannuronowego, blok MG – blok kwasu guluronowego i kwasu mannuronowego) [6]

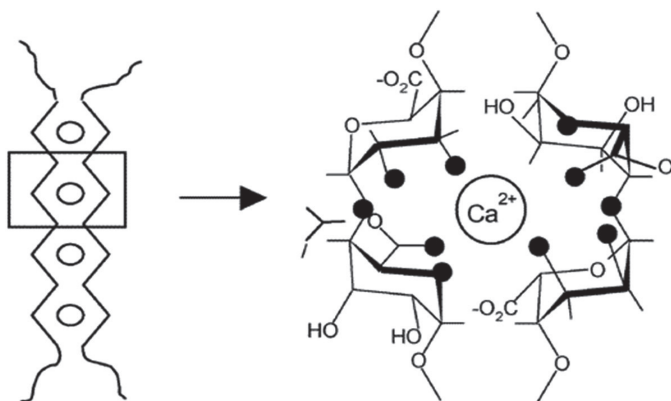


Fig. 2. Schematic drawing of the "egg box" model for the pair of guluronate chains in calcium alginate; dark circles represent oxygen atoms involved in binding calcium ions [16]

Rys. 2. Schematyczne przedstawienie modelu egg-box dla alginianu wapnia; ciemne kółka oznaczają atomy tlenu biorące udział w wiązaniu jonów wapnia [16]

proporcji bloków G i M, kolejności tych bloków, długości samych bloków G oraz całkowitej masy cząsteczkowej polimeru [11].

Do sieciowania granulek alginianowych używano różnych kationów dwuwartościowych (wapnia [12], baru [13] czy też miedzi, kadmu, kobaltu, manganu i niklu [14]). Hydrożele alginianowe otrzymuje się w wyniku wiązania tych kationów z sąsiadującymi blokami G alginianu. W ten sposób tworzy się żel o trójwymiarowej strukturze nazywanej *egg-box* (rys. 2) [15]. Bloki M przybierają kształt rozciągniętej wstążki, natomiast bloki G są regularnie pozaginane, a między nimi tworzy się pusta przestrzeń. Przestrzeń ta odpowiada idealnie rozmiarom jonu wapnia, dlatego alginian wykazuje większe powinowactwa do jonów Ca^{2+} niż do jonów Na^+ . Dodanie jonów wapnia do alginianu bogatego w bloki G powoduje powstanie żelu. Jako źródło jonów wapniowych powszechnie stosuje się CaCl_2 , gdyż w tej soli wapniowej jony Ca^{2+} łatwo dysocjują od jonów Cl^- . Zdysocjowane jony wapnia sieciują grupy karboksylowe z bloków G alginianu sodowego (rys. 3). Formowanie granulek następuje natychmiast, gdyż na powierzchni płynnego alginianu sodowego tworzy się cienka warstwa usieciowanego

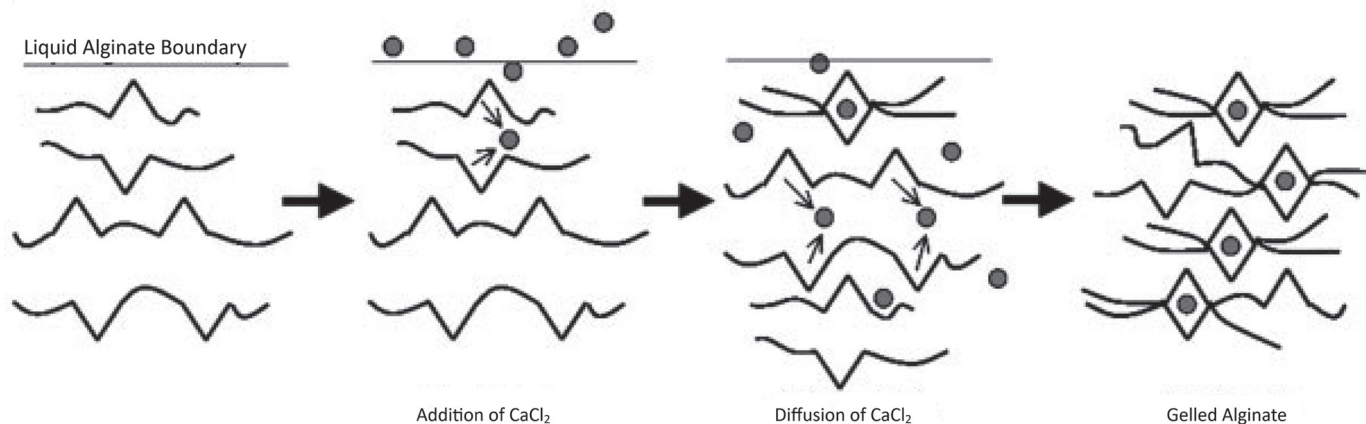


Fig. 3. Diffusion gelling; calcium ions diffuse through the liquid alginate boundary, cross-linking alginate strands [18]

Rys. 3. Żelowanie dyfuzyjne; jony wapnia dyfundują przez granicę płynnego alginianu, sieciując pasma alginianu [18]

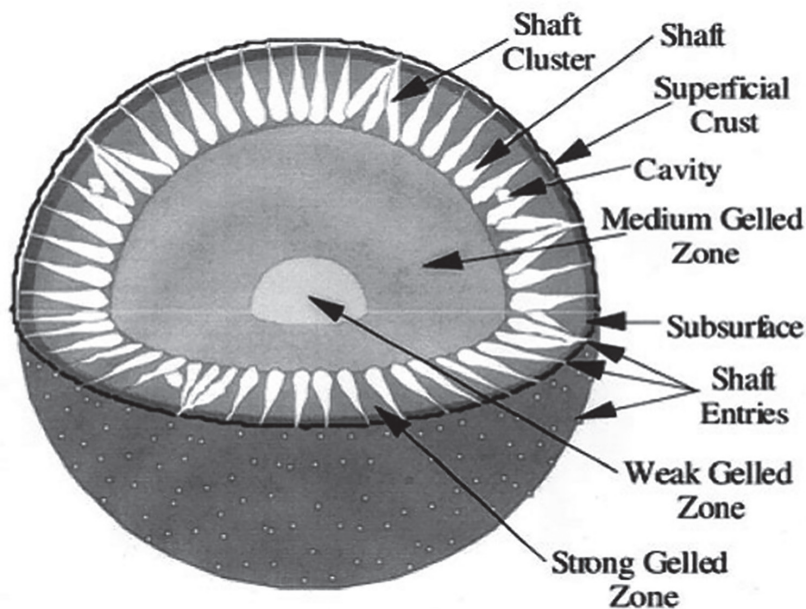


Fig. 4. Schematic representation of the different gel network structures of a Ca-alginate gel bed [19]
Rys. 4. Struktura sieci żelowej w granulce alginianu wapnia [19]

polimeru (alginianu wapnia). Żelowanie granulek w całej ich objętości przebiega jednak powoli. Jony wapnia dyfundują do wnętrza granulki, w głąb sieci polimeru, powodując powolną modyfikację tej sieci. W miarę postępu czasu zwiększa się grubość warstwy przereagowanej (usieczowanej). W wyniku żelowania zmniejszają się masa i objętość granulek [17].

Biosorbent alginianowy produkowany jest najczęściej w postaci kulistych granulek alginianu wapnia. Powstałe granulki alginianowe mają heterogeniczną strukturę (rys. 4), ponieważ jony wapniowe nie są równomiernie rozłożone wewnątrz granulki. W granulce wyróżnić można 3 strefy różniące się stopniem żelowania: mocno, średnio i słabo żelowaną. Im bliżej jądra granulki, tym żelowanie jest słabsze.

Poprzez kontrolę szybkości żelowania można otrzymać granulki posiadające zewnętrzną powłokę żelową i płynny rdzeń, co umożliwia enkapsulację biomateriałów wrażliwych na pH [20].

Istnieją metody otrzymywania granulek homogenicznych [18], ale takie granulki są rzadko stosowane w biosorpcji metali ciężkich.

Jony metali ciężkich znajdujące się w roztworach wodnych wykazują większe powinowactwo i wiążą się z alginianami. Kation wapniowy z sieci polimerowej granulek zastępowany jest przez kation metalu z roztworu. Uzyskuje się granulki zawierające usuwany metal. Wymiana kationu wapniowego na kation sorbowanego metalu wpływa na właściwości granulek alginianowych.

Sorpcja metali zachodzi w całej strukturze granulek alginianowych, można je zatem traktować jako porowaty wymiennicz jonowy o dużej przenikalności i pojemności [21]. Granulki alginia-

nowe można stosować w identycznych rozwiązaniach procesowych i aparaturowych jak w przypadku wymienniczy jonowych. Ponadto obsadzone metalem granulki można regenerować za pomocą kwasów, odzyskując metal. Zregenerowane granulki mogą kolejny raz posłużyć do usuwania dalszej porcji metalu.

Ze względu na swoje liczne zalety alginiany wciąż są przedmiotem intensywnych badań [22–24].

Szybkość sorpcji/desorpcji metali ciężkich na porowatych granulach alginianowych jest limitowana dyfuzją wewnętrzną [25], którą charakteryzuje efektywny współczynnik dyfuzji D_e . Określono wartość D_e wybranych jonów metali ciężkich w granulach alginianowych, w celu oceny ich właściwości dyfuzyjnych. W wielu publikacjach dotyczących sorpcji metali ciężkich na alginianach autorzy skupiają się na wyznaczeniu maksymalnej pojemności sorpcyjnej granulek, zupełnie pomijając wpływ

efektywnego współczynnika dyfuzji. Ponadto większość danych literaturowych dotyczy granulek o stosunkowo małej zawartości alginianu (do 4%). W pracy zastosowano zmodyfikowaną metodę wytwarzania granulek, dzięki której otrzymano granulki zawierające 5–10,8% mas. alginianu. Sprawdzone, jak na wartość D_e wpływa rodzaj sorbowanego metalu, zawartość alginianu w granulach oraz pH i temperatura roztworu.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. MATERIAŁY

Granulki wyprodukowano z powszechnie używanego alginianu sodu DMF firmy KELCO oraz alginianu o małej lepkości (~250 cps) firmy SIGMA. Źródłem jonów metali użytych do doświadczeń były odczynniki zakupione w Avantor Performance Materials Poland SA: CuCl_2 , CdCl_2 , ZnCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$.

2.1.1. PRODUKCJA GRANULEK ALGINIANOWYCH

Granulki alginianu wapnia otrzymano metodą, która wymagała przygotowania zawiesiny alginianowej. Do otrzymania zawiesiny używano alkoholu etylowego o stężeniu 96% obj., który mieszano w odpowiednich proporcjach z wodą destylowaną. Do tak przygotowanej mieszaniny wprowadzano odpowiednią ilość alginianu sodowego i dokładnie mieszano. Granulki produkowano mechanicznie, wytłaczając (za pomocą pompy infuzyjnej SCAN-1 M) zawiesinę alginianową do roztworu sieciującego zawierającego jony wapnia (0,18 M roztwór CaCl_2). Zastosowanie tej metody po-

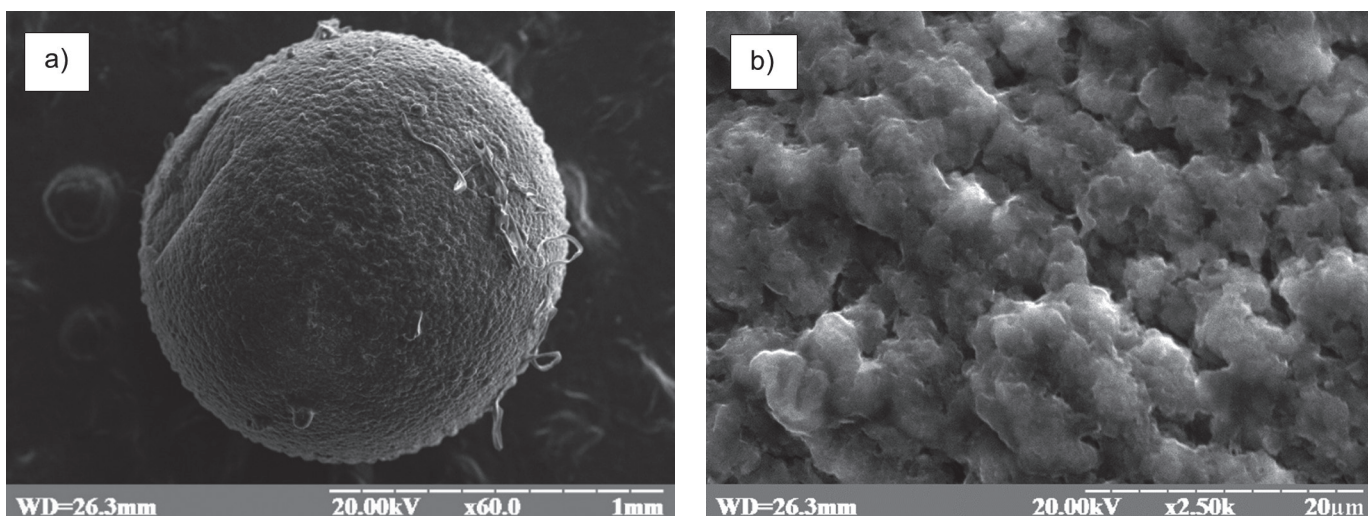


Fig. 5. 5% calcium alginate bead: a) 60 times magnification, b) 2500 times magnification

Rys. 5. Granulka zawierająca 5% alginianu wapnia: a) powiększenie 60 razy, b) powiększenie 2500 razy

zwoiliło wyprodukować granulki o zawartości alginianu 5,0–10,8% mas. Na rys. 5. przedstawiono zdjęcia SEM otrzymanych granulek alginianu wapnia zawierających 5% alginianu.

Przed użyciem do doświadczeń granulki przemywano wodą destylowaną, aby z porów granulek wypłukać jony wapniowe mogące wpływać na wskazania konduktometru. Następnie granulki nasycano przez 1 dobę, zanurzając je w wodnym roztworze soli odpowiedniego metalu.

Na rys. 6 przedstawiono aparaturę do produkcji granulek alginianu wapnia.

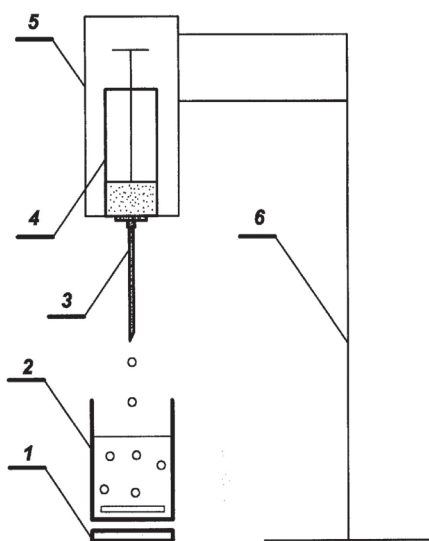


Fig. 6. Equipment for the production of beads; 1 – magnetic stirrer, 2 – beaker with cross-linking solution, 3 – needle, 4 – syringe with alginate suspension, 5 – infusion pump SCAN-1M, 6 – stand

Rys. 6. Schemat aparatury do produkcji granulek; 1 – mieszadło magnetyczne, 2 – zlewka z roztworem sieciującym, 3 – igła, 4 – strzykawka z zawiesiną alginianową, 5 – pompa infuzyjna SCAN-1M, 6 – statyw

2.2. METODYKA BADAŃ

Proces sorpcji jonów metali na sorbencie alginianowym obejmuje: (i) przenoszenie sorbatu z wnętrza fazy płynnej do otoczenia sorbentu, (ii) wnikanie masy do zewnętrznej powierzchni sorbentu (dyfuzja zewnętrzna, zwana też dyfuzją przez film), (iii) dyfuzję sorbatu przez labirynt porów sorbentu do jego wnętrza (dyfuzja wewnętrzna) oraz (iv) sorpcję sorbatu na centrach aktywnych wewnętrznej powierzchni sorbentu. Jeśli roztwór sorbatu jest intensywnie mieszany, to etapy i i ii nie wpływają na kinetykę sorpcji. Sorpcja na centrach aktywnych jest również etapem szybkim. Dlatego często sugeruje się, że etapem limitującym szybkość procesu sorpcji metali na granulkach alginianowych jest dyfuzja wewnętrzna, czyli etap iii [26].

Szybkość dyfuzji wyznacza się na podstawie zmian stężenia sorbatu w roztworze. Pomiary współczynnika dyfuzji można wykonywać zarówno w układzie otwartym, jak i zamkniętym. Częściej stosowany jest układ zamknięty, ze względu na swoją prostotę. Pomiary D_e można prowadzić dla dyfuzji substancji z roztworu do granulek lub odwrotnie.

Efektywny współczynnik dyfuzji D_e wyznaczono metodą konduktometryczną, która polega na pomiarze zmian przewodnictwa roztworu, do którego z granulek alginianowych dyfundują jony badanego metalu. Zmiany przewodnictwa są zależne od efektywnego współczynnika dyfuzji. Aparaturę do wyznaczania efektywnego współczynnika dyfuzji przedstawiono na rys. 7. Składała się ona ze zlewki (2) o pojemności 120 mL, termostatowanego płaszczu wodnego (1), mieszałki magnetycznej (4), termometru (5) i konduktometru z elektrodą (6).

Pomiary prowadzono w układzie zamkniętym. Mierzono dyfuzję jonów metalu z granulek do roztworu, a o szybkości procesu decydował efektywny współczynnik dyfuzji. Po wrzuceniu nasyczonego metalem granulek do wody destylowanej następowała dyfuzja jonów metalu z porów granulek do roztworu. Wzrost stężenia

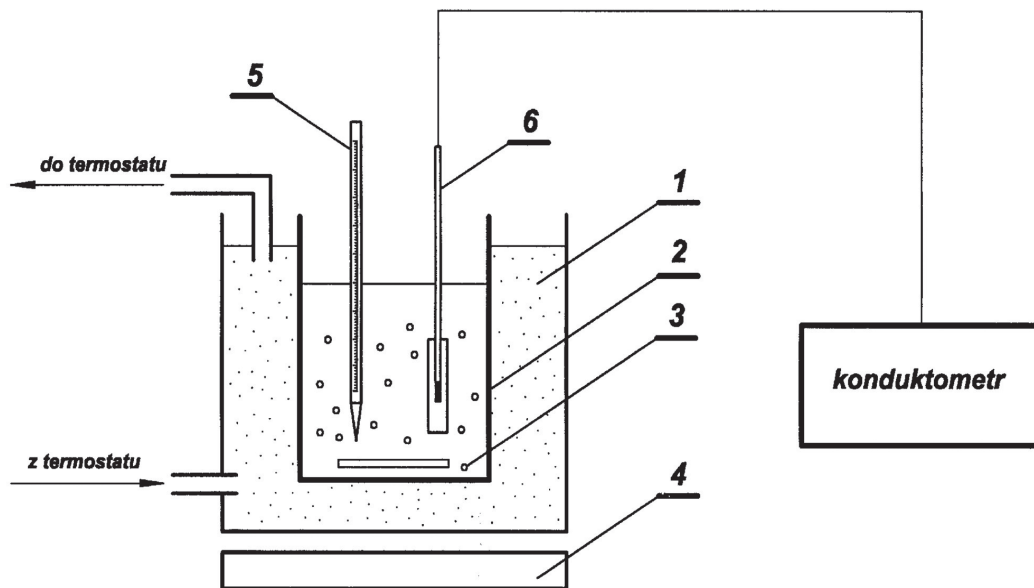


Fig. 7. Setup for determination of effective diffusion coefficient; 1 – thermostated water jacket, 2 – beaker, 3 – alginate beads, 4 – magnetic stirrer, 5 – thermometer, 6 – conductometric electrode

Rys. 7. Schemat aparatury do wyznaczania efektywnego współczynnika dyfuzji; 1 – termostatowany płaszcz wodny, 2 – zlewka, 3 – granulki alginianowe, 4 – mieszadło magnetyczne, 5 – termometr, 6 – elektroda konduktometryczna

jonów metalu w roztworze prowadził do wzrostu przewodnictwa tego roztworu.

Do zlewki zawierającej 100 cm³ wody destylowanej o znanym pH wprowadzano taką ilość nasyconych solą metalu granulki alginianu, aby ich łączna objętość nie przekraczała 1 cm³. Zawartość zlewki termostatowano oraz intensywnie mieszano, aby wyeliminować opory dyfuzji zewnętrznej i zapewnić idealne wymieszanie w układzie. Przewodnictwo roztworu mierzono za pomocą konduktometru CPC-551 firmy ELMETRON, w ściśle określonych odstępach czasu, aż do ustalenia się jego wartości na stałym poziomie. Ponieważ objętość próbki sorbentu była ponad 100 razy mniejsza niż objętość wody destylowanej, a zależność przewodnictwa od stężenia miała charakter liniowy (potwierdziły to wykonane wcześniej badania), dlatego do obliczenia efektywnego współczynnika dyfuzji stosowano równanie (1) uzyskane w wyniku przekształcenia równania dyfuzji nieustalonej:

$$\frac{P_t}{P_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D_e n^2 \pi^2 t}{R^2}\right) \quad (1)$$

w którym P_t oznacza przewodnictwo roztworu po czasie t , μS , P_∞ przewodnictwo roztworu po czasie ∞ , μS , D_e efektywny współczynnik dyfuzji, m²/s, t czas, s, a R promień granulki, m.

Przeprowadzono analizę, na podstawie której stwierdzono, że można uzyskać wystarczającą dokładność wyników, jeśli do wyznaczenia efektywnego współczynnika dyfuzji jonów metali w granulach alginianu wapnia wykorzysta się $n = 6$ pierwszych członów powyższego równania. D_e obliczono, stosując procedurę optymalizacyjną regresji nieliniowej Levenberga i Marquarda.

2.3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

2.3.1. WPŁYW RODZAJU ZASORBOWANEGO JONU METALU

Zbadano, czy rodzaj zasorbowanego jonu metalu ma wpływ na efektywność dyfuzji wewnątrz granulki alginianowych. Przebadano 5 różnych metali pochodzących z ich soli chlorkowych lub azotowych: CuCl₂, CdCl₂, ZnCl₂, Pb(NO₃)₂ i Cr(NO₃)₃. Do testów użyto azotanu ołowiu, ponieważ chlorek ołowiu trudno rozpuszcza się w wodzie. Wszystkie doświadczenia przeprowadzono przy stałym pH roztworu równym 5,0 i w stałej temp. 25°C. Uzyskane wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 1. Uzyskano wysokie współczynniki korelacji. W badanej temperaturze i w pH = 5 największe D_e uzyskano dla dyfuzji jonów Cu²⁺, a najmniejsze dla Cr³⁺. Wartość D_e w przypadku granulki zawierających 5,7% alginianu wapnia malała w kolejności: Cu > Zn > Pb > Cd > Cr. Szereg ten różnił się od szeregu opisującego wielkość promieni jonowych badanych kationów metali: Cr³⁺ (64 pm) < Cu²⁺ < Pb²⁺ < Cd²⁺ < Zn²⁺. Stąd wniosek, że na dyfuzję wpływał najprawdopodobniej również anion z soli metalu. Ponadto trójodwartni kation chromu, mimo że jest najmniejszy, to jego dyfuzja w granulach alginianowych była o wiele gorsza niż pozostałych kationów dwudodatnich, a jego współczynnik dyfuzji był 4,4 razy mniejszy od współczynnika dyfuzji miedzi (największe D_e) oraz 3,1 razy mniejszy w porównaniu z kadmem, który miał najmniejszy D_e spośród dwudodatnich kationów.

Ponieważ najlepsze wyniki uzyskano dla jonów miedzi, to badania wpływu pH, temperatury i zawartości alginianu prowadzono z użyciem właśnie tych jonów.

Table 1. Dependence of D_e on the type of diffusing metal
Tabela 1. Zależność D_e od rodzaju dyfundującego metalu

Granulka	Rodzaj jonu	$D_e \cdot 10^{-9}, \text{m}^2/\text{s}$	Współczynnik korelacji	Wielkość promienia jonu metalu, pm
Alginate DMF (zawartość alginianu 5,7% mas., średnica granulek 2,8 mm, pH = 5,0, temp. 25°C)	Cu^{2+}	0,84	0,989	72
	Zn^{2+}	0,66	0,982	103
	Pb^{2+}	0,64	0,991	83
	Cd^{2+}	0,59	0,987	84
	Cr^{3+}	0,19	0,976	64

2.3.2. WPŁYW PH

Badania wykonano w temp. 20°C. Zakres badanego pH wynosił 2–5. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 2 i na rys. 8. Wysokie współczynniki korelacji świadczą o dobrej zgodności danych doświadczalnych z modelem matematycznym.

Odnotowano spadek wartości D_e spowodowany wzrostem pH, a największy współczynnik dyfuzji wyznaczono dla pH = 2. Można zatem wnioskować, że dyfuzja wewnątrz granulek alginianowych przebiegała najlepiej w niskim pH, gdyż obniżenie pH z wartości 5 do 2 spowodowało prawie 3-krotny wzrost wartości D_e .

Table 2. The effect of pH on the effective diffusion coefficient of Cu(II) in alginate beads
Tabela 2. Wpływ pH na efektywny współczynnik dyfuzji Cu(II) w granulkach alginianowych

Granulka	pH	$D_e \cdot 10^{-9}, \text{m}^2/\text{s}$	Współczynnik korelacji
Alginate DMF (zawartość alginianu 5,0% mas., średnica granulek 2,9 mm, temp. 20°C)	2,0	1,10	0,9862
	2,8	0,87	0,9906
	3,5	0,67	0,9844
	4,1	0,54	0,9986
	5,0	0,40	0,9863

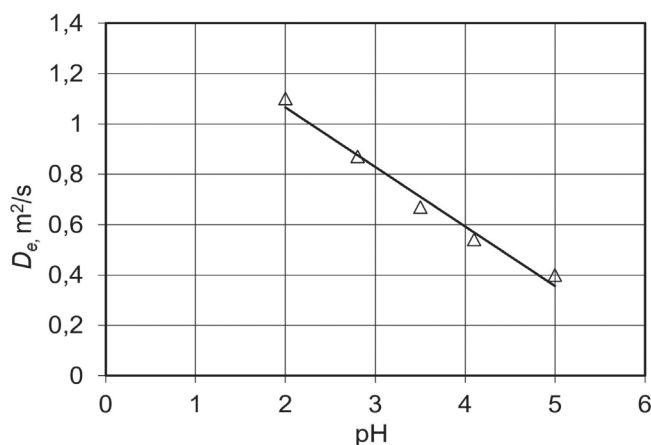


Fig. 8. The effect of pH on the effective diffusion coefficient of Cu(II) in alginate beads
Rys. 8. Wpływ pH na efektywny współczynnik dyfuzji Cu(II) w granulkach alginianowych

2.3.3. WPŁYW TEMPERATURY

W literaturze mamy wiele sprzecznych doniesień o wpływie temperatury na właściwości dyfuzyjne i sorpcyjne alginianów, dlatego postanowiono sprawdzić, jaki będzie wpływ temperatury na proces sorpcji jonów miedzi na granulkach alginianu wapnia. Badania wykonano dla temp. 20–50°C i dla pH = 2, ponieważ poprzednie badania pokazały, że w tym pH efektywny współczynnik dyfuzji był największy. Uzyskane wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 3 i na rys. 9.

Table 3. Effect of temperature on the effective diffusion coefficient of Cu(II) in alginate beads
Tabela 3. Wpływ temperatury na efektywny współczynnik dyfuzji Cu(II) w granulkach alginianowych

Granulka	Temperatura, °C	$D_e \cdot 10^{-9}, \text{m}^2/\text{s}$	Współczynnik korelacji
Alginate o małej lepkości (zawartość alginianu 5,0% mas., średnica granulek 2,9 mm, pH = 2,0)	20	1,20	0,9661
	35	1,28	0,9784
	50	2,01	0,9904

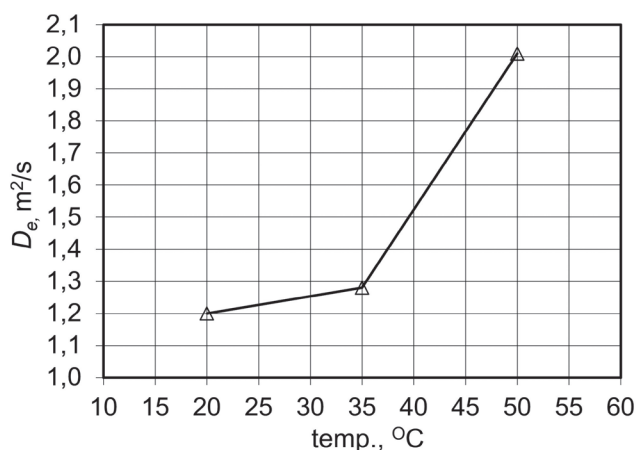


Fig. 9. Effect of temperature on the effective diffusion coefficient of Cu(II) in alginate beads
Rys. 9. Wpływ temperatury na efektywny współczynnik dyfuzji Cu(II) w granulkach alginianowych

Odnotowano wzrost wartości D_e spowodowany wzrostem temperatury prowadzenia procesu, co świadczy o tym, że zwiększenie temperatury sprzyjało procesowi dyfuzji Cu(II) w granulach alginianowych. Podniesienie temperatury o 15°C (z 20°C do 35°C) skutkowało tylko 6,6-proc. wzrostem wartości efektywnego współczynnika dyfuzji. Natomiast wartość D_e w temp. 50°C była większa o 67,5% niż wartość D_e w temp. 20°C. Podniesienie temperatury było więc korzystne dla procesu, jednak należy pamiętać o kosztach związanych ze zwiększaniem temperatury.

2.3.4. WPŁYW ZAWARTOŚCI ALGINIANU W GARNULKACH

Zmodyfikowana metoda otrzymywania granul o wysokiej zawartości alginianu umożliwiła otrzymanie granul, których nie można było wyprodukować szeroko stosowaną w literaturze metodą wyłaczania wodnego roztworu alginianu sodu, ze względu na jego dużą lepkość. Zastosowanie alkoholowej zawiesiny alginianu sodu pozwoliło uzyskać granulki zawierające nawet kilkakrotnie więcej alginianu. Badania przeprowadzono dla granulki zawierających 5–10,8% mas. alginianu wapnia, w temp. 20°C i dla pH = 2. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 4 i na rys. 10.

Zgodnie z mechanizmem procesu dyfuzji w porowatych nośnikach wzrost zawartości alginianu w granulach prowadził do obniżenia wielkości D_e . Badania potwierdziły utrudnioną dyfuzję jonów Cu(II) w granulach o wyższej zawartości alginianu. Im większa zawartość alginianu w granulach, tym niższa wartość D_e . Dla granulki zawierających ponad 2 razy więcej alginianu (10,8% mas.) wartość D_e obniżyła się o 13%.

W tabeli 5 przedstawiono wartości efektywnego współczynnika dyfuzji różnych metali ciężkich w granulach alginianowych prezentowane w dostępnej literaturze. Uzyskane przez innych badaczy wartości efektywnych współczynników dyfuzji, nawet dla dyfuzji tego samego jonu metalu, są niejednokrotnie o rząd wielkości różne w zależności od sposobu obliczania i warunków środowiskowych. Ponadto nie w każdej pozycji literaturowej udostępnione są wszystkie dane dotyczące pH, temperatury lub zawartości alginianu w granulach.

Table 4. Effect of alginate content on the effective diffusion coefficient of Cu(II) in alginate beads

Tabela 4. Wpływ zawartości alginianu na efektywny współczynnik dyfuzji Cu(II) w granulach alginianowych

Granulka	Zawartość alginianu, % mas.	$D_e \cdot 10^{-9}$, m ² /s	Współczynnik korelacji
Alginian o małej lepkości (pH = 2,0, temp. 20°C)	5,0	1,28	0,9877
	6,4	1,24	0,9799
	10,8	1,11	0,9941

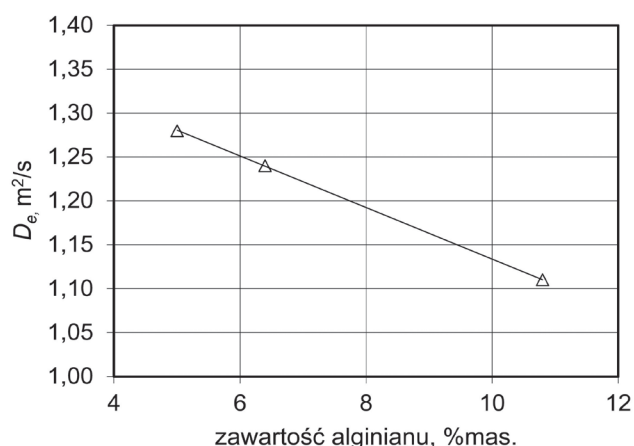


Fig. 10. Effect of alginate content on the effective diffusion coefficient of Cu(II) in alginate beads

Rys. 10. Wpływ zawartości alginianu na efektywny współczynnik dyfuzji Cu(II) w granulach alginianowych

Table 5. Effective diffusion coefficients of heavy metal ions in alginate beads

Tabela 5. Efektywne współczynniki dyfuzji jonów metali ciężkich w granulach alginianowych

Metal ciężki	$D_e \cdot 10^{-9}$, m ² /s	pH	Temperatura, °C	Zawartość alginianu w granulach, % mas.	Źródło
Cd(II)	0,30	-	-	2	[27]
	0,6	4,0	-	-	[28]
	1,9	4,5	25	2	[29]
	0,0134	5,0	23	-	[30]
Cu(II)	0,98–1,08	-	25	3	[31]
	0,115	3,9	20	-	[32]
Cr(III)	2,39	-	10	6,2	[33]
	0,47	-	10	6,2	

4. PODSUMOWANIE

Proces sorpcji badanych jonów metali na granulkach alginianowych jest bardzo szybki, a ograniczać go mogą jedynie zjawiska dyfuzyjne. Wartość efektywnego współczynnika dyfuzji jonów metali w granulkach alginianowych zależy od rodzaju sorbowanego metalu, temperatury, pH i zawartości alginianu w granulkach biosorbentu.

Wartość efektywnego współczynnika dyfuzji dla granulek alginianu wapnia maleje w kolejności: $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cr}$.

Wzrost temperatury prowadzenia procesu przyczynia się do wzrostu wartości efektywnego współczynnika dyfuzji.

Odnotowano spadek wartości D_e spowodowany wzrostem pH roztworu, a największy współczynnik dyfuzji wyznaczono dla $\text{pH} = 2$.

Wzrost zawartości alginianu w granulkach prowadzi do obniżenia wielkości D_e , co jest zgodne z mechanizmem procesu dyfuzji w porowatych nośnikach.

LITERATURA

- [1] Nedovic V., Kalusevic A., Manojlovic V., Levic S., Bugarski B.: An overview of encapsulation technologies for food applications. *Proc. Food Sci.* 1 (2011) 1806–1815.
- [2] Puguang J.M.C., Yu X., Kim H.: Diffusion characteristics of different molecular weight solutes in Ca-alginate gel beads. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 469 (2015) 158–165.
- [3] Murata Y., Sasaki N., Miyamoto E., Kawashima S.: Use of floating alginate gel beads for stomach-specific drug delivery. *Eur. J. Pharma. Biopharma.* 50 (2000) 221–226.
- [4] Hay I.D., Rehman Z.U., Ghafoor A., Rehm B.H.A.: Bacterial biosynthesis of alginates. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85 (2010) 752–759.
- [5] Perullini M., Orias F., Durrieu C., Jobbágy M., Bilmes S.A.: Co-encapsulation of *Daphnia magna* and microalgae in silica matrices, a stepping stone toward a portable microcosm. *Biotechnol. Rep.* 4 (2014) 147–150.
- [6] Ren H., Gao Z., Wu D., Jiang J., Sun Y., Luo C.: Efficient Pb(II) removal using sodium alginate-carboxymethyl cellulose gel beads. Preparation, characterization, and adsorption mechanism. *Carbohydr. Polym.* 137 (2016) 402–409.
- [7] Amsden B., Turner N.: Diffusion characteristics of calcium alginate gels. *Biotechnol. Bioeng.* 65 (1999) 605–610.
- [8] Papageorgiou S.K., Katsaros F.K., Kouvelos E.P., Kanellopoulos N.K.: Prediction of binary adsorption isotherms of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} on calcium alginate beads from single adsorption data. *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 1347–1354.
- [9] Song D., Park S.J., Kang H.W., Park S.B., Han J.I.: Recovery lithium(II), strontium(II) and lanthanum(III) using calcium alginate beads. *J. Chem. Eng. Data* 58 (2013) 2456–2457.
- [10] Nastaj J., Przewłocka A., Rajkowska-Myśliwiec M.: Biosorption of Ni(II), Pb(II) and Zn(II) on calcium alginate beads: equilibrium, kinetic and mechanism studies. *Pol. J. Chem. Technol.* 18 (3) (2016) 81–87.
- [11] Marcos B., Gou P., Arnau J., Comaposada J.: Influence of processing conditions on the properties of alginate solutions and wet edible calcium alginate coatings. *LWT* 74 (2016) 271–279.
- [12] Papageorgiou S.K., Kouvelos E.P., Katsaros F.K.: Calcium alginate beads from *Laminaria digitata* for the removal of Cu^{+2} and Cd^{+2} from dilute aqueous metal solutions. *Desalination* 224 (2008) 293–306.
- [13] Bajpai S.K., Sharma S.: Investigation of swelling/degradation behaviour of alginate beads crosslinked with Ca^{2+} and Ba^{2+} ions. *React. Funct. Polym.* 59 (2004) 129–140.
- [14] Ouwerx C., Velings N., Mestdagh M.M.: Axelos M.A.: Physico-chemical properties and rheology of alginate gel beads formed with various divalent cations. *Polym. Gels Networks* 6 (1998) 393–408.
- [15] He X., Liu Y., Li H., Li H.: Single-stranded structure of alginate and its conformation evolution after an interaction with calcium ions as revealed by electron microscopy. *RSC Adv.* 6 (115) (2016) 114779–114782.
- [16] Braccini I., Pérez S.: Molecular basis of Ca^{2+} -induced gelation in alginates and pectins. The egg-box model revisited. *Biomacromolecules* 2 (4) (2001) 1089–1096.
- [17] Velings N., Mestdagh M.M.: Physicochemical properties of alginate gel beads. *Polym. Gels Networks* 3 (1995) 311–330.
- [18] Nunamaker E.A., Purcell E.K., Kipke D.R.: In vivo stability and biocompatibility of implanted calcium alginate disks. *J. Biomed. Mater. Res. Part A* 83 (4) (2007) 1128–1137.
- [19] Bienaime Ch., Barbotin J., Nava-Saucedo J.: How to build an adapted and bioactive cell microenvironment? A chemical interaction study of the structure of Ca-alginate matrices and their repercussion on confined cells. *J. Biomed. Mater. Res. Part A* 67 (2) (2003) 376–88.
- [20] Spedalieri C., Sicard C., Perullini M., Brayner R., Coradin T., Livage J.: Silica@proton-alginate microreactors. A versatile platform for cell encapsulation. *J. Mater. Chem.* 3 (2015) 3189–3194.
- [21] Ibanez J.P., Umetsu Y.: Removal of heavy metal ions by using alginate beads. *Proc. V Int. Conf. on Clean Technologies for the Mining Industry, Santiago-Chile 2000*, 49–58.
- [22] Chiew C.S.C., Yeoh H.K., Pasbakhsh P., Poh P.E., Tey B.T., Chan E.S.: Stability and reusability of alginate-based adsorbents for repetitive lead (II) removal. *Polym. Degrad. Stab.* 123 (2016) 146–154.
- [23] Thakur S., Sharma B., Verm A., Chaudhary J., Tamulevicius S., Thakur V.K.: Recent progress in sodium alginate based sustainable hydrogels for environmental applications. *J. Clean Prod.* 198 (2018) 143–159.
- [24] Hu Ch., Lu W., Mata A., Nishinari K., Fang Y.: Ions-induced gelation of alginate. Mechanisms and applications. *Int. J. Biol. Macromol.* 177 (2021) 578–588.
- [25] Jang K.L.: Diffusivity of Cu^{2+} in calcium alginate gel beads. *Bioechnol. Bioeng.* 43 (1994) 183–185.
- [26] Lagoa R., Rodrigues J.R.: Evaluation of dry protonated calcium alginate beads for biosorption applications and studies of lead uptake. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 143 (2007) 115–128.
- [27] Klimiuk E., Kuczajowska-Zadrożna M.: The effect of poly(vinyl alcohol) on cadmium adsorption and desorption from alginate adsorbents. *Pol. J. Environ. Stud.* 11 (2002) 375–384.
- [28] Volesky B.: Biosorption process simulation tools. *Hydrometallurgy* 71 (2003) 179–190.
- [29] Papageorgiou S.K., Kouvelos E.P., Katsaros F.K., Nolan J.W., Le Delt H., Kanellopoulos N.K.: Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*. *J. Hazard. Mater.* B137 (2006) 1765–1772.
- [30] Apel M.L., Torma A.E.: Determination of kinetics and diffusion coefficients of metal sorption on Ca-alginate beads. *Can. J. Chem. Eng.* 71 (1993) 652–656.
- [31] Lewandowski Z., Roe F.: Diffusivity of Cu^{2+} in calcium alginate gel beads. Recalculation. *Biotechnol. Bioeng.* 43 (1994) 186.
- [32] Arevalo E., Rendueles M., Fernandez A., Rodrigues A., Diaz M.: Uptake of copper and cobalt in a complexing resin. Shrinking-core model with two reaction fronts. *Sep. Purif. Technol.* 13 (1998) 37–46.
- [33] Araujo M.M., Teixeira J.A.: Trivalent chromium sorption on alginate beads. *Int. Biodeter. Biodegr.* 40 (1997) 63–74.

PAMIĘTAJ O PRENUMERACIE INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ!

on-line na www.sigma-not.pl lub prenumerata@sigma-not.pl, i.materialowa@sigma-not.pl

An influence of cooling intensity and strip pulling speed on the progress of steel solidification in continuous casting processes

Wpływ intensywności chłodzenia oraz prędkości wyciągania pasma na postęp krzepnięcia stali w procesach ciągłego odlewania

KRZYSZTOF SOŁEK

ORCID: 0000-0003-1687-3933

AGH w Krakowie, Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej,
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków;
e-mail: ksolek@metal.agh.edu.pl

Continuous casting processes are characterized by increased efficiency compared to the technology of casting into ingot molds, and also guarantee reduced energy consumption of steel production in the final energy balance. This is due to the elimination of one production stage, in the form of the slabbing mill. The efficiency of continuous casting processes is regulated by the speed of strip pulling, which forces the adjustment of the cooling intensity in order to obtain the progress of the solidification process appropriate for a given installation. This work was an attempt to answer the question of how the solidification process changes with the change of the casting speed and cooling intensity. The tests were performed for selected low-carbon steel. The work also estimated the ratio of the percentage change in cooling parameters to the percentage change in the casting speed, which is particularly important from the point of view of controlling continuous casting processes. The main objective of the work was to demonstrate the possibility of developing simple maps of continuous casting parameters of selected steel in the zone under the crystallizer for the purpose of process control.

Keywords: steel, continuous casting, crystallization, Fourier-Kirchhoff equation

Procesy ciągłego odlewania charakteryzują się zwiększoną wydajnością w stosunku do technologii odlewania do wlewnic, a także gwarantują zmniejszoną energochłonność produkcji stali w końcowym bilansie energetycznym. Jest to spowodowane wyeliminowaniem jednego z etapów produkcji w postaci walcowni slabing. Wydajność procesów ciągłego odlewania jest regulowana prędkością wyciągania pasma, która wymusza dostosowanie intensywności chłodzenia, tak aby uzyskać właściwy dla danej instalacji postęp procesu krzepnięcia. Podjęto próbę odpowiedzi na pytanie, jak zmienia się proces krzepnięcia wraz ze zmianą prędkości odlewania oraz intensywności chłodzenia. Badania wykonano dla wybranej stali niskowęglowej. W pracy oszacowano również stosunek procentowej zmiany parametrów chłodzenia do procentowej zmiany prędkości odlewania, co jest szczególnie istotne z punktu widzenia sterowania procesami ciągłego odlewania. Podstawowym celem pracy było pokazanie możliwości opracowania prostych map parametrów ciągłego odlewania wybranej stali, w strefie pod krystalizatorem, na potrzeby sterowania procesem.

Słowa kluczowe: stal, ciągłe odlewanie, krystalizacja, równanie Fouriera i Kirchhoffa

1. WSTĘP

Procesy ciągłego odlewania charakteryzują się koniecznością zastosowania precyzyjnych parametrów technologicznych, które umożliwiają uzyskanie profilu temperatury dającego właściwy postęp procesu krzepnięcia. Proces ten powinien gwarantować powstanie wystarczająco grubego, a zatem wytrzymałego naskórka w strefie krystalizatora (pierwotna strefa chłodzenia), tak aby nie wystąpił wyciek ciekłej kąpieli. Z kolei w strefie chłodzenia wodnego (wtórna strefa chłodzenia) oczekuje się rozkładu temperatur umożliwiającego prostowanie krzepnącego pasma w najczęściej stosowanych łukowych instalacjach.

W procesach ciągłego odlewania występują trzy proste mechanizmy wymiany ciepła opisujące chłodzenie pasma, a mianowicie przewodzenie (kondukcja), unoszenie (konwekcja) oraz promieniowanie. W zależności od zadasowanych rozwiązań

technologicznych, charakterystycznych dla poszczególnych stref chłodzenia, występują kombinacje wspomnianych mechanizmów wymiany ciepła. W strefie krystalizatora dominującymi mechanizmami są przewodzenie oraz promieniowanie. W strefie natrysków wodnych oraz w strefie chłodzenia w powietrzu dominującymi mechanizmami są konwekcja oraz promieniowanie. Proces przewodzenia ciepła jest opisany warunkiem brzegowym drugiego rodzaju (Prawem Fouriera) (1):

$$q = -\lambda \cdot \nabla T \quad (1)$$

w którym q oznacza gęstość strumienia ciepła, λ współczynnik przewodzenia ciepła, a T temperaturę.

Z kolei konwekcja i promieniowanie to warunki brzegowe trzeciego rodzaju, które można zapisać w postaci równań (2) i (3):

$$-\lambda \nabla T \cdot \mathbf{n} = \alpha \cdot (T - T_{ext}), \quad (2)$$

$$-\lambda \nabla T \cdot \mathbf{n} = \sigma_{SB} f_k e \cdot (T^4 - T_{ext}^4) \quad (3)$$

w których $\mathbf{n}$ oznacza wektor normalny do powierzchni pasma, α współczynnik wymiany ciepła, T_{ext} temperaturę otoczenia, e współczynnik emisyjności, f_k współczynnik kształtu, a σ_{SB} 5,669·10⁸ W/(m²K⁴) jest stałą Stefana i Boltzmanna.

Parametry sterowania, a w szczególności prędkość ciągłego odlewania oraz intensywność chłodzenia, mają istotny wpływ na morfologię struktury [1–3] oraz wielkość naprężeń w krzepnących wlewkach [4, 5]. Dlatego bardzo istotne są mapy parametrów procesu pozwalające prowadzić odlewanie w oparciu o różne konfiguracje tych parametrów. W literaturze szeroko opisano wyżej wymienione mechanizmy przejmowania ciepła we wtórnej strefie chłodzenia. Zaliczają się do nich radiacja, konwekcja oraz przenikanie ciepła, w szczególności w trakcie kontaktu pasma z rolkami ciągnąco-przewodzącymi [6, 7]. W odniesieniu do radiacji emisyjność szczegółowo opisano w pracach [8, 9]. Wymiana

ciepła w przypadku kontaktu pasma z rolkami ciągnąco-przewodzącymi nie wpływa istotnie na chłodzenie pasma. W literaturze można odnaleźć modele opisujące to zjawisko [10]. W przypadku konwekcji zależności i wykresy współczynników przejmowania ciepła otrzymane na podstawie badań eksperymentalnych zostały przedstawione w pracach [11–14].

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. MATERIAŁY

W pracy przeanalizowano wpływ intensywności oraz prędkości chłodzenia na postępowanie krzepnięcia wlewka ze stali niskowęglowej o składzie chemicznym: C 0,08%, Cr 0,45%, Mn 0,31%, P 0,03%, S 0,05% i Si 0,08%. Na rys. 1a i 1b przedstawiono właściwości odlewanej stali, ułamek fazy stałej oraz przewodność cieplną w funkcji temperatury. Na rys. 1c i 1d przedstawiono gęstość oraz entalpię w funkcji temperatury. Temperatura solidus i likwidus badanej stali wynosi odpowiednio 1446 i 1526°C.

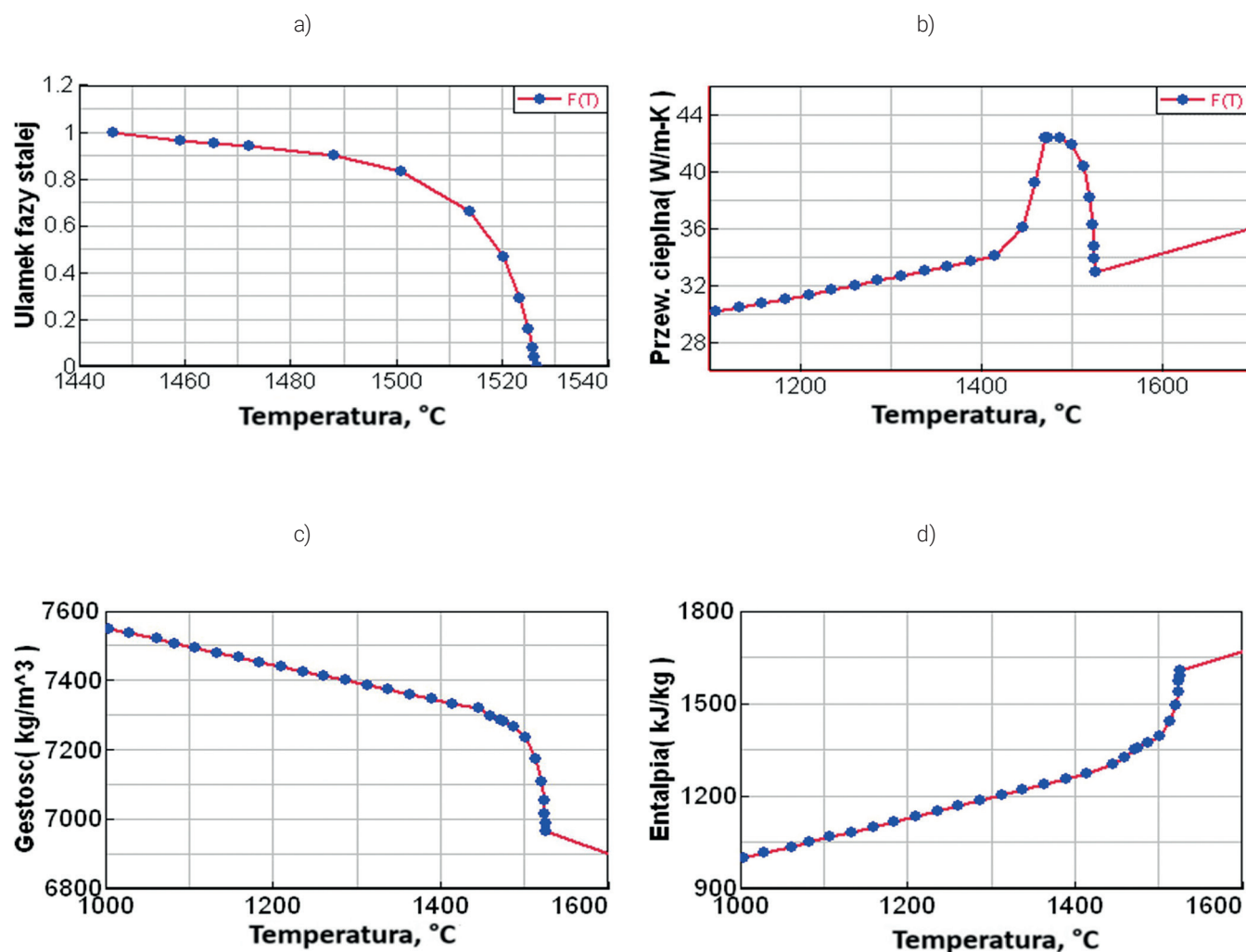


Fig. 1. Steel properties solidified using continuous casting technology: a) solid fraction, b) thermal conductivity, c) density, and d) enthalpy as a function of temperature
Rys. 1. Właściwości stali poddanej ciągłemu odlewaniu: a) ułamek fazy stałej, b) przewodność cieplna, c) gęstość, oraz d) entalpia w funkcji temperatury

2.2. METODYKA BADAŃ

Analizę procesu krzepnięcia wykonano w aplikacji ProCAST na fragmencie wlewka ciągłego o długości 5 m. Format wlewka wynosił 1500 × 250 mm. Wlewek ten wraz z warunkami brzegowymi przedstawiono na rys. 2. Szerszy i węższy bok były chłodzone wodą zaś góra wlewka miała stałą temperaturę. Dół wlewka miał warunki adiabaticzne. Chłodzenie odbywało się do momentu ustabilizowania temperatury, w celu osiągnięcia stanu równowagi. Analizę procesu krzepnięcia wykonano dla różnych wartości prędkości odlewania oraz różnych wartości współczynnika wymiany ciepła. W analizie zastosowano zastępczy współczynnik wymiany ciepła α_z będący sumą składników pochodzących z radiacji α_r i konwekcji α_c , wyrażony wzorem (4) [15]:

$$\alpha_z = \alpha_r + \alpha_c \quad (4)$$

W pracy wyznaczono zmianę postępu procesu krzepnięcia wlewka dla prędkości odlewania zmniejszającej się w zakresie 0,1–0,01 m/s oraz intensywności chłodzenia zwiększającej się w zakresie 50–600 W/(m²K). Za miarę procesu krzepnięcia przyjęto całkowitą ilość fazy stałej w ujęciu procentowym oraz grubość zakrzepłego naskórka wzdłuż dłuższego boku wlewka. W pracy przeprowadzono również analizę wrażliwości ilości fazy stałej na zmianę prędkości odlewania oraz zmianę intensywności chłodzenia.

Wykresy jednowymiarowe wykonano z wykorzystaniem aplikacji Grapher 7, natomiast wykresy dwuwymiarowe oraz analizę wrażliwości wykonano w aplikacji Surfer 8.

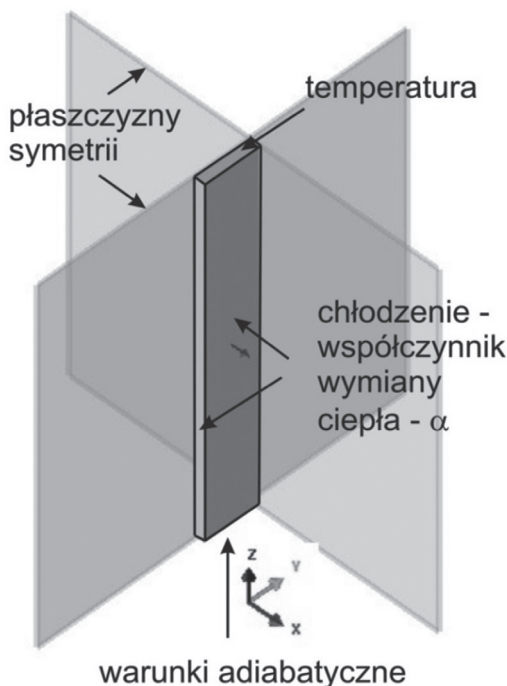


Fig. 2. Scheme of continuous cast with boundary condition
Rys. 2. Schemat wlewka wraz z warunkami brzegowymi

2.3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Na rys. 3 przedstawiono procent objętości zakrzepłego wlewka w funkcji prędkości odlewania oraz intensywności chłodzenia.

W dalszym etapie prac wykonano analizę wrażliwości objętości zakrzepłego wlewka na zmiany prędkości odlewania oraz intensywności chłodzenia (rys. 4). Na rys. 4 przedstawiono wykresy pochodnych cząstkowych udziału objętości zakrzepłego wlewka odpowiednio po prędkości odlewania oraz intensywności chłodzenia.

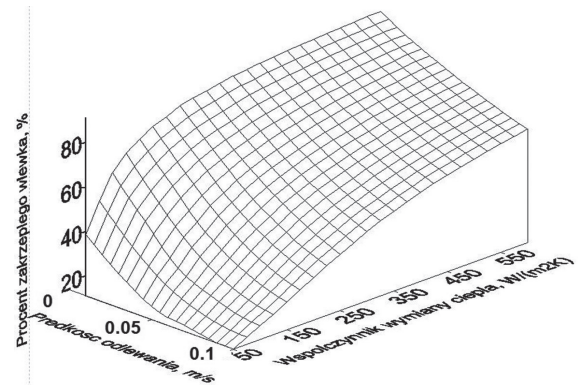


Fig. 3. Percentage of solidified cast volume as a function of casting speed and cooling intensity

Rys. 3. Procent objętości zakrzepłego wlewka w funkcji prędkości odlewania oraz intensywności chłodzenia

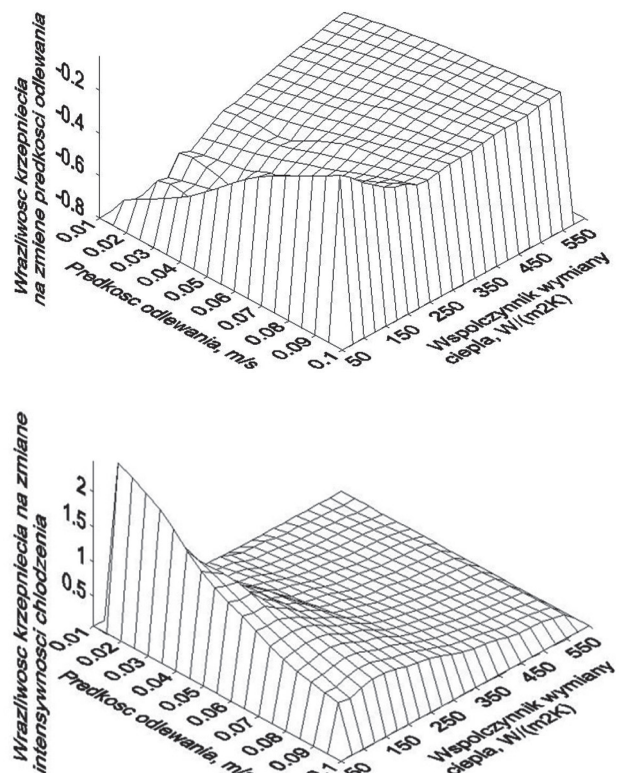


Fig. 4. Sensitivity of continuous cast solidification on changes of casting speed and changes of cooling intensity

Rys. 4. Wrażliwość krzepnięcia wlewka ciągłego na zmianę prędkości odlewania oraz zmianę intensywności chłodzenia

Na rys. 5 przedstawiono mapę parametrów procesu ciągłego odlewania analizowanej stali w postaci izolinii udziału procentowego zakrzepłej objętości wlewka ciągłego w funkcji prędkości odlewania oraz intensywności chłodzenia.

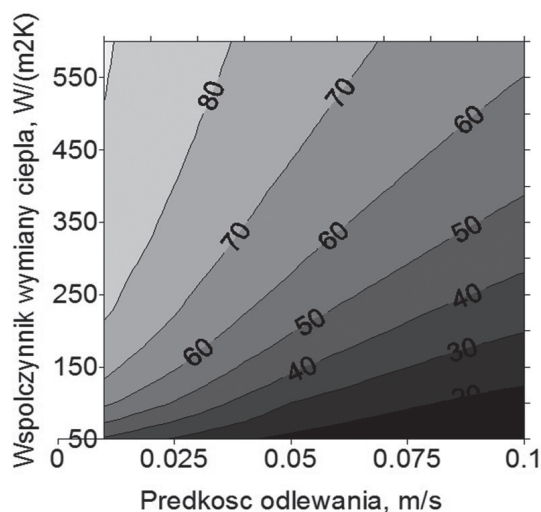


Fig. 5. Map of process parameters; casting speed and cooling intensity allowing to keep constant percentage of solidified volume of continuous cast

Rys. 5. Mapa parametrów procesu; prędkości odlewania oraz intensywności chłodzenia pozwalających utrzymać stały procent objętości zakrzepłego wlewka ciągłego

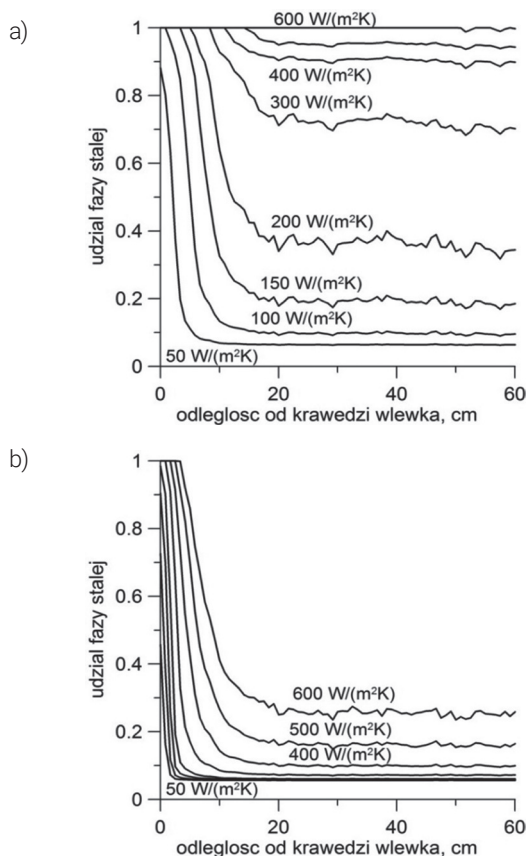


Fig. 6. Solid phase fraction along the width of the ingot on the symmetry plane for different cooling intensities and casting speeds: a) 0.01 m/s, b) 0.1 m/s

Rys. 6. Udział fazy stałej wzdłuż szerokości wlewka na płaszczyźnie symetrii dla różnych intensywności chłodzenia i prędkości odlewania: a) 0,01 m/s, b) 0,1 m/s

W dalszym etapie prac analizowano grubość zakrzepniętego naskórka w dolnej części fragmentu wlewka. Grubość ta może stanowić kolejną miarę procesu krzepnięcia. W tym celu sporządzono wykresy udziału fazy stałej wzdłuż szerokości wlewka na płaszczyźnie symetrii dla różnych intensywności chłodzenia i prędkości odlewania: 0,01 m/s (rys. 6a) i 0,1 m/s (rys. 6b).

Zbiórny wykres grubości naskórka w funkcji intensywności chłodzenia oraz prędkości odlewania przedstawiono na rys. 7.

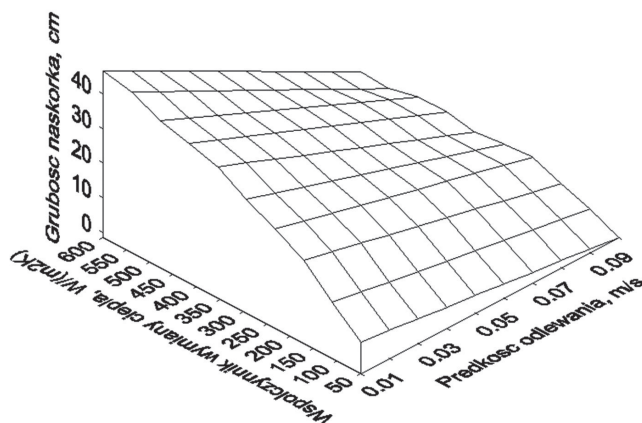


Fig. 7. Width of the solidified skin along the width of the ingot on the symmetry plane as a function of cooling intensity and casting speed

Rys. 7. Grubość zakrzepniętego naskórka wzdłuż szerokości wlewka na płaszczyźnie symetrii w funkcji intensywności chłodzenia oraz prędkości odlewania

Na rys. 8 przedstawiono mapę parametrów procesu ciągłego odlewania dla wybranej stali w postaci izolinii grubości naskórka w dolnej części analizowanego fragmentu wlewka w funkcji prędkości odlewania oraz intensywności chłodzenia.

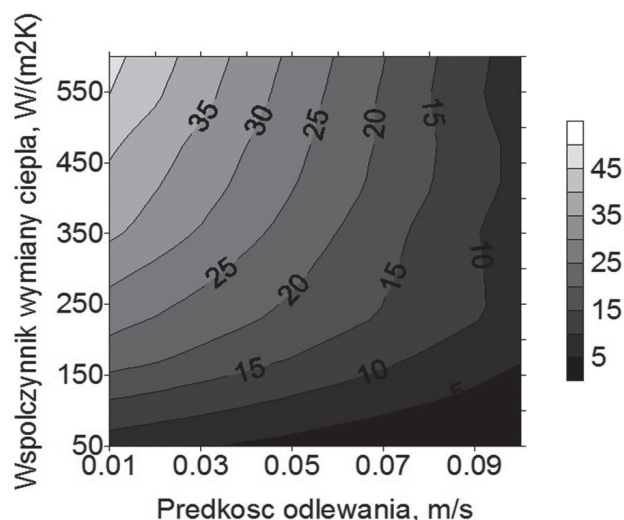


Fig. 8. Map of process parameters; casting speed and cooling intensity allowing to keep constant width of the solidified skin

Rys. 8. Mapa parametrów procesu; prędkości odlewania oraz intensywności chłodzenia pozwalających utrzymać stałą szerokość zakrzepniętego naskórka

Na podstawie przeprowadzonych obserwacji stwierdzono, że efektywność procesu krzepnięcia wzrastała wraz ze wzrostem intensywności chłodzenia oraz spadkiem prędkości odlewania. Zależność ta została przedstawiona na rys. 3. Jednakże zmiana ilości fazy stałej miała charakter nieliniowy, czego powodem była m.in. zmieniające się wraz z temperaturą przewodność cieplna oraz entalpia badanej stali (rys. 1). Należy zauważyć, że największe zmiany ilości fazy stałej występowały dla małych wartości współczynnika wymiany ciepła oraz większych wartości prędkości odlewania. Obserwacja ta była powodem przeprowadzenia analizy wrażliwości zmian ilości fazy stałej. Wyniki tej analizy przedstawiono na rys. 4. Okazuje się, że na zmianę udziału objętości zakrzepłego wlewka wpływała bardziej intensywność chłodzenia, mniej zaś prędkość odlewania. Wykresy na rys. 4 przedstawiają pochodne cząstkowe udziału objętości zakrzepłego wlewka odpowiednio po prędkości odlewania oraz intensywności chłodzenia.

Na podstawie rys. 3 można sporządzić mapę parametrów procesu odlewania (rys. 5), pozwalającą tak dobrać ich wartości, aby uzyskać pożądaną ilość fazy stałej w analizowanej objętości wlewka. Należy zauważyć, że wielkość pól odpowiadająca dużej zawartości fazy stałej była mniejsza oraz odpowiadała większej intensywności chłodzenia i mniejszej prędkości odlewania. Podobny charakter ma druga mapa procesów, przedstawiona na rys. 8, która pozwala dobrać ich wartości na podstawie oczekiwanej grubości zakrzepłego naskórka we wlewku. Mapy te mogą być wykorzystywane, po przeliczeniu na wielkość strumienia wody, do sterowania procesem odlewania.

Wpływ parametrów procesu odlewania prezentują także rys. 6 i 7. Pokazują one wzrost grubości zakrzepniętego naskórka wraz ze wzrostem intensywności chłodzenia oraz spadkiem prędkości odlewania.

3. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Wykonano analizę wpływu parametrów procesu ciągłego odlewania na postęp procesu krzepnięcia. Uwagę skupiono na tych parametrach, które są wykorzystywane do sterowania, czyli na intensywności chłodzenia oraz prędkości odlewania. Analizie poddano zachowanie pasma w strefie wtórnego chłodzenia pod krystalizatorem, obserwując zmianę objętości fazy stałej oraz zmianę grubości zakrzepłego naskórka pod wpływem zmiany wyżej wspomnianych parametrów sterowania.

Zauważono, że dla wybranego gatunku stali można opracować mapę parametrów procesu sterowania umożliwiającą ich dobór, aby w efekcie uzyskać oczekiwaną grubość naskórka lub ilość fazy stałej w krzepącym wlewku. Mapa ta może służyć również do zmiany parametrów sterowania, która pozwoli zachować postęp procesu krzepnięcia na niezmienionym poziomie. Mapy parametrów procesu ciągłego odlewania stanowią wartość dodaną w stosunku do aktualnego stanu wiedzy opisanego w dotychczasowej literaturze.

Miarą intensywności chłodzenia są współczynniki wymiany ciepła, których wartości mogą służyć do identyfikacji wielkości

strumieni wody, jakie powinny być natryskiwane na pasmo w celu osiągnięcia założonego postępu krzepnięcia.

W przyszłości, jako kontynuację niniejszych badań, planuje się opracować mapy parametrów procesów ciągłego odlewania dla innych gatunków stali, w szczególności z uwzględnieniem wpływu wielkości strumienia wody. Takie mapy będą mogły być wykorzystywane bezpośrednio w przemyśle.

PODZIĘKOWANIA

Badania wykonano w ramach projektu AGH w Krakowie 16.16.110.663.

LITERATURA

- [1] Lan P., Liu H., Zhang L. et al.: Austenite grain growth kinetics in continuously cast low alloyed steels at high temperature. *Metall. Mater. Trans. B* (2024), <https://doi.org/10.1007/s11663-024-03347-0>.
- [2] Sheng Y., Zhou Z., Meng X., Ru J.: Numerical simulation of non-uniform solidified structure growth of continuous casting slab based on cellular automaton finite-element model *Can. Metall. Q.* 1–10 (2024), <https://doi.org/10.1080/00084433.2024.2421619>.
- [3] Burbelko A., Falkus J., Kapturkiewicz W., Sotek K., Drozd P., Wróbel M.: Modeling of the grain structure in the steel continuous ingot by CAFE method. *Arch. Metall. Mater.* 57 (1) (2012) 379–384.
- [4] Sotek K.P., Trebacz L.: Thermo-mechanical model of steel continuous casting process. *Arch. Metall. Mater.* 57 (1) (2012) 355–361.
- [5] Sotek K., Dziarmagowski M.: Tests of steel rheological properties at higher temperatures for computer simulation in ProCAST software. *Arch. Metall. Mater.* 59 (4) (2014) 1463–1466.
- [6] Ha J.S., Cho J.R., Lee B.Y., Ha M.Y.: Numerical analysis of secondary cooling and bulging in the continuous casting of slabs. *J. Mater. Process. Technol.* 1–3 (113) (2001) 257–261.
- [7] Sengupta J., Thomas B.G., Wells M.A.: The use of water cooling during the continuous casting of steel and aluminium alloys. *Metall. Mater. Trans. A* 1 (36A) (2005) 187–204.
- [8] Hardin R.A., Liu K., Kapoor A., Beckermann C.: Transient simulation and dynamic spray cooling control model for continuous steel casting. *Metall. Mater. Trans. B* 3 (34B) (2003) 297–306.
- [9] Seredinski F.K.: Prediction of plate cooling during rolling mill operation. *J. Iron Steel Institute* 3 (211) (1973) 197–203.
- [10] Meng Y., Thomas B.G.: Heat-transfer and solidification model of continuous slab casting. *Metall. Mater. Trans. B* 5 (34B) (2003) 685–705.
- [11] Schwerdtfeger K.: The making, shaping and treating of steel. The AISE Steel Foundation (2003) 1–41.
- [12] Buczek A.: Zastosowanie brzegowego zagadnienia odwrotnego do identyfikacji współczynnika przejmowania ciepła podczas chłodzenia. Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne, Kraków (2004).
- [13] Oliveira M.S.A., Sousa A.C.M.: Neural network analysis of experimental data for air/water spray cooling. *J. Mater. Process. Technol.* 1–3 (113) (2001) 439–445.
- [14] Kushnarev A.V., Supov A.V., Khrulev A.E., Shcherbakov S.P.: Determination of the heat-transfer factor characterizing sprayer cooling of continuously cast blanks. *Met. Sci. Heat Treat.* 9–10 (49) (2007) 497–500.
- [15] Falkus J.: Modelowanie procesu ciągłego odlewania stali. Monografia. Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, Radom (2012).

Assessment of the crude oil fouling on a model heat exchanger

Ocena tworzenia osadów przez ropy naftowe na modelowym wymienniku ciepła

XYMENA BADURA^{1*}
KATARZYNA STYSZKO²

ORCID: 0000-0002-9827-2156
ORCID: 0000-0002-9827-2156

¹Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Lubicz 25A, 31-503 Kraków

²AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
*e-mail: badura@inig.pl

The fouling of crude oil was simulated on a constructed test stand. The operating principle of the simulator was based on the flow of crude oil through a model heat exchanger (test plate), which was dismantled after the test and the deposits were assessed by means of an optical microscope. The apparatus had a closed circuit of oil in the flow loop and the ability to control the heat exchanger temperature and the oil flow rate. On the test stand fouling tendency was evaluated for selected three crude oil samples, previous tested for basic physico-chemical properties (including distillation range, group composition, asphaltene content, colloidal instability factor). For each of the tested crude oils, a different type of deposit was obtained on the test plate – in the form of rust, inorganic salts and organic sediment (asphaltene). The constructed test stand allows for differentiation of oil samples in terms of the fouling deposit chemical nature.

Keywords: crude oil fouling, deposits formation, heat exchanger

Prowadzono symulację powstawania osadów wskutek zjawiska foulingu ropy naftowych na skonstruowanym stanowisku badawczym. Zasada działania opracowanego symulatora polegała na przepływie ropy przez modelowy wymiennik ciepła (płytkę testową), który po badaniu demontowano, a utworzone osady oceniano techniką mikroskopii optycznej. Zastosowano zamknięty obieg ropy w pętli przepływu i możliwość kontroli temperatury testowego wymiennika ciepła oraz prędkości przepływu ropy. Na stanowisku przebadano skłonność do foulingu wybranych trzech próbek ropy naftowych, uprzednio przebadanych pod kątem podstawowych właściwości fizyczno-chemicznych (m.in. zakres destylacji, skład grupowy, zawartość asfaltenów, współczynnik niestabilności koloidalnej). Dla każdej z badanych ropy na płytce testowej uzyskano inny rodzaj osadu: w postaci rdzy, soli nieorganicznych i osadu organicznego (asfalteny). Skonstruowane stanowisko pozwala na różnicowanie próbek ropy pod względem charakteru chemicznego tworzonych osadów.

Słowa kluczowe: fouling ropy naftowych, tworzenie osadów, wymienniki ciepła

1. WSTĘP

Akumulacja niepożądanych substancji stałych lub półstałych na powierzchniach wymiany ciepła (np. w wymiennikach ciepła) nazywana jest foulingiem. Fouling, czyli obrastanie, osadzanie się podczas procesu (przerobu) niepożądanych substancji na powierzchniach urządzeń, zmniejsza transfer ciepła i ich wydajność cieplną. Substancje odpowiedzialne za tworzenie osadów są albo bezpośrednio obecne w cieczach procesowych, albo powstają z prekursorów w procesach chemicznych lub fizycznych. Fouling jest bardzo złożonym zjawiskiem obejmującym transfer ciepła i masy, któremu może towarzyszyć zmiana fazy i reakcje chemiczne [1]. W przemyśle naftowym osady powstające na wymiennikach ciepła tworzą się głównie wskutek zjawisk, takich jak [2–4]: (i) krystalizacja, czyli wytrącanie i osadzanie się rozpuszczonych soli, które w warunkach procesu stają się przesycone; (ii) osadzanie się cząstek stałych zawieszonych w mediach ciekłych lub gazowych; (iii) reakcje chemiczne substancji zawartych w cie-

czach procesowych, gdzie materiał powierzchni wymiennika sam nie jest reagentem, np. krawing, polimeryzacja, koksowanie; (iv) korozja, która pogorsza jakość materiału wymiennika w wyniku jego reakcji z otoczeniem (wodą, zanieczyszczeniami strumieni procesowych lub obecnością H_2S i CO_2) oraz (v) krzepnięcie, które zachodzi dla substancji o wysokich temperaturach topnienia wydzielających się z wieloskładnikowych mieszanin i zestalających się na przechłodzonych powierzchniach wymiany ciepła.

Wiele zmiennych ma wpływ na zjawisko foulingu ropy naftowej na wymiennikach ciepła. Są to m.in.: skład ropy naftowej, warunki procesu (temperatura cieczy procesowych, temperatura powierzchni wymienników ciepła, prędkości przepływów), a także rodzaj materiału i struktura powierzchni wymienników. Analizy chemiczne osadów z wymienników wskazują, że składają się one głównie z nietopliwego koksu, asfaltenów i materii nieorganicznej. Postuluje się kilka mechanizmów powstawania foulingu, m.in. odkładanie się związków nieorganicznych i korozję metalu, polimeryzację indukowaną tlenem, polimeryzację inicjowaną

otwieraniem podwójnych wiązań, polimeryzację wolnorodnikową, a także wytrącenie się asfaltenów. W przemyśle rafineryjnym najczęstszymi przyczynami foulingu są obecność w ropy naftowej niekompatybilnych i nierozpuszczalnych asfaltenów, substancji nieorganicznych, tworzenie koksu, produktów korozji, polimeryzacja olefin po konwersji termicznej oraz tworzenie się emulsji olej-woda [5, 6]. Dywersyfikacja surowców stosowanych przez rafinerie zwiększa dodatkowo wagę problemu powstawania foulingu przy przerobie mieszanych rop i frakcji naftowych, a elementami instalacji DRW najbardziej narażonymi na zjawisko foulingu są wymienniki ciepła (w węźle wstępnego ogrzewania ropy naftowej) oraz piec rurowy (flaszkowy) służący do ogrzewania ropy naftowej. Wykorzystywana sieć wymienników ciepła, zwykle płaszczowo-rurowych, pozwala zmniejszyć zapotrzebowanie na energię przy ogrzewaniu ropy w piecu. Podczas wymiany ciepła, jakiej podlega surowa ropa naftowa podczas przepływu przez rurki w wymienniku, na powierzchniach wymiany ciepła stopniowo osadza się depozyt foulingowy, co znacząco wpływa na współczynnik przenikania ciepła. Proces ten może zachodzić zarówno w rurkach, jak i po stronie płaszcza wymiennika ciepła. Osad po wewnętrznej stronie rurek bardzo często wiąże się ze strefami niskiej prędkości w pobliżu przegród i wpływa znacząco na obecność osadów na zewnątrz rur w wiązce [7, 8]. Piec rurowy składa się z kolei z dwóch stref: promieniowania i konwekcyjnej. Różnią się one m.in. sposobem ułożenia rur, którymi przepływa ropa (w strefie konwekcyjnej umieszczone są równolegle do podstawy, a w strefie promieniowania prostopadle do podstawy). „Zimna” ropa po wprowadzeniu do strefy konwekcyjnej przepływa przez nią i ogrzewa się wstępnie ciepłem pobieranym od gazów spalinowych płynących do komina. Następnie przepływa do strefy promieniowania, gdzie jest ogrzewana do 350°C. Dopiero w takiej temperaturze można ją wprowadzić do wieży frakcjonującej. Osady foulingowe w piecach rurowych są również poważnym problemem dla rafinerii, choć w odróżnieniu od wymienników ciepła tu straty w transferze ciepła są kompensowane przez dużą siłę promieniowania cieplnego wytwarzanego przez palniki. Powoduje to jednak narastanie osadu o niskim przewodnictwie cieplnym, wzrost temperatury powłoki rur pieca i ograniczenia w przewodnictwie cieplnym [9].

Szacunki dotyczące dodatkowego zapotrzebowania na energię spowodowanego foulingiem wynoszą 10–30%. Wymienniki ciepła są czyszczone, gdy ogólny współczynnik przenikania ciepła spada do wartości poniżej 30% pierwotnej wartości. W niektórych przypadkach dominujące mogą być hydrauliczne konsekwencje foulingu. Problem stanowi postępujące zmniejszenie się powierzchni przekroju dostępnej dla przepływu, co powoduje nadmierny wzrost spadków ciśnienia. Jeśli przepustowość ma być utrzymywana na stałym poziomie, wtedy należy wydatkować większą moc pompowania. W niektórych ekstremalnych (ale nie rzadkich) przypadkach może wystąpić zatkanie rur, zmuszające do wyłączenia urządzenia w celu wyczyszczenia. Fouling jest znacznym nośnikiem kosztów w rafineriach ropy naftowej. Ma na to wpływ wiele czynników, takich jak zwiększone nakłady inwestycyjne, dodatkowe koszty operacyjne i utrata produkcji.

Aby uwzględnić potencjalne powstawanie foulingu, już na etapie projektowania obszar danego wymiennika ciepła jest zawsze zwiększany. Koszty operacyjne z kolei wynikają z czyszczenia wymienników ciepła i obejmują zarówno koszty pracy, czyszczenia, jak i użytych chemikaliów. Proces czyszczenia wymaga wyłączenia wymiennika ciepła, co skutkuje dużymi stratami finansowymi z powodu przerwania produkcji [10, 11].

Istnieje duża liczba testów chemicznych oraz znormalizowanych metodyk badań do oceny kompatybilności rop i skłonności do wytrącania asfaltenów. Rozwiązania te mają jednak wiele ograniczeń przy zastosowaniu ich do przewidywania wystąpienia i intensywności zjawiska foulingu, w związku z różnorodnością czynników mających wpływ na powstawanie osadów na wymiennikach ciepła. Niestety, nie ma możliwości wykonania badań chemicznych, których wyniki będą jednoznaczne i rozstrzygające w kwestii oceny kompatybilności rop i ich tendencji do tworzenia foulingu. Z tego względu istnieje zapotrzebowanie na laboratoryjne metody do bezpośredniej oceny foulingu na modelowych wymiennikach ciepła. Opisane konsekwencje energetyczne i ekonomiczne foulingu były przyczyną powstania aparatów specjalnie skonstruowanych do symulowania i badania tego zjawiska. Jednym z wyzwań, jakie wiążą się z badaniami dotyczącymi foulingu w skali laboratoryjnej jest uzyskanie odpowiednich wyników w małej skali, pod względem objętości próbki i czasu w porównaniu z czasami i objętościami ropy naftowej, dla których fouling występuje w rafineriach. Główną wadą metod laboratoryjnych jest nieuwzględnienie historycznych danych (czas-temperatura-przepływ) stosowanych w urządzeniach przemysłowych. Pojawiają się także obawy, że kluczowe prekursory foulingu mogą ulec wyczerpaniu w aparatach laboratoryjnych w związku z badaniem w nich rop najczęściej w obiegu zamkniętym. Konstruowane laboratoryjne urządzenia do eksperymentalnej oceny tendencji do foulingu ropy naftowej bazują na czterech głównych rozwiązaniach technicznych: pręciki ogrzewane oporowo, mikrobomby – reaktory ciśnieniowe, ogrzewane komory z ciągłym mieszaniem oraz pętla przepływowa [12, 13]. W eksperymentach na małą skalę często przyspiesza się proces foulingu poprzez zastosowanie wyższych temperatur niż te stosowane w instalacjach. Celem eksperymentów w skali laboratoryjnej nie jest jednak odtworzenie rzeczywistych warunków w wymienniku ciepła lub innej jednostce rafinerii, ale identyfikacja i wyodrębnienie niektórych zmiennych, które odgrywają znaczącą rolę w przebiegu zjawiska foulingu. Badania takie umożliwiają także porównania zachowywania się różnych rodzajów rop w ściśle określonych warunkach. Zaletą wykorzystania urządzeń do oceny bezpośredniej tendencji do foulingu w skali laboratoryjnej jest dokładna kontrola warunków pracy, łatwy dostęp do powierzchni wymiany ciepła i utworzonych na niej osadów oraz możliwość testowania różnych rop i ich mieszanek. Metody laboratoryjne mogą również ułatwić badanie wpływu rodzaju powierzchni wymiany ciepła (jej składu i morfologii), co pozwala na zastosowanie w przyszłości urządzeń zapewniających lepszą wymianę ciepła i zmniejszenie depozytów [14, 15].

2. CZĘŚĆ BADAWCZA

2.1. MATERIAŁY

Materiał badawczy stanowiły trzy próbki rop naftowych krajowych i zagranicznych oznakowanych literami A, B, C o różnych parametrach fizyczno-chemicznych, stosowanych do badań na skonstruowanym stanowisku do symulacji zjawiska foulingu. Badaniom poddano także osady uzyskane na płytkach testowych stanowiska do oceny zjawiska foulingu dla badanych rop naftowych analizowane techniką mikroskopii optycznej.

2.2. METODYKA BADAŃ

Zaprojektowano oryginalne stanowisko badawcze do bezpośredniej oceny skłonności do foulingu rop naftowych. Skonstruowano model przepływowy urządzenia, gdzie wymiennik ciepła (płytkę testową) ma kontakt z ropą przepływającą w pętli. W zamkniętym obiegu może krążyć określona objętość ropy (ok. 1 L). Sercem aparatu jest komora testowa, do której centralnie wprowadzana jest próbka ropy, tuż nad płytkę testową. Nadmiar ropy wprowadzanej pod ciśnieniem przy użyciu pompy wypływa swobodnie otworem umieszczonym obok kanału wprowadzającego. Próbkę ropy jest podawana ze zbiornika, do którego jest

też zwracany jej nadmiar z celi testowej (obieg ropy w układzie zamkniętym). Stosowane płytki testowe są wymienne i montowane na podstawie, która po umieszczeniu na płycie grzewczej ogrzewa płytkę do zadanej temperatury. Komora pomiarowa z płytką testową jest zamykana za pomocą śrub, a układ jest doszczelniany teflonowymi uszczelkami, by mógł pracować w wysokich temperaturach. Stanowisko do oceny foulingu składa się ponadto z pompy nurnikowej, płyty grzewczej o mocy 2000 nW i zakresie grzania 130–500°C oraz automatycznego rejestratora temperatury. Pomiaru temperatury dokonywano, używając termopar typu K (NiCr-NiAl), zakres pomiarowy od -40°C do 1200°C z dokładnością do 0,1°C. Możliwy okres zapisu danych wynosi od 1 s do 8 h. Jedną termoparę umieszczono w podstawie mającej bezpośredni kontakt z płytką grzewczą, aby monitorować temperaturę, do której jest grzana płytkę testowa. Druga termopara była umieszczona równolegle do strumienia wprowadzania próbki i monitorowano nią temperaturę ropy w komorze pomiarowej. Płytki pomiarowe (modelowe wymienniki ciepła) o średnicy 6,8 cm i grubości 3 mm wykonywano ze stali S235JR (powszechnie stosowanej w wymiennikach rafineryjnych) i oszlifowano. Pojemność układu pomiarowego wynosiła ok. 300 mL, w tym komory testowej ok. 100 mL (rysunek).



Figure. Components of the crude oil fouling assessment test stand: measuring chamber on the hotplate, temperature gauge and plunger pump
Rysunek. Elementy stanowiska do oceny foulingu rop naftowych: komora pomiarowa na płycie grzewczej, miernik temperatury i pompa nurnikowa

2.3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

2.3.1. WYNIKI BADAŃ FIZYCZNO-CHEMICZNYCH ROP NAFTOWYCH

Wybrane do badań oceny skłonności do foulingu na skonstruowanym stanowisku badawczym próbki rop naftowych przebadano w zakresie parametrów fizyczno-chemicznych wymienionych w tabelach 1 i 2. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono,

że ropa A charakteryzowała się najwyższą zawartością siarki i asfaltenów. Ropa C była najlżejsza i o najmniejszej zawartości siarki. Z kolei ropy B i C posiadały porównywalne zawartości asfaltenów. Ropy A i B miały podobny skład grupowy. Ropa C charakteryzowała się najmniejszą zawartością żywic, a wszystkie ropy posiadały zbliżony poziom związków aromatycznych. Współczynnik niestabilności koloidalnej dla rop A i C wynosił > 1, co świadczy o wysokim ryzyku wytrącenia się asfaltenów.

Table 1. Boiling point distribution determined for crude oil samples using the GC method according to ASTM D 6352-15

Tabela 1. Rozkład temperatur wrzenia wyznaczony dla próbek rop metodą GC wg ASTM D 6352-15]

Wydajność destylacji, % mas.	Temperatura, °C			Niepewność, °C 2R/2,8
	Ropa A	Ropa B	Ropa C	
Początek wrzenia (0,5)	< 36	< 36	< 36	± 35,1
2	55	37	38	± 11,0
5	80	61	74	± 6,4
10	116	99	98	± 5,1
20	175	158	124	± 4,4
30	225	214	144	± 4,2
40	226	262	162	± 4,3
50	300	311	185	± 4,6
60	342	366	214	± 4,6
70	394	424	243	± 5,1
80	445	488	281	± 5,6
90	527	570	345	± 7,5
95	590	625	419	± 10,2
98	645	670	514	± 15,6
Koniec wrzenia (0,5)	690	700	602	± 27,2

Table 2. Analysis results of selected parameters for the tested oil samples

Tabela 2. Wyniki analizy wybranych parametrów dla badanych próbek rop

Oznaczana cecha Warunki pomiaru	Wynik pomiaru			Metoda badania wg
	Ropa A	Ropa B	Ropa C	
Gęstość w temp. 20°C, kg/m ³	857,5 ± 1,1	860,9 ± 1,1	814,1 ± 1,1	PN-EN ISO 12185:2002
Zawartość siarki, % mas.	0,67 ± 0,05	0,28 ± 0,03	0,072 ± 0,013	PN-EN ISO 8754:2007
Skład grupowy*, % mas.: - węglowodory nasycone - węglowodory aromatyczne - związki polarne	55,4 ± 2,9 27,8 ± 2,4 15,0 ± 1,3	49,1 ± 2,9 31,8 ± 2,4 18,7 ± 1,3	65,4 ± 2,9 27,1 ± 2,4 6,9 ± 1,3	ASTM D2007-11 (Reapproved 2016)
Zawartość asfaltenów*, % mas.	1,7 ± 0,3	0,4 ± 0,3	0,6 ± 0,3	PN-68/C-04072
Zawartość asfaltenów po przeliczeniu na próbkę ropy, % mas.	1,24 ± 0,2	0,25 ± 0,2	0,14 ± 0,2	PN-68/C-04072
CII – współczynnik niestabilności koloidalnej	1,3	1,0	1,9	obliczeniowa

*Badania wykonano dla pozostałość po destylacji powyżej 260°C

2.3.2 WYNIKI BADAŃ OCENY ZJAWISKA FOULINGU ROP NAFTOWYCH

Przedmiotowe próbki rop naftowych poddano badaniom na skonstruowanym stanowisku do bezpośredniej oceny foulingu w dobranych warunkach badań. Przepływ ropy wynosił 3,5–4,0 mL/s, czas wstępnego ogrzewania płytki w temp. 150–160°C wynosił ok. 100 min, a czas ogrzewania płytki w temp. 230–240°C ok. 140 min. W systemie ciągłym podczas testów symulacji foulingu rejestrowano zmiany temperatury. Po każdym teście wymontowywano płytkę testową i fotografowano ją po opłukaniu pentanem. Następnie płytki poddawano analizie mikroskopowej z wykorzystaniem mikroskopii optycznej, co pozwoliło na interpretację charakteru chemicznego uzyskanych w testach osadów.

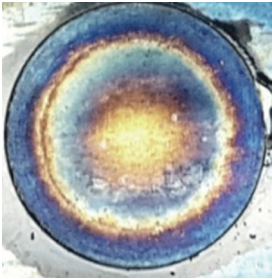
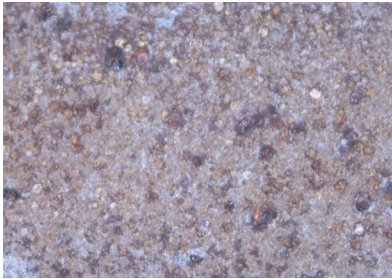
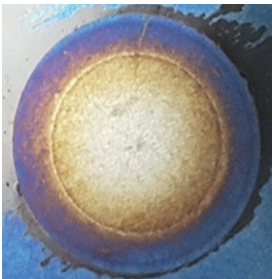
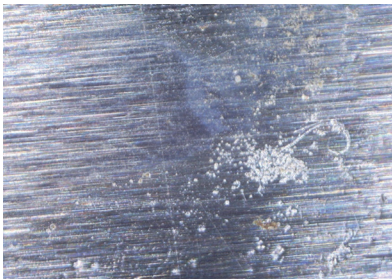
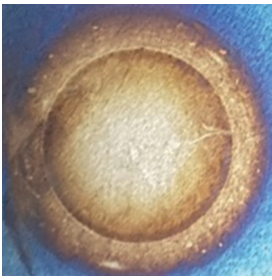
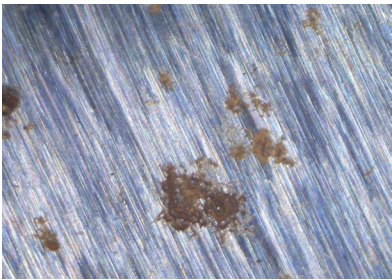
Płytki z osadami uzyskanymi w trakcie symulacji foulingu na stanowisku badawczym poddawano obserwacjom mikroskopowym w powiększeniu ok. 100-krotnym w świetle odbitym. Na wszystkich płytkach po teście stwierdzono obecność osadzonego na powierzchni brunatnego osadu w postaci cienkiego filmu. Dla próbki ropy A stwierdzono również obecność korozji płytki testowej. Ropa B spowodowała podczas badania dodatkowo

wytrącenie się na płytce białego osadu, najprawdopodobniej soli nieorganicznych. Ropa C podczas testu wywołała dodatkowe zmiany na płytce w postaci brunatnych wytrąceń asfaltenów (tabela 3).

Trudnym aspektem jest powiązanie właściwości fizyczno-chemicznych badanych na stanowisku testowym rop naftowych z ich skłonnością do tworzenia danego typu depozytów foulingowych, co potwierdza konieczność wykonywania badań symulacji foulingu. Znaczącą korelację zaobserwowano dla próbki ropy C, której wartość współczynnika niestabilności koloidalnej CII wynosiła >1 i ropa ta podczas testu wywołała na powierzchni płytki powstanie osadu o charakterze organicznym (asfalteny). Natomiast w przypadku próbki ropy A, mimo że współczynnik niestabilności koloidalnej CII również wynosił >1 , nie uzyskano osadu w postaci asfaltenów. Z kolei stosunkowo wysoka zawartość siarki w ropie A korelowała ze stopniem korozji płytki testowej. W przypadku innych badanych parametrów dla pozostałych rop powiązanie ich wartości z rodzajem osadu tworzonego podczas testu przez daną ropę nie było jednoznaczne. Obserwacje te były zbieżne z danymi literaturowymi i koniecznością prowadzenia, w związku z brakiem prostych korelacji, testów symulujących zjawisko foulingu bezpośrednio na modelowych wymiennikach ciepła.

Table 3. Macroscopic and microscopic photos (100× magnification) of test plates after testing crude oil samples at the fouling assessment test stand

Tabela 3. Zdjęcia makroskopowe i mikroskopowe (powiększenie 100×) płytek testowych po badaniu próbek ropy naftowych na stanowisku do oceny foulingu

Ropa	Zdjęcie makroskopowe	Zdjęcie mikroskopowe
A		
B		
C		

3. PODSUMOWANIE

Dywersyfikacja surowców stosowanych przez rafinerie zwiększa wagę problemu powstawania osadów na powierzchniach wymiany ciepła (fouling) przy przerobie mieszanych rop i frakcji naftowych. Powtarzające się wyzwania związane z mieszaniem ciężkiej ropy naftowej z lżejszymi surowcami w większości powodują wytrącanie się asfaltenów lub/i występowanie zjawiska foulingu, szczególnie w instalacji DRW. Osady na wymiennikach ciepła powstają w wyniku reakcji chemicznych i zmian fizycznych, które zachodzą, gdy ropa naftowa ma kontakt z wysoką temperaturą powierzchni metalu w wymienniku. Należy zauważyć, że skład ropy naftowej i jej zanieczyszczenia nie są zmiennymi, którymi można sterować tak jak warunkami procesu, np. prędkością przepływu, w celu ograniczenia foulingu. Powstawanie zjawiska foulingu w instalacji DRW stwarza ogromne trudności operacyjne, straty ekonomiczne i zagrożenie dla środowiska. Duża liczba testów dostępnych na rynku do oceny kompatybilności rop oraz istniejących znormalizowanych metodyk badań świadczy o istotności problemu. Niestety, nie istnieje możliwość wykonania badań chemicznych, które będą jednoznaczne i rozstrzygające w kwestii kompatybilności rop i ich tendencji do tworzenia foulingu. Istnieje zatem zapotrzebowanie na laboratoryjne metody do bezpośredniej oceny foulingu rop naftowych na modelowych wymiennikach ciepła. Z tego względu zaprojektowano i skonstruowano stanowisko badawcze do symulowania w warunkach laboratoryjnych zjawiska foulingu rop naftowych. Zasada działania opracowanego symulatora polegała na przepływie ropy przez modelowy wymiennik ciepła (płytkę testową ze stali S235JR), który po teście demontowano, a charakter chemiczny uzyskanych osadów oceniano techniką mikroskopii optycznej. Na stanowisku testowym oceniano skłonność do foulingu wybranych trzech próbek rop naftowych, uprzednio przebadanych pod kątem podstawowych właściwości fizyczno-chemicznych (m.in. zakres destylacji, skład grupowy, zawartość asfaltenów, współczynnik niestabilności koloidalnej). Dla każdej z badanych rop uzyskano inny typ osadu na płytce testowej: w postaci rdzy, soli nieorganicznych i organicznego osadu (asfalteny). Stwierdzono, zgodnie z danymi literaturowymi, ograniczoną korelację oznaczonych parametrów fizyczno-chemicznych z typem utworzonych osadów na modelowych wymiennikach ciepła. Wykorzystane w skonstruowanym aparacie rozwiązania techniczne wyróżniała obecność zamkniętego obiegu ropy w pętli przepływu, możliwość kontroli temperatury modelowego wymiennika ciepła oraz prędkości przepływu ropy. Dodatkowo łatwy dostęp do jednorazowych płytek stalowych stanowiących modelowe wymienniki ciepła umożliwił analizę utworzonych osadów bezpośrednio na ich powierzchni. Zastosowane na skonstruowanym stanowisku rozwiązania techniczne pozwoliły na różnicowanie próbek rop pod względem charakteru chemicznego utworzonych przez nie osadów foulingowych oraz ocenę rop pod względem ich skłonności do foulingu.

ŹRÓDŁO FINANSOWANIA

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej INiG-PIB pt. „Optymalizacja rafineryjnych strumieni procesowych w celu ograniczenia tworzenia depozytów foulingowych”; nr archiwalny: DK-4100-35/21, nr zlecenia: 0047/TA/21.

LITERATURA

- [1] Wiehe I.A.: Process chemistry of petroleum macromolecules. CRC, 1st edition (2008) 267–272, 292–293.
- [2] Yiantsios S.G., Andritsos N., Karabelas A.J.: Modeling heat exchanger fouling. Current status, problems and prospects. Fouling Mitigation of Industrial Heat-Exchange Equipment (1995) 337–351.
- [3] Crittenden B.D., Kolaczowski S.T., Phillips D.Z.: Chemical reaction fouling. In: Bott T.R., Melo L.F., Panchal C.B., Somerscales E.F.C. (eds.), Proc. Int. Conf. on Understanding Heat Exchanger Fouling and its Mitigation (1997) 91–103.
- [4] Zettler H.U., Muller-Steinhagen H., Hedges B.: Modification of carbon steel surfaces to reduce corrosion fouling in oil and gas industry. Petroleum Science and Technology 21 (2003) 681–698.
- [5] Kuppan T.: Heat exchanger design handbook. CRC press, 1st edition (2000) 393–422.
- [6] Altkorn B.: Badania nad kompatybilnością rop dla celów przerobu w rafinerii. Praca statutowa INiG-PIB nr DK-4100-64/18, 0064/TA/18.
- [7] Kwinta M., Altkorn B.: Metodyka analitycznej charakterystyki rop naftowych dla potrzeb optymalizowania procesów technologicznych – 50 lat doświadczenia ITN. Nafta-Gaz 1 (2009) 14–20.
- [8] Coletti F., Hewitt G.F.: Crude oil fouling – deposit characterization, measurements, and modeling. Elsevier (2015).
- [9] Smith C.: Integration of flow assurance and production chemistry benefits all. Fact or fiction. SPE Technical Meeting and Networking Buffet, Aberdeen, April 24, 2013.
- [10] Watkinson A.P.: Deposition from crude oils in heat exchangers. Heat Transfer Engineering 28 (3) (2007) 177–184.
- [11] Asomaning S., Panchal C.B., Liao C.F.: Correlating field and laboratory data for crude oil fouling. Heat Transfer Engineering 21 (3) (2000) 17–23.
- [12] Kukulka D.J., Czechowski H., Kukulka P.D.: Factors associated with fouling in the process industry. Heat Transfer Engineering 31 (9) (2010) 782–787.
- [13] Stephenson T., Kubis A., Derakhshesh M., Hazelton M., Holt C., Eaton P., Newman B., Hoff A., Gray M., Mitlin D.: Corrosion fouling of 316 stainless steel and pure iron by hot oil. Energy Fuels 25 (10) (2011) 4540–4551.
- [14] Young A., Venditti S., Berruoco C., Yang M., Waters A., Davies H., Hill S., Millan M., Crittenden B.: Characterization of crude oils and their fouling deposits using a batch stirred cell system. Heat Transfer Engineering 32 (3–4) (2011) 216–227.
- [15] Smith A.D.: Analysis of fouling rate and propensity for eight crude oil samples in annular test section. Proc. Int. Conf. On Heat Exchanger Fouling and Cleaning June 9–14 Budapest Hungary (2013) 1–8.

Application of the EPR method in the study of selected materials used for cores and ceramic molds in precision casting

Zastosowanie metody EPR w badaniach wybranych materiałów stosowanych na rdzenie i formy ceramiczne do odlewów precyzyjnych

IWONA ROGALSKA*

ORCID: 0000-0002-9827-2156

Instytut Inżynierii Materiałowej, Uniwersytet Rzeszowski,
ul. Pigonia 1, 35-310 Rzeszów;

*e-mail: iwrogalska@ur.edu.pl

The effectiveness of the electron paramagnetic resonance (EPR) method in detecting defects and Cr, Fe ion contamination in materials used for ceramic cores and molds in precision casting was demonstrated. Research was conducted to enhance the quality of these ceramic cores and molds, directly impacting the final product's quality for use in the aviation industry. By analyzing the temperature-dependent EPR spectra of Al_2O_3 , ZrO_2 , and mullite powders, magnetic impurities were identified that are undetectable by standard methods, such as X-ray diffraction. The studies showed that EPR spectroscopy is a versatile technique that provides valuable information on various paramagnetic systems. This is due to its high measurement sensitivity, selectivity, relatively short measurement time, and straightforward sample preparation.

Keywords: electron paramagnetic resonance, ceramic powders, precision castings

Wykazano przydatność metody elektronowego rezonansu paramagnetycznego (zwanego dalej EPR) do oceny defektów i zanieczyszczeń jonami Cr i Fe w materiałach stosowanych na rdzenie i formy ceramiczne do odlewów precyzyjnych. Przeprowadzono badania mające na celu poprawę jakości rdzeni i form ceramicznych, co bezpośrednio wpływa na jakość finalnego produktu do bezpośredniego zastosowania w przemyśle lotniczym. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów zależności temperatury widm elektronowego rezonansu paramagnetycznego proszków Al_2O_3 , ZrO_2 oraz mullitu wykryto zanieczyszczenia domieszkami magnetycznymi, które dla standardowych metod, np. dyfrakcji rentgenowskiej, są niezauważalne. Przeprowadzone badania wykazały, że spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego jest uniwersalną techniką, umożliwiającą uzyskanie cennych informacji dotyczących różnorodnych układów paramagnetycznych. Sprzyjają temu: wysoka czułość pomiarowa, selektywność, stosunkowo krótki czas pomiaru, a także nieskomplikowana preparatyka próbek.

Słowa kluczowe: elektronowy rezonans paramagnetyczny, proszki ceramiczne, odlewy precyzyjne

1. WSTĘP

Ceramiczne nanoproshki są powszechnie stosowane w różnych gałęziach przemysłu [1]. Podstawowym proshkiem, który wchodzi w skład mullitów jest Al_2O_3 . Udowodniono, że korund (Al_2O_3) domieszkowany jonami metali przejściowych (m.in. Fe, Cr, Ti, Cu) jest ważnym materiałem ceramicznym, jak i do zastosowań laserowych [2–5]. Wyniki badań pozwoliły pogłębić wiedzę dotyczącą zniszczenia powłok ceramicznych podczas cyklicznych zmian temperatury [6–8]. Wyżarzanie proshków Al_2O_3 w temp. 350, 600 i 900°C nie wpływa na wielkość cząstek, natomiast nagrzewanie w temp. 1200°C powoduje 30-proc. wzrost średniej wielkości ziaren (wskutek procesów spiekania) i jednocześnie wzrost stopnia krystaliczności tlenku glinu oraz zachodzi przemiana fazowa δ , γ , ϵ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 [9]. Warunki syntezy prekursora, jak i zastosowanie jego modyfikatora znacząco wpływają na morfologię Al_2O_3 [10]. Istotna jest również reakcja środowiska, w którym zachodzi homogenizacja zarówno proshków Al_2O_3 , jak i nanometrycznych proshków ZrO_2 . Środo-

wisko, w którym cząstki obu proshków mają takie same znaki ładunku elektrycznego, prowadzi do tworzenia się odpornych mechanicznie aglomeratów. Jest to szkodliwe dla kondensacji materiału podczas spiekania, powstają pęknięcia o rozmiarach rzędu setek mikrometrów, a także niejednorodność wypełnienia w skali pojedynczych mikrometrów [11].

Mullit w ostatnich latach stał się silnym materiałem do zaawansowanej ceramiki strukturalnej i funkcjonalnej. Powodem tego rozwoju są wyjątkowe właściwości, takie jak mała rozszerzalność cieplna, mała przewodność cieplna i doskonała odporność na pękanie.

Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) jest związana z absorpcją pola o wysokiej częstotliwości, które towarzyszy zmianie pola orientacji spinu elektronów w zewnętrznym polu magnetycznym. Występuje w substancjach paramagnetycznych, w których niesparowane spinowe momenty magnetyczne ustawiają się w kierunku pola magnetycznego. Informacje, które można zebrać ze spektroskopii EPR obejmują tożsamość i stopień utlenienia materiału, właściwości wolnych

rodników, lokalne środowisko wokół niesparowanych elektronów i nadształtne oddziaływanie jąder z niesparowanymi elektronami.

Celem pracy była analiza centrów paramagnetycznych metodą EPR i wykazanie przydatności tej metody do oceny zanieczyszczeń w materiałach stosowanych na rdzenie i formy ceramiczne do odlewów precyzyjnych.

2. CZĘŚĆ BADAWCZA

2.1. MATERIAŁY

Badane proszki są mieszaniną tlenków glinu, tytanu, cyrkonu i krzemu, szeroko stosowanych w odlewnictwie jako materiał do wytwarzania form. Związek Al_2O_3 , podstawowy składnik mulitów, jest materiałem szeroko stosowanym w przemyśle lotniczym. Występuje w kilku odmianach polimorficznych, klasyfikowanych ze względu na zakres temperatury otrzymania tlenku glinu z wodorotlenków albo wg struktur krystalograficznych. Z technologicznego punktu widzenia najbardziej istotne, a zarazem najmniej poznane fazy to γ , δ , η Al_2O_3 stanowią ważną podgrupę przejściowego Al_2O_3 , tworząc struktury o symetrii *quasi*-kubicznej [12].

2.2. METODYKA BADAŃ

Pomiary EPR zostały przeprowadzone na spektrometrze model FT-EPR ElexSYS E-580 (Bruker), pracującym w fali ciągłej w paśmie X ($\approx 9,5$ GHz) oraz w paśmie Q (≈ 34 GHz). Temperaturę pomiarów kontrolowano w zakresie od ciekłego azotu do temperatury pokojowej (90–360 K) za pomocą kwarcowego kriostatu azotowego z cyfrowym kontrolerem 41131 VT (Bruker). Do akwizycji danych, jak również do analizy pomiarów EPR wykorzystano oprogramowanie Xepr (Bruker).

Zbadano proszki stosowane na rdzenie i formy ceramiczne o różnej wielkości ziaren, pochodzące z różnych partii i od różnych dostawców (tabela). Widma elektronowego rezonansu paramagnetycznego proszków Al_2O_3 zostały zarejestrowane dla różnych rozmiarów ziaren (0,074 mm; 0,044 mm), jak również dla mulitów (0,07 mm, 0,12 mm) oraz ditlenku cyrkonu (0,044 mm, 0,149 mm). Z każdej partii wybrano po 4 próbki o masie 0,02 g do pomiarów w paśmie X oraz ok. 0,001 g do pomiarów w paśmie Q. Pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej i w zakresie temp. 140–350 K.

Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) opiera się na rezonansowej absorpcji promieniowania mikrofalowego $E = h\nu$ przez paramagnetyczne atomy lub cząsteczki umieszczone w silnym polu magnetycznym (B). Zależność między ν i B jest określona równaniem (1):

$$E = h\nu = g\beta B \quad (1)$$

w którym β oznacza magneton Bohra, h stałą Plancka, a g współczynnik Landego, który jest stałą wewnętrzną materii zawierającej niesparowane elektrony. Widma EPR są zazwyczaj rejestrowane poprzez wysyłanie stałej wartości promieniowania mikrofalowego podczas skanowania pola magnetycznego. Absorpcja widmowa pojawia się, gdy spełnione jest równanie (1). Absorpcje widmowe pojawiają się jako pierwsze pochodne absorpcji w funkcji B , ponieważ modulacja pola magnetycznego i detekcja wrażliwa na fazę przy częstotliwości modulacji są stosowane w celu poprawy stosunku sygnału do szumu [13]. Charakterystyczne parametry linii można określić na podstawie kształtu linii, czyli wartość pola rezonansowego B_{rez} pozwala nam określić efektywny spektroskopowy współczynnik podziału g_{eff} , szerokość linii rezonansowej ΔB_{pp} oraz intensywność A_{mp} linii EPR (rys. 1).

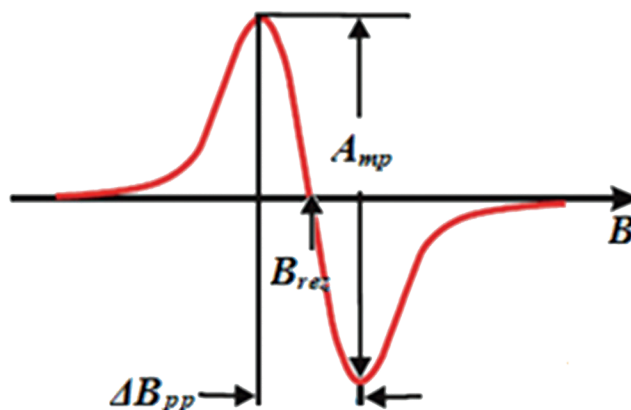


Fig. 1. Shape of EPR spectrum, characteristic line parameters marked
Rys. 1. Przykładowy kształt widma EPR, zaznaczono charakterystyczne parametry linii

Table. Corundum and zirconium dioxide specification
Tabela. Specyfikacja korundu i ditlenku cyrkonu

Próbka	Al_2O_3	Al_2O_3	ZrO_2	ZrO_2	mulit	mulit
Rozmiar ziarna, mm	0,074	0,044	0,044	0,149	0,070	0,120
Skład fazowy (XRD)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum) 93,9 ± 0,1% $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 6,1 ± 0,1%	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum) 95,5 ± 0,1% $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}\text{-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 4,5 ± 0,1%	~100%	~100%	Al_2O_3 76,86% SiO_2 22,8%	Al_2O_3 75,04% SiO_2 24,5%

2.3. WYNIKI BADAŃ

Na rys. 2a przedstawiono 4 widma EPR proszku ZrO_2 (0,149 mm) pochodzące z różnych partii materiału (oznaczone odpowiednio p. I–IV). Obserwowano niejednorodności charakteryzujące się innymi widmami EPR. Dla próbek p. III i IV otrzymano krzywe rezonansu magnetycznego składające się z jednej szerokiej linii o dużej intensywności, natomiast w przypadku pozostałych próbek (p. I i II) widoczne były linie o niewielkiej intensywności. Na rys. 2b pokazano widma EPR proszków ZrO_2 o wielkości ziarna 0,044 mm. Krzywa rezonansowa składała się z dwóch linii o niewielkiej intensywności. Brak zmiany położenia linii świadczy o takim samym składzie domieszek. Na rys. 3 przedstawiono zestawienie widm dla proszków Al_2O_3 różniące się frakcją pod względem ziarnistości (0,044 mm, 0,074 mm) z dwóch partii materiału. Każde z uzyskanych widm EPR różniło się intensywnością poszczególnych linii, cechą wspólną było to, że linie rezonansowe występowały w tym samym położeniu w polu magnetycznym. Dla proszków korundu o tej samej ziarnistości (0,074 mm), ale pochodzących z różnych partii uzyskano różne widma EPR. Na rys. 4a przedstawiono wybrane uzyskane widma rezonansowe dla mullitu o ziarnistości 0,070 mm. Pomimo podobnego składu

chemicznego, różnice są zdecydowanie zauważalne. Inaczej wygląda sytuacja w przypadku mullitu o ziarnistości 0,120 mm (rys. 4b), gdyż można zaobserwować niewielkie różnice, dotyczące przede wszystkim intensywności sygnału.

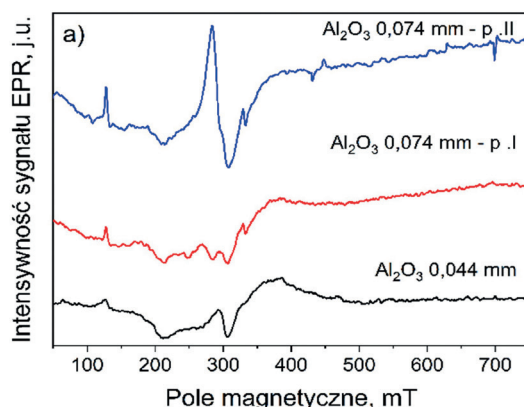


Fig. 3. Comparison of EPR spectra (X-band) of Al_2O_3 powders of different grain sizes and from different batches

Rys. 3. Zestawienie widm EPR (pasmo X) proszków Al_2O_3 o różnej ziarnistości i z różnych partii

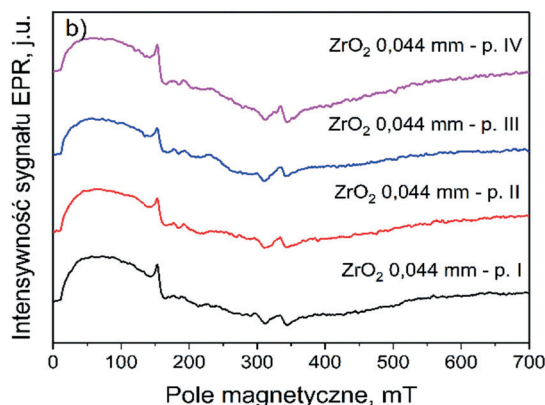
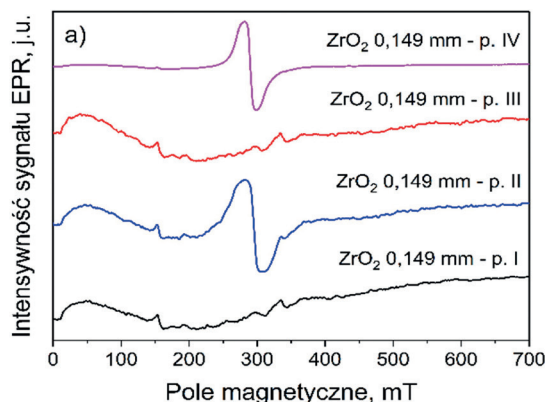


Fig. 2. Comparison of EPR spectra (X-band) of ZrO_2 powders from different material batches with a grain size of a) 0.149 mm, b) 0.044 mm, respectively

Rys. 2. Zestawienie widm EPR (pasmo X) proszków ZrO_2 pochodzących z różnych partii, o rozmiarze ziarna odpowiednio a) 0,149 mm, b) 0,044 mm

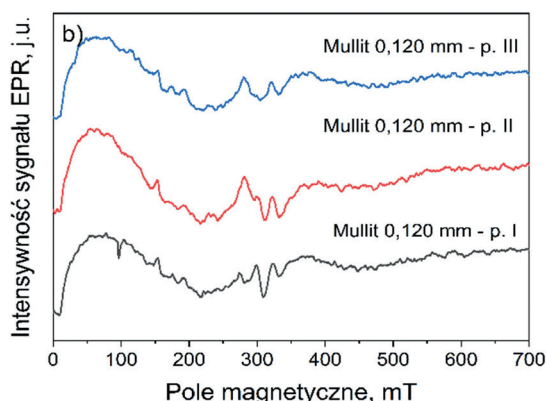
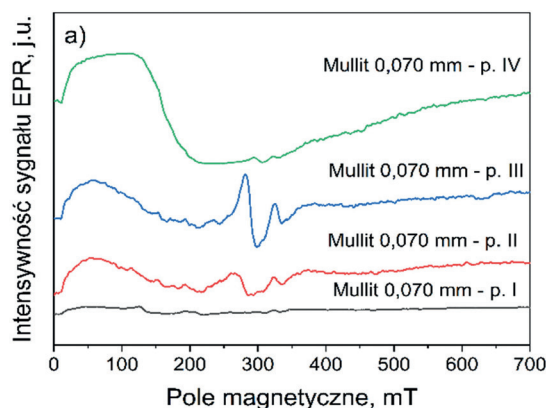


Fig. 4. EPR spectra (X-band) for mullites from different part of materials with size of grains a) 0.070 mm, and b) 0.120 mm

Rys. 4. Widma EPR (pasmo X) mullitów z różnych partii materiału o wielkości ziaren a) 0,070 mm, b) 0,120 mm

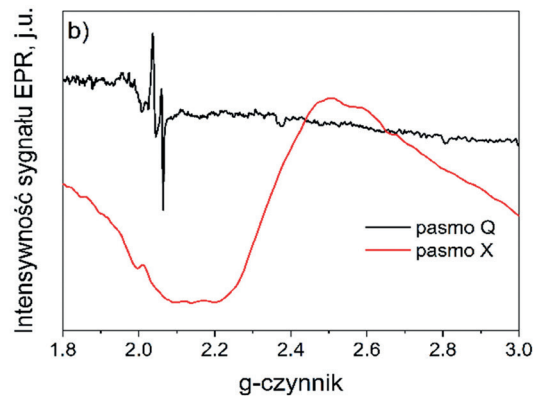
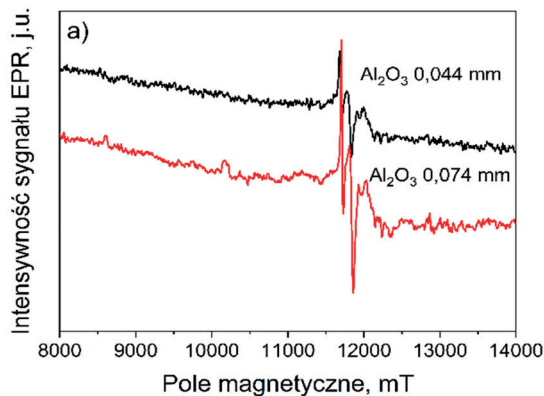


Fig. 5. EPR spectra of (Q-band) Al_2O_3 powders (a), and comparison of transposed EPR spectra (X-band) of Al_2O_3 (0.074 mm) as a function of g factor (b), obtained in X band and Q band

Fig. 5. Widma EPR proszków Al_2O_3 uzyskane w paśmie Q (a) i porównanie przetransponowanych widm EPR Al_2O_3 (0,074 mm) w funkcji czynnika g (b), otrzymanych w paśmie X oraz w paśmie Q

W wyniku przeprowadzonej analizy dokonano identyfikacji występujących kompleksów magnetycznych, gdzie oprócz jonów Cr^{3+} oraz Fe^{3+} wykryto fazę Cr_2O_3 . Faza Cr_2O_3 występowała tylko w II partii proszku Al_2O_3 o frakcji ziarna wynoszącej 0,074 mm oraz w niewielkiej ilości w proszku Al_2O_3 o ziarnistości 0,044 mm. W celu uzyskania większej rozdzielczości widm EPR, wykonano pomiary w paśmie częstotliwości Q dla próbek proszku Al_2O_3 o ziarnistości 0,074 mm i 0,044 mm. Uzyskane wyniki zaprezentowano na rys. 5a. Uzyskano podobne widma elektronowego rezonansu paramagnetycznego różniące się tylko innymi stosunkami intensywności poszczególnych linii, pochodzących od jonów Cr^{3+} i Fe^{3+} . W paśmie Q zaobserwowano bardzo dużą rozdzielczość linii, co było głównie związane z małą szerokością linii w tym paśmie. Dla $g \approx 2$ w paśmie Q zaobserwowano dwie linie, natomiast w paśmie X jedną, o dużej szerokości [14].

Widma EPR proszków ZrO_2 (0,149 mm) dla próbek p. I–IV zostały poddane szczegółowej interpretacji. Dla serii tych próbek obliczono wartości g_{eff} dla poszczególnych linii. Przeprowadzona analiza linii EPR sugeruje, że linie z $g_{\text{eff}} = 4,28$, $g_{\text{eff}} = 2,00$ mogą być przypisywane jonom Fe^{3+} ($S = 5/2$), ponieważ stanowią one typowe widma dla tzw. układów nieuporządkowanych [9, 10] obecnych pod postacią szkła. Intensywność sygnału EPR stopniowo malała, pokazując ewolucję kształtu linii oraz ich natężenia przy $g_{\text{eff}} = 4,3$, pochodzących od izolowanych jonów w położeniu tetraedrycznym [11]. Linia z $g_{\text{eff}} = 1,98$ może być powiązana z jonami Cr^{3+} ($S = 3/2$) w nieco zdeformowanym oktaedrycznym położeniu [12]. W badanych materiałach zaobserwowano różnice w zawartości jonów Cr^{3+} i Fe^{3+} . Niejednorodności te najprawdopodobniej były potencjalnymi źródłami pęknięć, w przypadku gdy składniki rdzeni nie stanowiły jednorodnej mieszaniny. Charakterystyce poddano również proszki ZrO_2 o frakcji ziarna równej 0,044 mm. Obliczone wartości współczynnika g_{eff} wyniosły 6,82; 2,54; 2,37 i 1,88. Wyniki analizy położenia linii wskazują, że linie z $g_{\text{eff}} = 4,23$ i z $g_{\text{eff}} = 6,82$ można przypisać do jonu Fe^{3+} ($S = 5/2$) w kubicznym oraz osiowym położeniu. Dla próbki Al_2O_3 (0,044 mm) obliczona wartość współczynnika g_{eff} dla poszczególnych linii EPR wyniosła:

5,6; 4,29; 3,36; 2,57; 2,26; 2,00; 1,97 i 1,69. Szacunkowa niepewność eksperymentalna dla g_{eff} wynosiła $\pm 0,02$. Dla próbek Al_2O_3 szczegółowa analiza została zaprezentowana w pracach [15, 16].

Na rys. 6 przedstawiono zależności temperaturowe widm EPR dla proszków Al_2O_3 o różnych ziarnistościach: 0,044 mm i 0,074 mm (odpowiednio rys. 6a i 6b). Strzałkami zostały zaznaczone linie, które poddano scharakteryzowaniu. Dla korundu o ziarni-

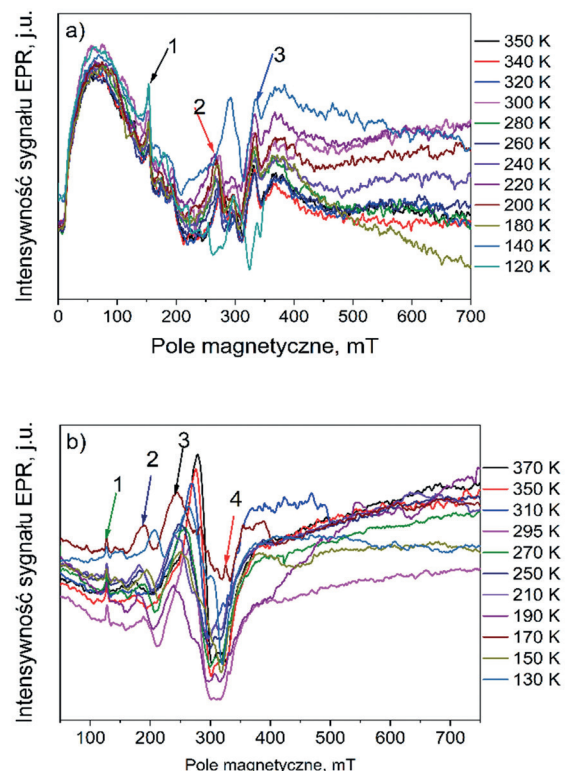


Fig. 6. EPR spectra of Al_2O_3 powders obtained in the X-band as a function of temperature with grain sizes of a) 0.044 mm, b) 0.074 mm

Rys. 6. Widma EPR proszków Al_2O_3 uzyskane w paśmie X w funkcji temperatury o wielkości ziaren a) 0,044 mm, b) 0,074 mm

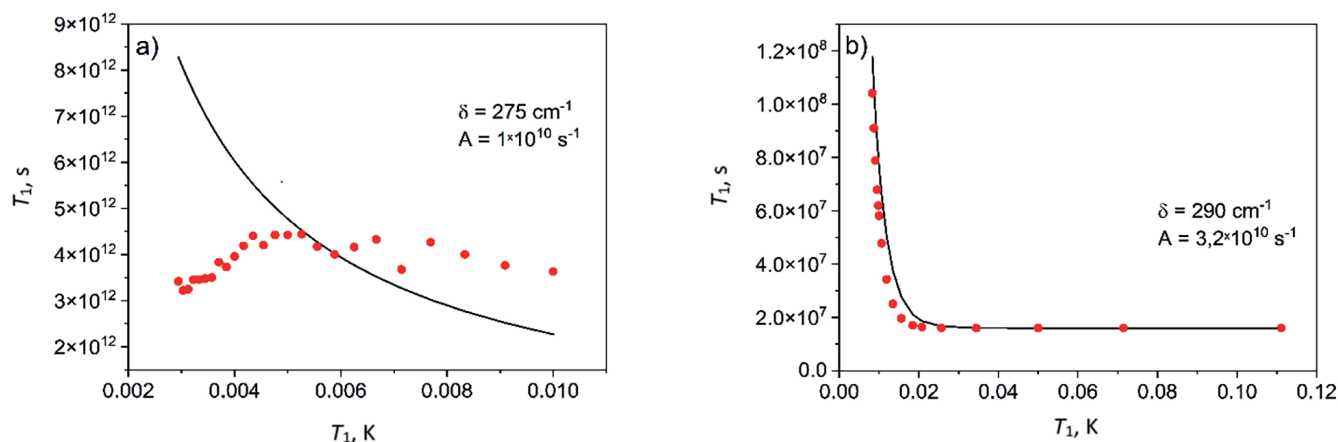


Fig. 7. Temperature dependence of the T_1 relaxation time for ZrO_2 (0.044 mm) – line 2 approx. 300 mT, sample II (a), temperature dependence of the T_1 relaxation time for ZrO_2 (0.149 mm) – line 2 approx. 160 mT (b)

Rys. 7. Zależność temperaturowa czasu relaksacji T_1 dla ZrO_2 (0,044 mm) – linia 2 ok. 300 mT, próbka II (a), zależność temperaturowa czasu relaksacji T_1 dla ZrO_2 (0,149 mm) – linia 2 ok. 160 mT (b)

stości 0,044 mm o składzie chemicznym podobnym do składu korundu o ziarnistości 0,074 mm linie rezonansowe w polu magnetycznym ok. 300 mT ($g_{eff} = 2,23$; $g_{eff} = 2,33$), które nie występują dla próbki o ziarnistości 0,074 mm.

Na podstawie powyższej analizy, oprócz jonów paramagnetycznych Fe^{3+} i Cr^{3+} wykryto obecność nanocząstek kompleksu Cr_2O_3 , co w niejednakowym stopniu wpływało na właściwości mechaniczne. Faza Cr_2O_3 występowała tylko w II partii proszków Al_2O_3 o rozmiarze ziarna 0,074 mm [17].

Model Orbacha i Aminova był stosowany w celu weryfikacji zinterpretowanych linii widma EPR [18]. Często zdarza się, że linia EPR składa się z dwóch komponentów, np. pochodzi od jonu Cr^{3+} i Fe^{3+} ($g \sim 2$), a więc określenie rodzaju domieszki jest skomplikowane. Zastosowanie modelu Orbacha i Aminova, który jest zgodny z otrzymanymi wynikami doświadczalnymi, może potwierdzić, że mamy do czynienia z jednym centrum paramagnetycznym. Brak zgodności dopasowania będzie wskazywał na obecność dwóch różnych centrów paramagnetycznych.

Na rys. 7a przedstawiono zależność temperaturową czasu relaksacji T_1 dla proszku ZrO_2 o rozmiarze ziarna 0,044 mm. Obszar dopasowania danych eksperymentalnych do krzywej teoretycznej obejmował bardzo wąski zakres. Oznacza to, że było to złożeniem dwóch lub więcej linii EPR, które znajdowały się w różnych otoczeniach. Parametry dopasowania Orbacha A i δ związane są z relaksacją jonu w sieci. W tym przypadku parametr reprezentujący energię rozszczepienia pomiędzy poziomem podstawowym a pierwszym wzbudzonym wynosił $\delta = 275 \text{ cm}^{-1}$, natomiast stała opisująca proces wynosiła $A = 1 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Na rys. 7b przedstawiono zależność temperaturową czasu relaksacji T_1 dla proszku ZrO_2 o rozmiarze ziarna 0,149 mm. Osiągnięto bardzo dobre dopasowanie krzywej teoretycznej do danych doświadczalnych z następującymi parametrami dopasowania: $\delta = 290 \text{ cm}^{-1}$, $A = 3,2 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$.

3. PODSUMOWANIE

Dokonano szczegółowej analizy widm EPR proszków ceramicznych, takich jak Al_2O_3 , ZrO_2 i mulit. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów zależności temperaturowych proszków ceramicznych, charakteryzujących się różną ziarnistością, oraz szczegółowej ich analizy można wyciągnąć szereg interesujących wniosków.

W widmach EPR zaobserwowano wyraźne różnice w intensywności poszczególnych linii rezonansowych dla próbek o różnej ziarnistości, co jest spowodowane wpływem efektów powierzchniowych związanych z wielkością ziaren. Należy podkreślić, że do pomiarów używano próbek o takiej samej gramaturze. Analizując zmiany szerokości linii, posługując się modelami procesów relaksacji podłużnej (spin-sieć) oraz poprzecznej (spin-spin) dla proszków ceramicznych, składających się z różnych domieszek, wykryto charakter zmian szerokości linii, nawet gdy linie widma EPR się pokrywają. W celu weryfikacji zinterpretowanych linii widma EPR zastosowano model Orbacha. Nierzadko zdarza się, że linia EPR składa się z dwóch komponentów (np. pochodzi od jonu Cr^{3+} i Fe^{3+} dla $g \sim 2$), zatem określenie rodzaju domieszki bywa trudne. Zastosowanie tego modelu, który jest zgodny z otrzymanymi wynikami doświadczalnymi, potwierdza, że mamy do czynienia z jednym centrum paramagnetycznym, a brak zgodności dopasowania wskazuje na obecność dwóch różnych centrów paramagnetycznych. Posługując się metodą EPR, wykryto zanieczyszczenia, które dla standardowych metod, np. dyfrakcji rentgenowskiej, są niezauważalne. Dla proszków korundu o tej samej ziarnistości, ale pochodzących z różnych partii zaobserwowano różnice w widmie EPR. W wyniku przeprowadzonej analizy obecnych kompleksów jonów paramagnetycznych, oprócz jonów chromu i żelaza, wykryto również fazę Cr_2O_3 , co świadczy o różnym stopniu czystości próbek. Przeprowadzona analiza za pomocą modelu superpozycyjnego (SPM) potwierdziła najbardziej praw-

dopodobny model zniekształceń wokół jonów Cr^{3+} i Fe^{3+} zajmujących pozycje glinu (Al). Widma EPR dla tych próbek różnią się znacznie pod względem kształtu, intensywności poszczególnych składników linii, szerokości i rozdzielczości oraz stosunku sygnału do szumu, mimo że zostały uzyskane za pomocą tego samego spektrometru EPR i w tych samych warunkach. Przewidywane parametry rozszczepienia w zerowym polu (ZFSP) uzyskane na podstawie SPM potwierdzają korelację między ZFSP uzyskanymi z eksperymentalnych widm EPR a danymi strukturalnymi [19].

W badanych materiałach zaobserwowano różnice dotyczące zawartości jonów Cr^{3+} oraz Fe^{3+} , co w połączeniu z niejednorodnością mieszaniny może być potencjalnym źródłem pęknięć rdzeni i odlewów ceramicznych. Obserwowano, że intensywność linii maleje. Zdarza się, że dla jonów Fe^{3+} lub Cr^{3+} intensywność maleje w okolicy kilkudziesięciu stopni, a nawet spada do 0. Zmiana intensywności często wiąże się z procesem zmiany wartościowości, np. dla jonów Fe^{3+} oraz Cr^{3+} . Powyższe badania są niezbędne, gdy konieczna jest subtelna analiza chemiczna (koncentracja domieszek lub defektów poniżej 10^{18} cm^{-3}), a tradycyjne metody, jak spektroskopia optyczna, są niewystarczające.

Przeprowadzone badania stanowią potwierdzenie, że spektroskopia elektronowego rezonansu magnetycznego jest uniwersalną techniką umożliwiającą uzyskanie cennych informacji dotyczących różnorodnych układów paramagnetycznych. Sprzyja temu: wysoka czułość pomiarowa, selektywność (możliwość pomiaru określonego związku w obecności wielu innych niezidentyfikowanych związków), stosunkowo krótki czas pomiaru czy też nieskomplikowana preparatyka próbek. Ponadto spektroskopia EPR, wykorzystywana do badania paramagnetycznych defektów punktowych w kryształach, umożliwia interpretację natury defektu, jak również określenie jego lokalizacji i orientacji w przestrzeni. Ta ostatnia właściwość stanowi o potęgze spektroskopii EPR, gdyż większość dostępnych metod eksperymentalnych jedynie identyfikuje defekt.

LITERATURA

- [1] Jurczyk M., Jakubowicz J.: Nanomateriały ceramiczne, Wyd. Politechniki Poznańskiej (2004).
- [2] Kuang X.Y.: Analysis of the electron paramagnetic resonance zero-field splitting for Fe_{3+} in sapphire. *Phys. Rev. B* 1 (36) (1987) 712–714.
- [3] McClure D.S.: Comparison of the crystal fields and optical spectra of Cr_2O_3 and ruby. *J. Chem. Phys.* 38 (9) (1963) 2289–2294.
- [4] Buzare J.Y., Silly G., Klein J., Scholz G., Stosser R., Nofz M.: Electron paramagnetic resonance investigations of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders doped with Fe^{3+} ions. Experiments and simulations. *J. Phys. Condens. Matter* 14 (43) (2002) 10331.
- [5] Kulig D., Gieszczyk W., Stefaniuk I., Rogalska I., Marczevska B., Bilski P.: Study of impurities in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders and crystals using EPR spectroscopy. *Chin. J. Phys.* 55(5) (2017) 2100–2105.
- [6] Oziębło A., Konopka K., Kurzydłowski K. J., Szafran M., Bobryk E.: Odporność na pękanie kompozytów $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$ otrzymanych metodą odlewania z ceramicznych mas lejnych. *Kompozyty* 3 (7) (2003).
- [7] Stjernberg J., Antti M.-L., Ion J.C., Lindblom B.: Lab scale study of the depletion of mullite/corundum-based refractories through reaction with scaffold materials. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* (18) (2011) 222004.
- [8] Kobylanska-Szkaradek K., Gryczynska J.: Thermal stresses in the $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ceramic coating deposited by plasma spraying method on the nickel base super-alloy. *Inż. Mat.* 3 (4) (2007) 179–182.
- [9] Zawada A., Boczkowska A., Ziemkowska W., Kunicki A., Pietrzykowski A., Olszyna A.: Preparatyka nanocząstek Al_2O_3 do otrzymywania nanokompozytów poliuretanowych. *Composites* 6 (2006) 79–84.
- [10] Sołgała A., Kunicki A., Olszyna A.: Wpływ modyfikatora prekursora tlenku glinu na morfologię otrzymanego nanoproszku Al_2O_3 . *Ceram. Mat.* 60 (2008) 262–265.
- [11] Zych Ł., Haberkro K., Bućko M.M., Rutkowski P., Trybalska B., Piekarczyk J., Lach R.: Wpływ nanometrycznych cząstek tlenku cyrkonu na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne spieków tlenku glinu. *Ceram. Mat.* 60 (4) (2008) 254–257.
- [12] Łodziańska Z.: Właściwości tlenku glinu na podstawie obliczeń komputerowych. Rozprawa habilitacyjna, Kraków (2004).
- [13] Bućko M.M., Pyda W., Grabowski G., Pędzich Z.: Influence of the inclusion shape on thermal stresses in a cubic $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite. *Kompozyty* 6 (3) (2006) 9–64.
- [14] Rogalska I.: Spektroskopia elektronowego rezonansu magnetycznego domieszek pierwiastków z grupy żelaza w proszkach Al_2O_3 , ZrO_2 oraz w nanocząstkach PbI_2 . Praca doktorska, Rzeszów (2017).
- [15] Dziłiński K., Kaczmarzyk T., Jackowski T.: EPR spectroscopy of iron azaporphyrins. *CTB* 33 (A) (2010) 55–60.
- [16] Stefaniuk I., Potera P., Cebulski J.: The EPR measurements of Al_2O_3 powders and mullites used in aerospace industry for cores and shapes. *CTB* 33 (A) (2010) 227–230.
- [17] Stefaniuk I., Potera P., Rogalska I., Cieniek B.: The multifrequency EPR measurements of mullite and Al_2O_3 powders used in aerospace industry, mat. konf. IN-TECH, Budapest (2013).
- [18] Stefaniuk I., Rogalska I.: Application of the EPR method for the study of the impurities in the powders used in ceramic cores and forms in the aerospace industry, *JMTI* 2(1) (2014) 8–16.
- [19] Stefaniuk I., Rogalska I.: EMR study and superposition model analysis of Cr^{3+} and Fe^{3+} impurity ions in mullite powders used in aerospace industry. *Nukleonika* 60 (3) (2015) 399–403.

**PAMIĘTAJ O PRENUMERACIE
INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ!**

**e-mail: prenumerata@sigma-not.pl
tel.: +48 22 840 30 86**



Functional nanohybrid and nanocomposite coatings for sustainable environmental remediation

T. Mittal, R. Kant

Lett. Appl. NanoBioSci 2024, **13**, nr 430, 181, doi: 10.33263/LIANBS134.181

The present research work focuses on the photocatalytic activity of colloiddally stable TiO_2 nanoparticle dispersion and TiO_2 -MEHPPV (poly [2-methoxy-5-(2-ethyl hexyl oxy)-1,4-phenylenevinylene] hybrid (inorganic-organic) nanocomposite coatings. The result shows that the cumulative concentration of ($-\text{OH}$) hydroxyl group on the TiO_2 surface and its composite coating improves the degradation rate of organic pollutants. O-phenanthroline Fe (II) spectrophotometer was used to determine the surface hydroxyl groups of hybrid nanocomposite coatings. The coatings were prepared using a simple layer-by-layer (L-b-L) dip coating method. A zeta potential study has been conducted to determine the surface charge density and isoelectric point (IEP) of nanocomposite coating. Methylene blue (MB) dye has been used for photocatalytic degradation under UV-Vis Spectrophotometer. The results reveal that colloiddally stable nanocomposite coatings overcome the problem of separating the catalyst from the solution. The consequence of significant operative constraints such as irradiation time, pH of the solution, and photocatalysts dispersion on the degree of pollutant removal have also been studied.

Investigation into the adsorption mechanism of Fe(III) by biomass carbon derived from tea residue and its high-value conversion into bismuth ferrite for enhanced activation of peroxymonosulfate towards antibiotics degradation

Y. Zhong, Z. Liu, Y. Wang, X. Zhang, X. Wang

Appl. Surf. Sci. 2024, **67830**, 161141, doi: 10.1016/j.apsusc.2024.161141

Water pollution caused by heavy metals and antibiotics adversely affects human health. However, the harmful solid waste generated via traditional pollution removal processes significantly increases the recovery cost. Herein, we study the adsorption mechanism of hydrothermal activated carbon (AHTC) from tea residue on heavy metals, with AHTC having a good adsorption capacity of 699.0 mg/g for Fe(III). We then use one-step hydrothermal synthesis to produce

an AHTC/bismuth ferrite composite (BFOC) material using solid waste to perform activation peroxymonosulfate to degrade antibiotics. The experimental results reveal that the BFOC exhibits good photocatalytic performance, with 94.60% of the oxytetracycline (20 mg/L) sample degraded within 40 min. BFOC also shows catalytic activity against other antibiotics. The reaction mechanism of the catalyst and intermediate of the OTC reaction are also studied. This study offers a new strategy for the adsorption of heavy metals and the degradation of organic pollutants.

Effective utilization of silica fume and waste colemanite in eco-sustainable preppacked geopolymers

H.G. Alcan, A. Benli, A. Öz, B. Bayrak, G. Kaplan, A.C. Aydın

Constr. Build. Mater. 2024, **45727**, 139438, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2024.139438

The ternary preppacked aggregates geopolymer composites (PAGC) consisting of waste colemanite (WCM), silica fume (SF), and ground granulated blast furnace slag (GBFS) were created with the cement clinker aggregate (CCA). The performance and microstructure of PAGC mixtures were examined in relation to the impacts of WCM concentration and curing temperatures (ambient (23°C), 50°C , and 75°C). WCM, SF, and GBFS were utilized in the production of PAGC as precursors. Sodium silicate (Na_2SiO_3) and sodium hydroxide (NaOH) were used as activators. Four PAGC mixes were created and cured at ambient (23°C), 50°C , and 75°C for eight hours. Studies were done to determine the influence of WCM content and different curing temperature on the compressive strength, transport properties, flexural strength, sorptivity and dry unit weight properties of PAGC. The heat-resistant characteristics of the resultant blends were also evaluated. The microstructure of the PAGC mixes created during the study was also examined using SEM. The results showed that the mixture M1, which contained 100 kg/m^3 of WCM and 900 kg/m^3 of GBFS, had the highest compressive strength of 16.37, 29.90, and 51.67 MPa at ambient, 50°C , and 75°C , respectively. Furthermore, the mixture M1 showed strength enhancements of 82.65% and 215.64%, at 50°C and 75°C respectively, when compared to the samples cured at ambient. Inclusion of WCM to the PAGC mixtures improved the high temperature resistance at ambient curing. The highest WCM content of ambient

cured mixture M4 resulted in a strength improvement of 34.65, 27.19, and strength loss of 11.84% at high temperature of 150°C, 350°C, and 550°C, respectively.

3 nm-sized porous graphene-based anion exchange membranes for efficient and stable water electrolysis

X. Liu, A. Zhang, H. Yu, L. Chen, L. Zhang, Y. Zhao, J. Li, W. Zhang, Z. Zhou, Y. Zhou, Y. Wang, J.Z. Ou

Int. J. Hydrog. Energ. 2024, **96**, 829–840, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.11.299

Alkaline water electrolysis is one of the primary drivers of hydrogen energy development, and anion exchange membranes (AEMs) play a dual role in ensuring both conductivity and safety. However, traditional polymer AEMs have a wide pore size distribution and poor chemical stability, making it difficult to achieve a long-term balance between conductivity and safety of the water electrolysis system. Here, we select inorganic two-dimensional multilayer graphene oxide (GO) membranes as AEMs, using carboxylated wrinkled graphene (WG) and ethylenediamine (EDA) to create a cation-modified porous EDA-WG/GO (E-W/G) composite membrane with a 3 nm pore size. The enlarged channel size and enhanced hydrophilicity improve OH⁻ permeability compared to the pristine GO membrane, while the strengthened hydration layer acts as a barrier to hydrophobic gases for O₂/H₂ separation. The results show that the prepared E-W/G membrane exhibits superior current density (600 mA cm⁻²) and gas impermeability (gas purity 99.99%) compared to the commercial Fumasep FAA-3-50 membrane (590 mA cm⁻² and 99.81%, respectively). Furthermore, after continuous testing for 168 h in high-temperature and alkaline environments, the E-W/G membrane maintained conductivity comparable to its initial state and showed enhanced gas impermeability. Our strategy provides new insights into the design of high-performance AEMs and is expected to contribute to the advancement of the hydrogen energy industry.

Innovating 4D-printed microstructures via gas metal arc welding assisted wire-arc additive manufacturing

N.F. Lone, N. Gangil, D. Bajaj, A. Arora, D. Chen, A.N. Siddiquee

J. Manuf. Process. 2024, **132**, 416–424, doi: 10.1016/j.jma-pro.2024.11.005

4D printing refers to the additive manufacturing of a component by incorporating smart materials. The smart materials add the “4th dimension” to 3D-printing by altering the shape/functionality/configuration of the part in response to external stimulus such as heat, stress, pH, electric field, etc. In the current study, shape memory alloy (SMA) plugs were implanted into mild-steel via gas metal arc welding (GMAW) assisted wire-arc additive manufacturing (WAAM). The NiTi SMA powder was employed as secondary addition within the printed layers, while the FeMnSi based alloy evolved in-situ during the 4D-printing process. Significant elemental heterogeneity was found in the Fe-Mn-Si based SMA plugs containing Ni[δ]Fe rich solidified droplets, owing to the composition of the wire used for deposition. The Ni[δ]Fe rich phases depicted the substitution of Ti by Fe in the

NiTi pre-cursors. The large SMA plugs incorporated into the printed mild steel depicted the formation of a macro composite structure. The presented results are expected to considerably reduce the cost of SMA application through the printing of novel monolithic SMA-steel composites using wires and SMA powders as raw materials.

Preparation of Bouligand biomimetic ceramic composites and the effect of different fiber orientations on mechanical properties

H. Wu, A. Guo, D. Kong, J. Wu, P. Qu, S. Wang, S. Guo, X. Li, Z. Zhao, C. Liu, Y. Zhu

J. Manuf. Process. 2024, **132**, 789–801, doi: 10.1016/j.jma-pro.2024.11.031

The multilevel helical arrangement of the Bouligand structure endows it with excellent mechanical properties when subjected to external stresses. In this study, Al₂O₃ ceramic scaffolds with Bouligand structures incorporated with continuous carbon fibers were prepared using vat photopolymerization (VPP) 3D printing technology. A series of biomimetic Bouligand-ceramic matrix composites with different fiber orientations were prepared using the epoxy penetration method. The flexural strength, fracture toughness, and work of fracture of the composites were evaluated at different fiber initiation and rotation angles. The effects of different fiber arrangements on the crack extension mode of the composites were revealed using the finite element method and peridynamics dynamics simulations. Molecular dynamics simulations, scanning electron microscopy, and energy-dispersive spectroscopy analyses revealed the material microstructure and interfacial bonding properties. The experimental results indicated that a specific combination of initiation and rotation angles can effectively promote crack twisting during the fracture process, thereby increasing the dissipation of fracture energy in the part and improving its fracture toughness. In this study, additive manufacturing technology was used to overcome the challenges of fabricating complex bionic structures through a simple and flexible production process. This method provides a practical solution for the development of lightweight, high-strength, and high-toughness bionic materials.

Photoelectron marginalization effect in ZnO/WO₃/graphene-like composites. Study of alternating strong-low photocatalytic hydrogen production performance and mechanism

S. Meng, Z. Haifeng, Z. Yunlong

J. Alloys Compd. 2024, **100925**, nr 176824, doi: 10.1016/j.jall-com.2024.176824

ZnO/WO₃/graphene-like composite photocatalysts are prepared by in-situ deposition and successfully utilized for alternating strong-low light catalytic decomposition of water to produce hydrogen. Additionally, the study details the microscopic morphology and optoelectronic properties of the ZnO/WO₃/graphene-like composite. The results indicate that an internal electric field is generated between the ZnO/WO₃ heterostructure and the graphene-like material. This induced electric field leads to a large amount of ordered electron transfer from ZnO/WO₃ to the graphene-like material, resulting in the electron marginalization effect, which ensures the prerequisite for alternating

strong-low photocatalytic splitting of water into hydrogen. When the mass fraction of the graphene-like material in the WO_3/ZnO /graphene-like composite photocatalyst is 30 %, the photocatalytic hydrogen production rate reaches the maximum value of 820 times that of intrinsic ZnO. Therefore, this work provides a new perspective for alternating strong-low light catalytic water splitting to produce hydrogen.

A composite anode based on intercalation and conversion mechanism for high-rate lithium-ion batteries

S. Dong, L. Li, W. Ai, Y. Zheng, R. Wang, H. Ji, Y. Liu, L. Zu, H. Lian
J. Alloys Compd. 2024, **100925**, nr 176976, doi: 10.1016/j.jallcom.2024.176976

To increase the specific capacity and cycle stability of lithium-ion batteries at high current density, we have investigated the anode materials. Among them, black phosphorus has attracted attention because of its large theoretical specific capacity (2596 mA h/g). However, the moderate conductivity of black phosphorus itself makes it less effective. The addition of graphite to form P-C and P-O-C bonds with black phosphorus enhances the performance of the battery cell. Lithium ions are primarily stored in black phosphorus-graphite layered structural materials via an intercalation mechanism, which improves electrochemical performance at tiny current density but is inadequate for charge/discharge cycling at high current density. In addition, lithium ions also can undergo conversion mechanism with metal oxide materials (e.g. Tungsten trioxide). While this conversion mechanism enables more stable battery cycling at high current density, the specific capacity remains insufficiently high. Higher charge/discharge specific capacity and long cycle stability of lithium-ion batteries at high current density can be realized by the joint action of the two mechanisms. In this work, black phosphorus, graphite, and tungsten trioxide (BP/G/ WO_3) composites are prepared by ball milling method. A comprehensive series of electrochemical analyses reveals that the BP/G/ WO_3 -532 electrode (BP, graphite, and WO_3 mass ratio of 5:3:2) exhibits the most substantial enhancement in the cycling stability of lithium-ion batteries. The anode exhibits a high specific capacity of 1463.1 mA h/g at 6 A/g and presents a retention capacity of 1159.8 mA h/g after 300 charge/discharge cycles, indicating a high cycle stability and fast reaction kinetics. This result is mainly attributed to the joint action of two mechanisms of composites.

Static and dynamic mechanical properties of aluminum nitride-silicon carbide whisker composites

J. Lee, M. Kim, S. Park, S.-G. Kim, J. Kwon, Y. Kwak, J. Cho
J. Alloys Compd. 2024, **100925**, nr 176936, doi: 10.1016/j.jallcom.2024.176936

AlN composites reinforced with SiC whiskers and Y_2O_3 sintering aids were fabricated using the hot-pressing technique to investigate static and dynamic mechanical properties. Microstructure analysis revealed that increasing SiC whisker content yielded grain refinement and decreasing relative density. The Vickers hardness increased from 10.29 to 14.47 GPa, while the fracture toughness improved from 3.03 to 4.39 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ with 30% by mass. SiC whiskers. A numerical approach for

evaluating the dynamic modulus and loss factor is presented utilizing the wave propagation characteristics. The dynamic properties showed decreasing dynamic modulus and increasing loss factor with higher SiC content, attributed to increased porosity and interphase boundaries. Thermal conductivity, however, decreased from 139.53 to 49.95 $\text{W/m}\cdot\text{K}$ as SiC whisker content increased, primarily due to enhanced phonon scattering at grain and interphase boundaries. These findings suggest that AlN-SiCw composites are promising candidates for heat dissipation ceramic substrates, which offer superior mechanical strength and reliable thermal management.

Low magnetic field alignment of carbon fibers in a polymer matrix for high-performance thermal interface materials

S.-H. Chung, J.T. Kim, J. Kim, D.H. Kim
J. Alloys Compd. 2024, **100925**, nr 176888, doi: 10.1016/j.jallcom.2024.176888

Carbon-based materials like carbon nanotubes, graphene nanoplatelets, graphite, and carbon fibers (CF) are highly promising fillers for enhancing the thermal conductivity of thermal interface materials (TIMs) due to their high thermal conductivity and low thermal expansion. Aligning these fillers can further improve thermal conductivity, but current alignment methods using high magnetic fields are impractical for industrial use. In this study, we investigated the enhancement of the thermal conductivity of CF-polymer composites by aligning CF fillers with a low magnetic field. We observed up to 17 times enhancement of the thermal conductivity (3.1–52.8 W/mK) in a CF-graphene-polymer composite film by vertically aligning the CF fillers with a magnetic field of 0.75 T. The analysis of the structural properties of the films using X-ray diffraction and field-emission scanning electron microscopy imaging confirmed that the crystalline c-axis of the graphite plates in the CF was oriented perpendicular to the magnetic field direction. The large anisotropy in the diamagnetic susceptibility of the laminated graphene structure of the CF flakes is at the origin of the filler alignment. Furthermore, the thermal conductivity of the composites showed a strong correlation with the degree of filler alignment, which was dependent on the CF-graphene hybridization and the type of polymer matrix. This study provides a scalable and cost-effective method for enhancing the physical properties of carbon composites by controlling their microarchitecture using a low magnetic field.

Optimizing carbon nanotube-doped ternary composite for high-energy-density hybrid supercapacitors. A comprehensive electrochemical assessment through central composite design

S. Verma, B. Verma
J. Ind. Eng. Chem. 2024, **140**, 354–363, doi: 10.1016/j.jiec.2024.05.059

In today's cutting-edge scientific world, the interest in renewable energy sources is continuously increasing. To construct a cost-effective system with enhanced energy efficiency, endeavors have been heightened to innovate renewable energy storage systems. Designing materials with new electrodes that have controlled structure and composition is tedious. In recent years, hybrid supercapacitors have been developed with increased energy density efficiency without

affecting power density efficiency. Here, graphene oxide, carbon nanotubes, and copper cobaltite have been combined to form the ternary composite material known as GO/CNT/CC using a chemical process. The varying GO and CC weight % effect on electrochemical nature is optimized using response surface methodology's (RSM) central composite design (CCD) approach. The optimized weight % ternary electrode had a maximum 635.97 F/g specific capacitance at 1 mV/s using the 3E system which is much higher than binary GO/CNT (382.61 F/g) and GO (154.48 F/g). In addition, optimize ternary GO/CNT/CC also has 87.69% retention after 8000 cycles with 41.95 Wh/kg of specific energy. The synergistic interaction between GO and CNT in ternary hybrids enables electrolyte ions admittance to the active material electrode during the electrochemical reaction and maintains the mechanical strength and is responsible for these improvements.

Anti-corrosion design of layered zirconium-based metal-organic frameworks (Zr-MOF) enhanced epoxy nanocomposite coatings

B. Liu, L. Xiong, X. Fan

Appl. Surf. Sci. 2024, **67721**, nr 161051, doi: 10.1016/j.apusc.2024.161051

In this work, two-dimensional UiO-67 nanosheets are successfully modified on graphene oxide (GO). The synthesized GO@2D-UiO-67 composite not only exhibits the electrical insulation characteristics of Zr-MOF, but also leverages the passive barrier effect of its 2D layered structure to prepare a highly anticorrosive epoxy coating. Electrochemical measurements reveal that the impedance modulus of the GO@UiO-67/EP composite coating remain two orders of magnitude higher than that of the pure EP coating even after 28 days of immersion in 3.5% by mass NaCl solution. This good long-term anti-corrosion performance could derive from the enhanced crosslinking density of composite coating due to the incorporation of GO@UiO-67 nanosheets. Furthermore, the shielding effect of layered structure and the corrosion inhibition behavior of organic ligands are proved to improve the corrosion resistance properties of composite coating. This research fills the application void of two-dimensional Zr-MOF composites in resin coatings, as well as serves as a forward-looking initiative to enhance the long-term corrosion protection of epoxy resin coatings.

Maximizing filler content and manufacturing highly thermal conductive composite materials through eutectic liquefaction of epoxy resin

Y. Cha, Y. Hong, K. Pang, I. Kim, M. Goh

J. Ind. Eng. Chem. 2024, **140**, 376–38425, doi: 10.1016/j.jiec.2024.05.061

Novel research results demonstrating the production of polymer nanocomposites with high thermal conductivity was reported. The use

of diluents, a conventionally used method to reduce viscosity and increase processability, had clear limitations that could not be used for solid epoxy, but in this study, the melting point of the epoxy itself was reduced through the introduction of the eutectic system, allowing the solid epoxy to be converted into a liquid phase. By utilizing eutectic liquid (EL) derived from ketone-containing epoxy resin (DBPE) and diphenylamine (DPA), maximal filler content was achieved. Unlike DBPE's solid form at 135°C, EL displayed liquidity with a viscosity of 50 Pa·s at 50°C, enabling curing with isophorone diamine (IPDA) below DBPE's melting point. While DBPE/IPDA yielded a tensile strength of 7.2 MPa due to uneven mixing, EL/IPDA reached 44.3 MPa, marking a 520% improvement. EL's viscosity dropped dramatically, reaching 0.06 Pa·s at 98°C. The EL/IPDA mixture's viscosity at 98°C was 150 Pa·s, allowing up to 80% by mass hexagonal boron nitride (h-BN) filler. This led to a thermal conductivity of 16 W/m·K, 20% by mass higher than DGEBA's 60% by mass filling rate. Notably, EL/h-BN composites achieved 16 times the thermal conductivity of DGEBA/h-BN composites, which is 1 W/m·K. Lowering the melting point and viscosity expanded curing agent choices, enhanced tensile strength, increased filler content, and heightened thermal conductivity, showcasing EL's remarkable potential.

Construction of TiO₂-ZrO₂ composite nanofiltration membranes for efficient selective separation of dyes and salts

Z. Jin, Q. Chen, Y. Shen, X. Chen, M. Qiu, Y. Fan

Sep. Purif. Technol. 2024, **35124**, nr 128127, doi: 10.1016/j.seppur.2024.128127

The ceramic nanofiltration (NF) membrane exhibits excellent potential for textile wastewater treatment due to its efficient selective separation of dyes and salts. In this study, a high-performance TiO₂-ZrO₂ composite nanofiltration membrane was fabricated via a sol-gel method. Stable sols with an average particle size of approximately 2 nm were obtained. The addition of TiO₂ effectively inhibits the phase transformation of ZrO₂ during heat treatment, thus improving the integrity and ensuring separation accuracy of the membrane. Moreover, an optimal balance between membrane integrity and thickness was achieved, promoting efficient selectivity towards dyes and salts. The optimized NF membrane exhibited a MWCO of 1 kDa, a membrane thickness of 100 nm, and pure water permeance of 44 L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹. Additionally, the NF membrane demonstrated exceptional performance in dye/salt separation as evidenced by rejection rates exceeding 97.71% for Reactive Blue 19 while maintaining rejections below 5% for NaCl/Na₂SO₄ solutions. A stable permeance of 21.65 L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹ was achieved during the separation process. In conclusion, this study presents a high-performance ceramic NF membrane which exhibits significant potential for treating dye/salt containing wastewater.

Przygotowała prof. dr hab. inż. Agnieszka Sobczak-Kupiec

INŻYNIERIA MATERIAŁOWA • e-mail: i.materialowa@sigma-not.pl • tel.: +48 663-311-933

WYBRANE ZGŁOSZENIA PATENTOWE z dziedziny inżynierii materiałowej wg BIULETYNU URZĘDU PATENTOWEGO nr 42–50 z 2024 r.

Zgł. nr 444385; C21D 10/00

WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA IM. JAROSŁAWA
DĄBROWSKIEGO, Warszawa
Nasiłowska B., Kopczyński K., Mierczyk Z., Szala M.

Sposób umocnienia stali

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób umacniania stali, korzystnie o płaskiej powierzchni, gdzie do utwardzania wykorzystano środki wybuchowe. W pierwszym etapie dokonuje się oczyszczenia i aktywacji powierzchni stali plazmą (50–200 W, przez 1–60 min), następnie przez 1–180 min namacza się stal w dyspergowanej zawieszynie tlenku grafenu o stężeniu 2–15 g/L, kolejno dokonuje się suszenia próżniowego przez 1–48 h w temp. 15–50°C, a następnie wykonuje umocnienie wybuchowe z wykorzystaniem materiału wybuchowego.

(7 zastrzeżeń)

Zgł. nr 444638; C08J 11/24

POLITECHNIKA KRAKOWSKA IM. TADEUSZA KOŚCIUSZKI,
Kraków
Kurańska M., Prociak A., Malewska E.

Sposób chemolizy sztywnej biopianki PUR

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób hemolizy sztywnej biopianki poliuretanowej. Sposób polega na tym, że miesza się piankę z czynnikiem hemolizującym, którego istotą jest to, że stosuje się piankę, do której wytworzenia zastosowano wyłącznie biopoliol z oleju roślinnego albo mieszaninę biopoliolu w ilości 25–100% mas. i polioliu petrochemicznego, przy czym piankę wprowadza się partiami do glikolu dietylenowego albo do biopolioli o liczbie hydroksylowej 327–350 mgKOH/g, lepkości 156–182 mPa·s i średniej masie cząsteczkowej 337–357 g/mol zsyntezowanego w reakcji transestryfikacji oleju rzepakowego trietanoloaminą. Reakcję prowadzi się do momentu rozpuszczenia pianki pod ciśnieniem atmosferycznym.

(7 zastrzeżeń)

Zgł. nr 444513; C04B 28/02

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice; POLITECHNIKA POZNAŃSKA,
Poznań
Chrobok A., Kłapiszewski I., Latos P., Ślósarczyk A.,
Jesionowski T., Kłapiszewski Ł.

Sposób otrzymywania kompozytów cementowych domieszko- wanych mieszaninami głęboko eutektycznymi i tlenkami metali

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób otrzymywania kompozytów cementowych domieszgowanych hybrydami na bazie głęboko eutektycznych rozpuszczalników i tlenków metali, który charakteryzuje się tym, że do chlorku choliny oraz mocznika w stosunku molowym 2:1 lub chlorku choliny oraz gliceryny w stosunku molowym 2:1, lub chlorku choliny oraz glikolu etylenowego w stosunku molowym 2:1, których synteza jest prowadzona przez 60–240 min w temp. 40–80°C, wprowadza się w ilościach 0,1–1,0% mas. tlenek metalu, całość miesza przez 60–180 min, proces prowadzi się w temp. 80–130°C i tak otrzymaną hybrydę na bazie głęboko eutektycznych rozpuszczalników i tlenków metali suszy się na linii Schlenka w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem 0,01–1,00 mbar przez 4–24 h; następnie wytwarza się zaprawę cementową składającą się z 450–550 g cementu, 1250–1450 g kruszywa normowego, 135–330 cm³ wody destylowanej oraz 0,125–2,5% domieszki wytworzonej hybrydy na bazie głęboko eutektycznych rozpuszczalników i tlenków metali w odniesieniu do całości zaprawy cementowej.

(2 zastrzeżenia)

Zgł. nr 444663; C09K 5/14

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA
W KRAKOWIE, Kraków
Szatkowska M., Pielichowska K.

Materiał fazowo-zmienny ze stabilizacją kształtu, sposób jego wytwarzania oraz jego zastosowanie

Przedmiotem zgłoszenia jest materiał fazowo-zmienny ze stabilizacją kształtu, zawierający alkohol cukrowy oraz polisacha-

ryd w stosunku mas. mieszczącym się w zakresie 50:50–90:10. Przedmiotem zgłoszenia jest również sposób wytwarzania określonego powyżej materiału fazowo-zmiennego ze stabilizacją kształtu, obejmujący następujące etapy: a) wytworzenie dyspersji polisacharydu, alkoholu cukrowego i rozpuszczalnika przez zmieszanie polisacharydu, alkoholu cukrowego i rozpuszczalnika oraz ogrzanie do temp. 50–90°C, przy czym stosunek mas. alkoholu cukrowego do polisacharydu w dyspersji mieści się w zakresie 50:50–90:10, a łączne stężenie alkoholu cukrowego i polisacharydu w dyspersji wynosi maks. 5%; b) utrzymywanie dyspersji wytworzonej w etapie a), z mieszaniem w temperaturze zastosowanej w etapie a), przez 10–20 min z wytworzeniem żelu, oraz c) suszenie żelu otrzymanego w etapie b). Ponadto przedmiotem zgłoszenia jest zastosowanie wspomnianego powyżej materiału do magazynowania energii cieplnej.

(14 zastrzeżeń)

Zgł. nr 444962; C08G 8/36

**SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT CIĘŻKIEJ
SYNTEZY ORGANICZNEJ BLACHOWNIA, Kędzierzyn-Koźle;
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice**

**Depta M., Zielińska K., Napiórkowski S., Tkacz B.,
Jasienkiewicz J., Hordyjewicz-Baran Z., Zajszy-Turko E.,
Jaszczyk K.**

Sposób otrzymywania termoutwardzalnej żywicy fenolowo-furfuralowo-formaldehadowej

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób otrzymywania termoutwardzalnej żywicy fenolowo-furfuralowo-formaldehadowej, który obejmuje dwustopniową kondensację alkilofenolu z furfurałem, a dalej z formaldehydem, prowadzoną w środowisku alkalicznym w obecności wodorotlenku metalu alkalicznego. Sposób polega na tym, że po kondensacji żywicę poddaje się eteryfikacji alkoholem jednowodorotlenowym, który zawiera 4–8 atomów węgla w cząsteczce, z użyciem jako katalizatora kwasu malonowego albo szczawiowego, tak że pH układu reakcyjnego wynosi maks. 4. W pierwszej kolejności prowadzi się kondensację alkilofenolu z furfurałem w stosunku molowym 1:0,5–0,8 w temp. 115–130°C, przez 10–12 h, po czym do układu wprowadza się formaldehyd w ilości 0,5–0,8 mola na jeden mol alkilofenolu i prowadzi się reakcję w temp. 80–90°C przez 1–3 h. Do otrzymanej żywicy wprowadza się alkohol w ilości 6–12 moli w przeliczeniu na 1 mol alkilofenolu i po ogrzaniu do 110°C prowadzi się eteryfikację wobec 0,002–0,15 mola katalizatora na 1 mol związku alkilofenolowego, z wykorzystaniem destylacji azeotropowej, do całkowitego usunięcia wody.

(8 zastrzeżeń)

Zgł. nr 444860; C10L 5/44

INSTYTUT NAFTY I GAZU – PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY, Kraków

Markowski J., Żak G., Wojtasik M., Wójtowicz R., Rataj M., Szałkowska E., Lubowicz J., Ptak S.

Paliwo z biomasy zawierające dodatek uszlachetniający

Przedmiotem zgłoszenia jest paliwo z biomasy zawierające dodatki uszlachetniające ograniczające poziom emisji toksycznych składników spalin, zawierające mocznik, charakteryzujące się tym, że w jego skład wchodzi (w przeliczeniu na całkowitą masę paliwa z biomasy uszlachetnionego dodatkiem uszlachetniającym): 99% mas. składnika I, który składa się z trocin z drewna drzew iglastych w ilości 59–61% mas., łupin słonecznika w ilości 29–31% mas. i suchych osadów ściekowych w ilości 9–11% mas., oraz 1% mas. składnika II, który stanowi mocznik, które to składniki I i II są ze sobą zmieszane i dokładnie ujednoludnione, a następnie poddane procesowi granulacji.

(1 zastrzeżenie)

Zgł. nr 447912; C04B 28/26

**POLITECHNIKA ŚWIĘTOKRZYSKA, Kielce
Owsiak Z., Szczukutowicz K.**

Geopolimer i sposób jego wytwarzania

Przedmiotem zgłoszenia jest geopolimer zawierający naturalny glinokrzemian, charakteryzujący się tym, że zawiera jako spoiwo metahaloizyt, powstały przez prażenie rozdrobnionego do wielkości ziaren poniżej 80 µm haloizytu w temp. 750°C przez 2 h, oraz zawiera aktywator w postaci roztworu szkła wodnego sodowego o module molowym $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,4\text{--}2,6$ i wodorotlenku sodu o stężeniu 4–12 mol/dm³ przy stosunku mas. 1–3, przy czym stosunek metahaloizytu do aktywatora wynosi 0,93. Zgłoszenie obejmuje również sposób otrzymania geopolimeru zawierającego naturalny glinokrzemian, charakteryzujący się tym, że rozdrabnia się mechanicznie haloizyt do frakcji poniżej 80 µm, który poddaje się kalcynacji, czyli termicznej aktywacji poprzez prażenie przez 2 h w temp. 750°C, tym samym uzyskuje się metahaloizyt, który łączy się z roztworem aktywatora w postaci szkła wodnego sodowego o module molowym $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,4\text{--}2,6$ i roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 4–12 moli przy stosunku mas. 1–3 i całość miesza się 5 min, przy czym stosunek metahaloizytu do aktywatora wynosi 0,93.

(2 zastrzeżenia)



CERTYFIKAT

Ten certyfikat potwierdza

zakup energii pochodzącej w

100% z odnawialnych źródeł

przez

**WYDAWNICTWO CZASOPISM I
KSIĄŻEK TECHNICZNYCH SIGMA-NOT
SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ**

Dzięki temu WYDAWNICTWO CZASOPISM I

KSIĄŻEK TECHNICZNYCH SIGMA-NOT SPÓŁKA Z

OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ redukuje

emisję do

206248 kg CO₂ rocznie



respect.energy



WYDAWNICTWO SIGMA-NOT



Zgł. nr 447696; C08G 18/36

**POLITECHNIKA KRAKOWSKA IM. TADEUSZA KOŚCIUSZKI,
Kraków**

**Malewska E., Kurańska M., Prociak A., Pulit-Prociak J.,
Prociak T., Banach M.**

Sposób wytwarzania biopoliolu z nanocząstkami srebra

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób wytwarzania biopoliolu z nanocząstkami srebra, obejmujący transestryfikację oleju roślinnego w obecności katalizatora, gdzie czynnikiem transestryfikującym jest glikol dietylenowy DEG. Sposób obejmuje dwa etapy. W pierwszym etapie sporządza się macerat z owoców wiśni w DEG, po czym oddziela się stałą pozostałość od maceratu, który miesza się w stosunku obj. 9:1 z roztworem AgNO₃ w DEG, o stężeniu 5,15·10⁻⁴–5,15·10⁻³ mol/L, następnie roztworem NaOH w DEG o stężeniu 0,01–1 mol/L ustala się pH w zakresie 7–12 i nie zmieniając warunków, prowadzi się reakcję do uzyskania zmiany koloru roztworu na ciemnobrązowy. W drugim etapie zawieszinę nanosrebra w DEG o stężeniu 50–500 mg/kg i olej z pestek wiśni ogrzewa się w obecności katalizatora, przy czym stosunek molowy oleju do zawiesziny nanosrebra w DEG wynosi od 1:3, i nie zmieniając temperatury, prowadzi się reakcję transestryfikacji przez 1–4 h, po czym przerywa się ogrzewanie, a mieszaninę reakcyjną pozostawia się, ciągle mieszając do uzyskania temperatury pokojowej.

(5 zastrzeżeń)

Zgł. nr 445152; C04B 18/16

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice

Słomka-Słupik B., Kocierz N.

Sposób przygotowania lekkiego kruszywa budowlanego z odpadów z betonu komórkowego i lekkie kruszywo budowlane otrzymane tym sposobem

Przedmiotem zgłoszenia jest sposób przygotowania lekkiego kruszywa budowlanego z odpadów z betonu komórkowego poprzez kruszenie, który charakteryzuje się tym, że materiał po skruszeniu mieli się w młynie kulowym Los Angeles w seriach wg zadanej liczby kul, ale nie mniej niż 2 kule i przy 31–33 rpm, po czym zmielony materiał o globularnym kształcie przesiewa się przez co najmniej 1 sito w czasie 5–10 min. Zgłoszenie obejmuje też lekkie kruszywo budowlane otrzymane powyższym sposobem, które charakteryzuje się tym, że zawiera 0,2–1,8% frakcji < 0,063 mm, 1,9–5,60% frakcji 0,063–0,125 mm, 9,3–15,3% frakcji 0,125–0,25 mm, 13,0–19,40% frakcji 0,25–0,5 mm, 11,9–23,1% frakcji 0,5–1,0 mm, 5,7–11,0% frakcji 1,0–2,0 mm, 5,2–6,7% frakcji 2,0–4,0 mm, 5,2–10,5% frakcji 4,0–8,0 mm, 16,1–32,0% frakcji 8,0–16,0 mm i 0,8–3,8% frakcji > 16,0 mm.

(3 zastrzeżenia)

Przygotowała mgr Anna Skurzevska

AUTHORS' INDEX 2024
ALFABETYCZNY SPIS AUTORÓW 2024

A		S	
Antosik Adrian K.	No. 4, p. 5	Sadlik Julia	No. 2, p. 17
B		Sakher Elfahem	No. 4, p. 18
Badura Xymena	No. 6, p. 18	Skoda Philipp	No. 1, p. 6
Bańkosz Magdalena	No. 5, p. 5	Sołek Krzysztof	No. 6, p. 13
Bartkowiak Marcin	No. 4, p. 5	Styszko Katarzyna	No. 6, p. 18
Barwicki Jan	No. 1, p. 23	Szechyńska Joanna	No. 3, p. 18
Barylski Adam	No. 2, p. 9; No. 5, p. 13	Szostecki Rafał	No. 3, p. 18
Bendriss Houceme	No. 3, p. 8	Ś	
Benselhoub Aissa	No. 3, p. 8; No. 4, p. 18	Śmiechowicz Emilia	No. 4, p. 13
Bezzi Nacer	No. 4, p. 18	T	
Borek Kinga	No. 1, p. 23	Tahri Tourkia	No. 4, p. 18
Boudebane Said	No. 3, p. 8	Tkacz Damian	No. 2, p. 5
Boutemedjet Aissa	No. 4, p. 18	W	
Bouzenzana Abdellali	No. 4, p. 18	Wrzesińska Wiktoria	No. 5, p. 5
C		Z	
Celik Mehmet Sabri	No. 4, p. 18	Zeriri Ibtissem	No. 4, p. 18
Chaczyk Agnieszka	No. 1, p. 6		
G			
Garbowska Claudia	No. 5, p. 5		
Grzywacz Oliwia	No. 5, p. 5		
J			
Janczurewicz Patrycja	No. 2, p. 9		
K			
Kherfane Wahida	No. 4, p. 18		
Kosińska Edyta	No. 2, p. 17		
Krawczyk Janusz	No. 1, p. 6		
Krzysztoń Karolina	No. 2, p. 17		
Kucharska Edyta	No. 4, p. 5		
Kwiatkowska-Marks Sylwia	No. 6, p. 5		
L			
Lemboub Samia	No. 3, p. 8		
M			
Mazur Kamila	No. 1, p. 23		
Mekti Zohir	No. 4, p. 18		
P			
Parzuchowski Paweł	No. 2, p. 5		
Pełech Robert	No. 4, p. 5		
R			
Rak Michalina	No. 3, p. 18		
Rogalska Iwona	No. 6, p. 24		
Roguszewska Marlena	No. 2, p. 5		
Rokicki Gabriel	No. 2, p. 5		
Roman Kamil	No. 1, p. 12		

LIST OF REVIEWERS 2024
ALFABETYCZNY SPIS RECENZENTÓW 2024

1. prof. dr hab. inż. Stanisław Legutko, Politechnika Poznańska
2. prof. dr hab. inż. Agnieszka Sobczak-Kupiec, Politechnika Krakowska
3. dr inż. Justyna Molenda, Uniwersytet Morski w Gdyni
4. dr inż. Jerzy Polaczek, Warszawa
5. dr n. biol. lek. med. Magdalena Kędzierska, Politechnika Łódzka
6. dr hab. inż. Janina Kabatc-Borcz, prof. PBS, Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich w Bydgoszczy
7. dr hab. inż. Maciej Sułowski, prof. AGH, AGH w Krakowie
8. dr inż. Paweł Tomach, AGH w Krakowie
9. dr Dagmara Wróbel-Biedrawa, Uniwersytet Jagielloński
10. dr hab. inż. Zdzisław Czaplicki
11. dr inż. Maciej Gniot, Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich w Bydgoszczy
12. dr Agata Oszczak-Nowińska, Wojskowa Akademia Techniczna
13. dr inż. Wojciech Głuchowski, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych
14. dr inż. Krzysztof Biernat, prof. Ł-PIMOT, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Przemysłowy Instytut Motoryzacji
15. dr inż. Łukasz Dubiel, Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza

INFORMACJE DLA AUTORÓW

Redakcja przyjmuje do publikacji tylko prace oryginalne, niepublikowane wcześniej w innych czasopiśmie ani materiałach z konferencji (kongresów, sympozjów), chyba że publikacja jest zamawiana przez Redakcję. Artykuł przekazany do Redakcji nie może być ani opublikowany w całości lub części, ani równocześnie przekazany do opublikowania w innym czasopiśmie. Fakt nadesłania pracy do Redakcji uważa się za jednoznaczny z oświadczeniem Autora, że warunek ten jest spełniony. Z chwilą otrzymania artykułu przez Redakcję następuje przeniesienie praw autorskich na Wydawcę (Redakcję), która ma odtąd wyłączne prawo do korzystania z utworu, rozporządzania nim i wielokrotniania dowolną techniką, w tym elektroniczną oraz rozpowszechniania. Bez zgody Wydawcy (Redakcji) artykuł nie może być reprodukowany w żadnej postaci ani tłumaczony. Za publikację prac naukowo-badawczych Wydawca nie płaci honorarium autorskiego. Druk publikacji naukowej związany jest z pewnymi kosztami, których ok. 50% musi ponieść instytucja Autora, bowiem przychody redakcji z tytułu prenumeraty i reklam drukowanych w naszym czasopiśmie pokrywają tylko ok. 50% kosztów. Koszt jednej strony w druku wynosi 300,00 zł netto. W uzasadnionych przypadkach Redakcja może dopuścić do nieodpłatnej publikacji artykułu. Warunkiem koniecznym jest oświadczenie o braku środków na pokrycie kosztów druku i/lub pozytywna ocena merytoryczna artykułu, potwierdzająca znaczenie przeprowadzonych badań i analiz oraz oryginalność materiału. Artykuły są drukowane zależnie od sytuacji ekonomicznej Redakcji.

Artykuł w języku polskim lub angielskim powinien być dostarczony do Redakcji w formie elektronicznej, jako załącznik do e-maila. Należy oczekiwać potwierdzenia jego otrzymania przez Redakcję (z podaniem numeru ewidencyjnego zarejestrowanego artykułu). W przypadku nie otrzymania przez Autora takiego potwierdzenia należy najpóźniej po 2 tygodniach skontaktować się z Redakcją w sprawie zgłaszanego artykułu. Wydruk artykułu w formacie A4 powinien mieć znormalizowaną liczbę wierszy i znaków w wierszu (32 wiersze po ok. 80 znaków w wierszu). Między wierszami należy zachować 1 interlinię, wielkość czcionki Times New Roman 13 punktów. Objętość artykułów naukowo-badawczych nie powinna przekraczać 12 tak znormalizowanych stron maszynopisu, a artykułów przeglądowych 20 stron włącznie z tabelami, rysunkami, wzorami i spisem literatury. Możliwy jest druk dłuższych publikacji, ale ich Autorzy muszą mieć świadomość, że oznaczać to będzie wyższe koszty druku. W tekście można zaznaczyć te elementy lub fragmenty, które należy szczególnie wyróżnić (kursywą, pogrubieniem lub kolorem). Przypisy uzupełniające i wyjaśniające tekst podstawowy powinny być napisane na dole strony, na której występują. Zaleca się umiar w stosowaniu przypisów. Tytuł artykułu należy podać w języku angielskim i polskim. Praca powinna zawierać streszczenie w języku angielskim i polskim. Streszczenie powinno być krótkim, trój- lub czterozdaniowym wyrażeniem najważniejszych myśli artykułu i podsumowaniem wyników pracy, napisanym w formie bezosobowej.

Wzory powinny być pisane bardzo czytelnie. Litery greckie należy opisać na marginesach (np. β – beta). Wyraźnie należy różnicować liczbę „0” i dużą literę „O”. Szczególnie czytelny powinien być zapis potęg i indeksów. Wzory i równania (chemiczne, matematyczne, fizyczne) należy przygotować specjalnym edytorem (np. ChemWin, ISIS Draw 2.2) i zapisywać w powszechnie używanym formacie graficznym (np. tiff, gif, jpg). We wzorach i w tekście należy stosować jednostki Międzynarodowego Układu Jednostek SI. Jednostki w tabelach i w opisach rysunków należy podać po przecinku, a nie w nawiasach.

Tytuł i śródtytuły powinny być możliwie krótkie, lapidarnie ujmujące treść artykułu lub rozdziału. Śródtytuły należy numerować, można też oznaczyć ich rodzaj na marginesie (np. I rzędu, II rzędu, III rzędu).

Tabele, podpisy pod rysunkami i rysunki, ilustracje (w wymienionej kolejności) powinny znajdować się poza tekstem, a na marginesie wydruku tekstu lub w jego treści powinny być zaznaczone proponowane miejsca ich wstawienia. Zaleca się zestawianie wyników pomiarów lub różnych właściwości w formie tabelarycznej. Tabele powinny być ponumerowane cyframi arabskimi. Tytuł tabeli w języku angielskim i polskim powinien znajdować się nad tabelką. Nie stosuje się skrótów „tab.” ani w tytule, ani w tekście artykułu (jeśli w artykule jest tylko jedna tabela, to nie wpisuje się „1”). Tabele nie powinny być zbyt rozbudowane. Pożądane jest, aby mieściły się w szerokości szpalty lub kolumny druku (podstawa 8,5 cm lub 17,5 cm). W tabelach powinny być zaznaczone te rubryki, które należy wyróżnić za pomocą koloru.

Podpisy umieszczamy pod rysunkami. Wszystkie wykresy, rysunki i fotografie nazywa się rysunkami i numeruje kolejno (jeśli jest tylko 1 rysunek nie wpisuje się „1”), podając na każdym nazwisko Autora. Po skrócie Rys. należy wpisać numer rysunku lub fotografii, tytuł, a następnie stosowane na ilustracji oznaczenia. Jeśli oznaczenia zostały objaśnione w tekście, należy wpisać sformułowanie „oznaczenia objaśniono w tekście”.

Rysunki powinny być optymalnie szczegółowe. W rysunkach należy unikać słów obcojęzycznych, zastępując je polskimi odpowiednikami. Opisy rysunków podawane przy osiach x, y powinny być wielką literą, a jednostka po przecinku (bez nawiasu kwadratowego), np. Masa, g.

Elementy rysunków powinny być opisane symbolami (wersaliki), a rozwinięcie oznaczeń symboli przeniesione do podpisu. Opisywanie rysunku pełnym tekstem

jest dopuszczalne tylko wtedy, gdy ma to ważne uzasadnienie merytoryczne. Jest to uwarunkowane dążeniem redakcji, aby rysunek zmieścił się na jednej szpalcie lub w szerokości jednej kolumny (podstawa 8,5 cm lub 17,5 cm). Pożądane typy rysunków to: wykresy liniowe, słupkowe, blokowe. Rysunki powinny być dostarczone jako osobne pliki graficzne o wysokiej rozdzielczości w powszechnie akceptowanych formatach (np. tiff, gif, jpg, bmp). Nie powinny znajdować się w ramkach.

Przed LITERATURĄ można umieścić podziękowania, informacje o grantach, projektach lub stypendiach, w ramach których wykonano pracę, informacje o finansowaniu.

Literatura cytowana powinna być umieszczana na końcu artykułu, uporządkowana w kolejności cytowania w tekście i kolejno ponumerowana, numery cytowanych w spisie pozycji powinny znajdować się w nawiasie kwadratowym. W tekście numerację odnośników należy wpisywać także w nawiasach kwadratowych. Nie należy stosować tzw. automatycznego spisu literatury cytowanej. Literatura powinna zawierać podstawowe elementy opisu bibliograficznego wg podanych przykładów (1. książka, 2. czasopismo, 3. materiały konferencyjne, 4. praca doktorska, 5. materiały reklamowe firmy, 6. patent, 7. norma, 8. Dziennik Ustaw, 9. rozporządzenie, 10. dyrektywa, 11. adres internetowy):

- [1] Luximon A.: Handbook of footwear design and manufacture. Woodhead Publishing, Cambridge (2013).
- [2] Aizenshtein E.M.: Polyester fibres continue to dominate on the world textile raw materials balance sheet. Fibre Chemistry 41 (1) (2009) 1–8.
- [3] Sajek A.K., Sajek A.: A title of an article published in conference proceedings. A Title of the Conference, locality, June 20th–24th (2004) 101–105.
- [4] Brzozowski R.: Badanie selektywności kształtu w reakcjach syntezy diizopropylonaftalenów prowadzonych w obecności katalizatorów glinokrzemianowych. Praca doktorska. Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa (2001).
- [5] GRYFSKAN Sp. z o.o., Hajnówka, Prospekt firmowy.
- [6] Zgł. pat. pol. P-344 539 (2000).
- [7] PN-EN ISO 20344:2012. Personal protective equipment. Test methods for footwear.
- [8] Dz.U. 2004, nr 19, poz. 177.
- [9] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonywania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu. Dz.U. 2008, nr 119, poz. 765.
- [10] Dyrektywa 2004/18/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 31 marca 2004 r. w sprawie koordynacji procedur udzielania zamówień publicznych na roboty budowlane, dostawy i usługi. Dz.Urz. UE L 134, 114.
- [11] <http://www.spirulina.pl>, dostęp 15 marca 2013 r.

DOI: 10.14314/polimery.2016.031.

Imię i nazwisko Autora lub Autorów (bez tytułów naukowych i zawodowych) należy umieścić na pierwszej stronie, pod tytułem. Gwiazdką (*) powinien być oznaczony Autor do korespondencji, którego e-mail musi znaleźć się pod afiliacjami Autorów. Przy nazwiskach Autorów powinny być umieszczone numery ORCID.

Wszystkie zgłoszone do druku prace naukowo-badawcze i problemowo-przeglądowe (w tym także artykuły sponsorowane) poddawane są recenzji. Opinia Recenzenta jest przekazywana Autorowi do ustosunkowania się w terminie zazwyczaj nie dłuższym niż 1 miesiąc. Jeśli praca wymaga poprawek i/lub uzupełnień, to Autor musi wprowadzić je w czasie nie dłuższym niż 1 miesiąc. Niezwroćcie poprawionej pracy w tym terminie oznaczać będzie druk publikacji w późniejszym terminie. Redakcja zastrzega sobie prawo dokonywania poprawek językowych (stylistycznych) oraz skracania artykułów w przypadku występowania w nich powtórzeń i rozbieżności.

Notatki informacyjne, recenzje, wywiady, sprawozdania i komentarze przygotowywane są w zasadzie wyłącznie na zamówienie Redakcji lub z inicjatywy Autorów po wstępnym (np. telefonicznym) uzgodnieniu tematyki, zakresu i objętości opracowania. Podobnie jak w przypadku artykułów naukowo-badawczych i problemowo-przeglądowych, prawa autorskie do publikacji zostają przeniesione na Wydawcę (Redakcję) po przekazaniu pracy do druku. Na każdy przedruk tych publikacji wymagana jest pisemna zgoda Redakcji.

W momencie dostarczenia artykułu do redakcji Autor (Autorzy) powinien dołączyć formularz zgłoszenia publikacji dostępny na stronie internetowej, w którym podane będą:

- imię i nazwisko, tytuł zawodowy i naukowy,
- nazwę i adres instytucji, w której praca została wykonana,
- numery telefonów i faksu, służbowy, komórka,
- adres poczty elektronicznej,
- adres do korespondencji,
- dane instytucji Autora do wystawienia faktury (oficjalna nazwa, oficjalny adres, numer NIP), w przypadku uczelni wyższej jest to zwykle adres jej rektora.

We wszystkich sprawach budzących wątpliwości prosimy o telefoniczny lub mailowy kontakt z naszą Redakcją:
+48 663-311-933, i.materialowa@sigma-not.pl

ITM

INDUSTRY EUROPE

3-6.06.2025



Międzynarodowe
Targi Poznańskie

ZAPRASZA

mtp
GRUPA

TARGI PRZEMYSŁU ERY CYFROWEJ

W tym samym czasie:



MODERNLOG



SUBCONTRACTING



NAUKA
DLA GOSPODARKI

www.itm-europe.pl

PRENUMERATA 2025

**Prenumerata drukowana i cyfrowa
– rzetelna wiedza na wyciągnięcie ręki**

Prenumeruj, w wygodnej dla siebie wersji!

Cena 1 egzemplarza: 85 zł

PRENUMERATA CYFROWA

Cena: 402 zł brutto

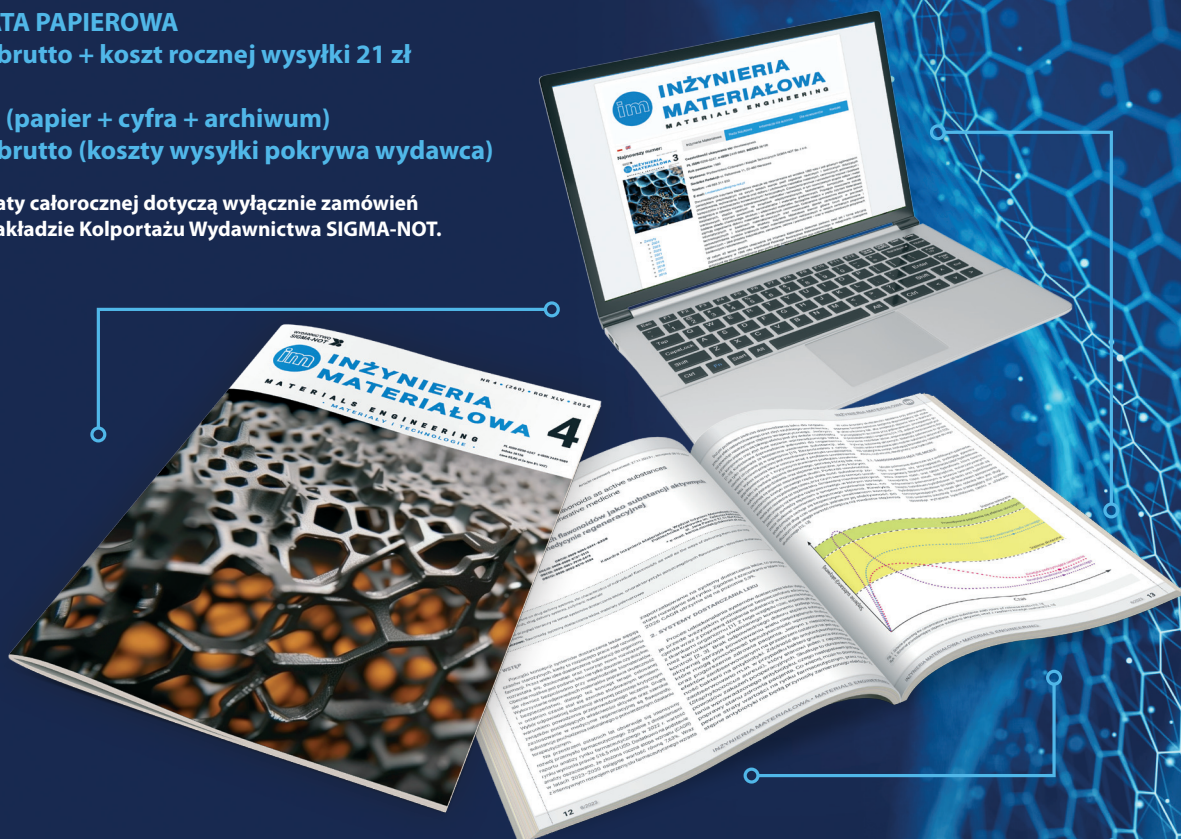
PRENUMERATA PAPIEROWA

Cena: 492 zł brutto + koszt rocznej wysyłki 21 zł

PAKIET PLUS (papier + cyfra + archiwum)

Cena: 600 zł brutto (koszty wysyłki pokrywa wydawca)

Ceny prenumeraty całorocznej dotyczą wyłącznie zamówień składanych w Zakładzie Kolportażu Wydawnictwa SIGMA-NOT.



ZAMÓWIENIA:

☎ 22 840 35 89 lub 22 840 30 86

@ prenumerata@sigma-not.pl

🌐 www.sigma-not.pl



WYDAWNICTWO SIGMA-NOT