



II Międzynarodowa Interdyscyplinarna Konferencja Doktorantów Uczelni Technicznych

Redakcja naukowa:

**dr inż. Mirosław Bonek
dr inż. Anna Filipowska
mgr inż. Łukasz Kohlbrenner**

**Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
Wydział Mechaniczny Technologiczny
Politechnika Śląska**



Gliwice-Ustroń, 2017

Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
Politechnika Śląska w Gliwicach
ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice
tel. +48 (32) 2371322
fax. +48 (32) 2372281

Redakcja techniczna i skład komputerowy
mgr inż. Łukasz Kohlbrenner, dr inż. Anna Filipowska

Recenzenci:

J. Adamiec, A. Chrobok, K. Dohn, P. Dydo, S. Dykas, A. Dymarek,
J. Fedorowicz, K. Gaska, D. Gąsiorek, A. Kudelko, P. Liberski, K. Nowacki,
J. Pielot, M. Satemus, K. Zamasz, J. Zawadiak

Materiały są opublikowane na podstawie oryginałów dostarczonych przez Autorów, zaopiniowanych przez Zespół Recenzentów.

Wydano za zgodą
Dyrektora
Instytutu Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
Politechniki Śląskiej w Gliwicach
Wydawca:
Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
Politechniki Śląskiej w Gliwicach
© Copyright by IMliB
Gliwice 2017

Wszystkie opublikowane materiały stanowią utwór podlegający ochronie na mocy prawa autorskiego. Utwór ten w całości ani we fragmentach nie może być powielany ani rozpowszechniany za pomocą urządzeń elektronicznych, mechanicznych, kopiujących, nagrywających i innych. Ponadto utwór ten nie może być umieszczany ani rozpowszechniany w postaci cyfrowej zarówno w Internecie, jak i w sieciach lokalnych, bez pisemnej zgody posiadacza praw autorskich.

Seria wydawnicza:

Prace Instytutu Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
Politechniki Śląskiej w Gliwicach
Publikacja online: Wrzesień 2017

ISBN 978-83-65138-19-4

Słowo wstępne

Szanowni Państwo

II Międzynarodowa Interdyscyplinarna Konferencja Doktorantów Uczelni Technicznych została zorganizowana w dniach 06-07.04.2017 roku w Hotelu Jaskółka w Ustroniu. Liczba uczestników przekroczyła 50 osób.

Motyw przewodni konferencji to przegląd prac naukowo badawczych realizowanych przez doktorantów Politechniki Śląskiej. W trakcie trwania II Międzynarodowej Interdyscyplinarnej Konferencji Doktorantów Uczelni Technicznych wszyscy uczestnicy przedstawili swoje osiągnięcia naukowe w formie prezentacji multimedialnej. Podczas trwania konferencji odbyły się szkolenia i warsztaty dla uczestników zorganizowane przez Biuro Karier Studenckich Politechniki Śląskiej.

Autorami poszczególnych artykułów zamieszczonych w niniejszej publikacji są młodzi, zdolni doktoranci Politechniki Śląskiej. Czytelnik ma możliwość zaznajomienia się z różnorodną i innowacyjną tematyką naukowo-badawczą realizowaną obecnie na poszczególnych Wydziałach Politechniki Śląskiej.

Dziękujemy wszystkim uczestnikom II Międzynarodowej Interdyscyplinarnej Konferencji Doktorantów Uczelni Technicznych za przybycie, aktywny udział oraz ciekawą merytoryczną dyskusję. Organizatorzy konferencji dziękują bardzo za obecność i wystąpienie Prorektorowi ds. Studenckich i Kształcenia dr hab. inż. Tomaszowi Trawińskiemu oraz Kierownikowi Biura Karier Studenckich Pani Małgorzacie Sołyńskiej-Rąb za ufundowane nagród i przygotowanie części warsztatowo-szkoleniowej. Dziękujemy również za przybycie i przedstawienie bardzo ciekawych prezentacji oraz udział w merytorycznej dyskusji w trakcie trwania konferencji przedstawicielom przemysłu.

Komitet Organizacyjny II Międzynarodowej Interdyscyplinarnej Konferencji Doktorantów Uczelni Technicznych

Przewodniczący Konferencji:

dr hab. inż. Rafał Babilas, prof. Pol. Śl.

dr hab. inż. Tomasz Tański, prof. Pol. Śl.

dr inż. Mirosław Bonek

Komitet Organizacyjny Konferencji:

mgr inż. Monika Karoń

mgr inż. Anna Kiljan

mgr Małgorzata Sołtyńska-Rąb

dr inż. Anna Filipowska

mgr inż. Łukasz Kohlbrenner

Spis treści

Wpływ gruntu na wartość współczynnika ASI w trakcie zderzenia pojazdu z wkopywanym, aluminiowym słupem oświetleniowym Wojciech Danek	3
Utlenianie kumenu tlenem wobec <i>N</i> - hydroksyimidów Gabriela Dobras, Beata Orlińska	14
Badania zgazowania węgla kamiennego powietrzem Grzegorz Galko, Danuta Król	22
Ocena złączy spawanych innowacyjnej rury bimetalowej X2CrNi18-10/P265GH przeznaczonej dla przemysłu energetycznego Natalia Konieczna	30
Zastosowanie polimerów z nadrukiem molekularnym jako sorbentów do wydzielania wybranych pestycydów z materiału roślinnego Magdalena Kurek, Hanna Barchańska, Marian Turek	42
Technologia otrzymywania kwasu adypinowego z cykloheksanonu Dawid Lisicki, Beata Orlińska	53
Złom elektroniczny i jego charakterystyka Magdalena Lisińska	62
Nowoczesna koncepcja mobilności miejskiej oparta na systemie carsharingowym Radosław Lubera, Mateusz Zaczyk	71
Przemysłowe zastosowania cieczy jonowych Magdalena Markiton, Karolina Matuszek, Piotr Latos	80

Analiza systemów magazynowania energii współpracującego z Krajowym Systemem Elektroenergetycznym Paweł Mońka	88
Wyznaczenie czasów realizacji operacji produkcyjnych, elementem procesu harmonogramowania Szymon Pawlak	99
Wpływ dodatkowego obciążenie stropów na odporność dynamiczną budynku murowanego Michał Pitas	108
Analiza parametrów modelu hydraulicznej linii długiej (HLD) pod kątem tłumienia pulsacji ciśnienia Dominik Rabsztyn, Klaudiusz Klarecki	116
Wpływ dodatków stopowych do kąpieli Zn-Al na kinetykę wzrostu i strukturę powłok otrzymanych metodą jednostkową Anna Skupińska, Henryk Kania	130
Rola procesów utleniania alkenów w przemyśle chemicznym Anna Szelwicka, Karol Erfurt	141
Koncepcja systemu rozliczania kosztów transportu w przedsiębiorstwie produkcyjnym Kamil Szymański	150
Integracja systemów dyspozytorskich kopalń Adam Wojczek	160
Perspektywy rozwoju wiosek transportowych w kontekście korytarzy transportowych Mateusz Zaczek, Radosław Lubera	170

Wojciech Danek¹

Wpływ gruntu na wartość współczynnika ASI w trakcie zderzenia pojazdu z wkopywanym, aluminiowym słupem oświetleniowym

1. Wstęp

Elementy infrastruktury drogowej takie jak słupy oświetleniowe mogą być przyczyną wypadków i w trakcie zderzenia wpływać na zdrowie pasażerów biorących w nim udział. W celu minimalizacji skutków wypadków z tymi elementami infrastruktury drogowej, dla każdego nowo projektowanego słupa oświetleniowego wykonuje się w pierwszej fazie badania symulacyjne mające określić jego własności w trakcie zderzenia, a następnie wybrana konstrukcja słupa poddawana jest testom zderzeniowym mającym określić do jakiej klasy bezpieczeństwa biernego dana konstrukcja będzie zakwalifikowana. Takie podejście jest stosowane ze względu na duże koszty przeprowadzenia badań doświadczalnych, które muszą być wykonywane w wyspecjalizowanym do tego celu, certyfikowanym laboratorium badawczym. Praca ta jest kontynuacją badań opisanych w poprzednim artykule opublikowanym po konferencji InterTechDoc 2016, dotyczącym symulacji numerycznej zderzenia pojazdu z słupem oświetleniowym osadzonym na fundamencie [1].

2. Cel pracy

Celem pracy przedstawionej w tej monografii jest opracowanie modelu numerycznego odzwierciedlającego zachowanie pojazdu w trakcie zderzenia z aluminiowym, wkopywanym słupem oświetleniowym. Wykonany model numeryczny umożliwił określenie wpływu gruntu w jakim wkopany jest słup oświetleniowy na wartość współczynnika bezpieczeństwa biernego ASI (Wskaźnik intensywności przyspieszenia), który jest podstawowym współczynnikiem przy określaniu klasy pochłaniania energii zgodnie z normą PN-EN 12767.

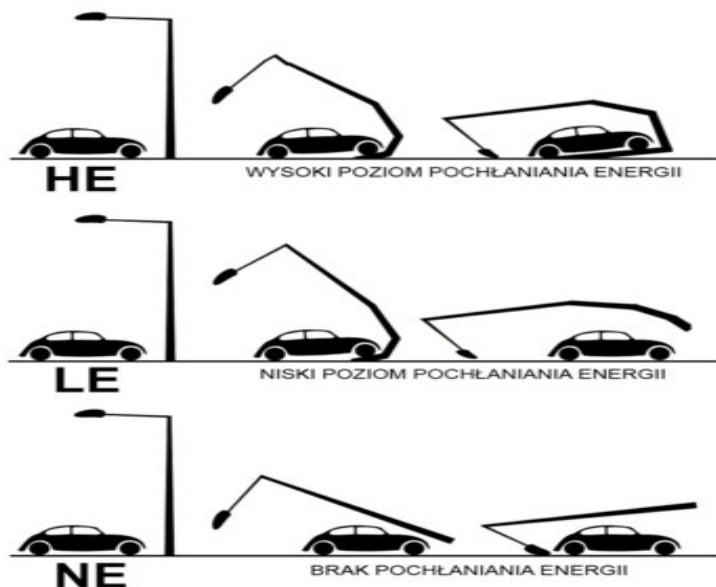
3. Symulacja zderzenia pojazdu ze słupem oświetleniowym

Elementy infrastruktury drogowej, takie jak słupy oświetleniowe mogą w trakcie zderzenia stanowić zagrożenie dla kierowcy oraz pasażera. Dlatego w trakcie modernizowania ich konstrukcji wiele uwagi zwraca się na zwiększenie bezpieczeństwa biernego kierowcy oraz pasażerów biorących udział w zderzeniu

¹ Wojciech.Danek@polsl.pl, Instytut Mechaniki Teoretycznej i Stosowanej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska

z tym elementem infrastruktury drogowej. Polskie oraz Europejskie normy (PN-EN 12767) wyróżnia trzy kategorie bezpieczeństwa biernego:

- pochłaniające energię w wysokim stopniu (HE),
- pochłaniające energię w niskim stopniu (LE),
- nie pochłaniające energii (NE).



Rysunek 1. Poziomy Pochłaniania Energii wg. Normy PN-EN 12767 [2]

Konstrukcje zakwalifikowane do klasy HE mają na celu znaczne wyhamowanie pojazdu oraz zmniejszenie ryzyka zderzenia z kolejnymi elementami infrastruktury drogowej lub innymi pojazdami. Natomiast słupy zakwalifikowane do dwóch pozostałych klas mają na celu ograniczenie prędkości pojazdu po zderzeniu przy niskim ryzyku odniesienia poważnego uszczerbku na zdrowiu.

W celu określenia, do jakiej klasy bezpieczeństwa biernego dany element infrastruktury zostanie zakwalifikowany, wykorzystywane są dwa współczynniki: ASI oraz THIV. Wskaźnik intensywności przyspieszenia ASI umożliwia określenie uciążliwości ruchu pojazdu dla osób siedzących w pobliżu obranego punktu pomiarowego oraz jest uważany za wymiar ciężkości wypadku pasażerów w uderzającym w przeszkodę pojeździe [3].

$$ASI(t) = [(\bar{a}_x/\hat{a}_x)^2 + (\bar{a}_y/\hat{a}_y)^2 + (\bar{a}_z/\hat{a}_z)^2]^{1/2} \quad (1)$$

gdzie: $\bar{a}_x$, $\bar{a}_y$, $\bar{a}_z$ - są składowymi przyspieszenia wybranego punktu P pojazdu uśrednionymi z ruchomego przedziału czasu $\delta=50\text{ms}$, $\hat{a}_x$, $\hat{a}_y$, $\hat{a}_z$ - są granicznymi wartościami przyspieszenia wzdłuż osi nadwozia x, y, z.

Natomiast współczynnik THIV określa teoretyczną prędkość głowy pasażera podczas uderzenia w powierzchnię znajdującą się wewnątrz pojazdu.

$$THIV = [v_x^2(T) + v_y^2(T)]^{1/2} \quad (2)$$

Wartości tych współczynników określa się dla różnych klas prędkości jakie mogą występować na drogach, natomiast to w jakiej klasie, dany słup będzie się znajdował definiowane jest przez producenta [3, 4]. Zakres prędkości dla jakich dana konstrukcja będzie badana zostało przedstawione w tabeli 1.

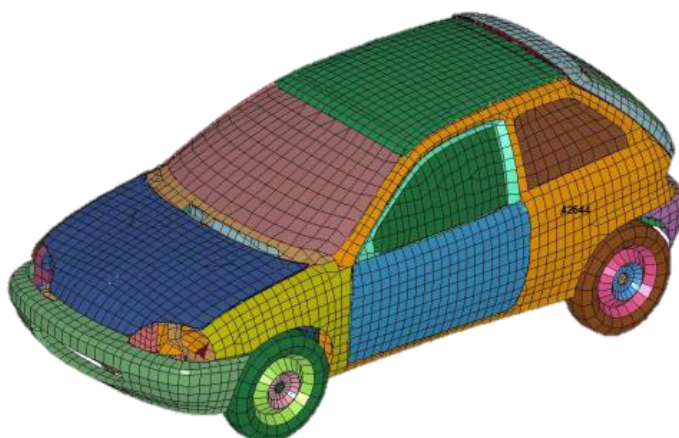
Tabela 1. Prędkość przy zderzeniu dla różnych klas prędkości

Klasa prędkości	Prędkość przy zderzeniu km/h
50	35 i 50
70	35 i 70
100	35 i 100

Źródło: [1]

3.1. Model numeryczny

W przedstawionej symulacji numerycznej zderzenia pojazdu z wkopywanym, aluminiowym słupem oświetleniowym wykorzystano model pojazdu Suzuki Swift spełniający kryteria ,odnośnie masy pojazdu oraz umieszczenia środka ciężkości, zawarte w normie PN- EN 12767. Ze względu na skomplikowanie modelu oraz niepełne informacje odnośnie parametrów elementów wchodzących w skład pojazdu do symulacji numerycznej wykorzystany został model wykonany przez National Crash Analysis Center (NCAC). Model dyskretny pojazdu został przedstawiony na rysunku 2.



Rysunek 2. Model dyskretny pojazdu Suzuki Swift wykorzystany w symulacji [1]

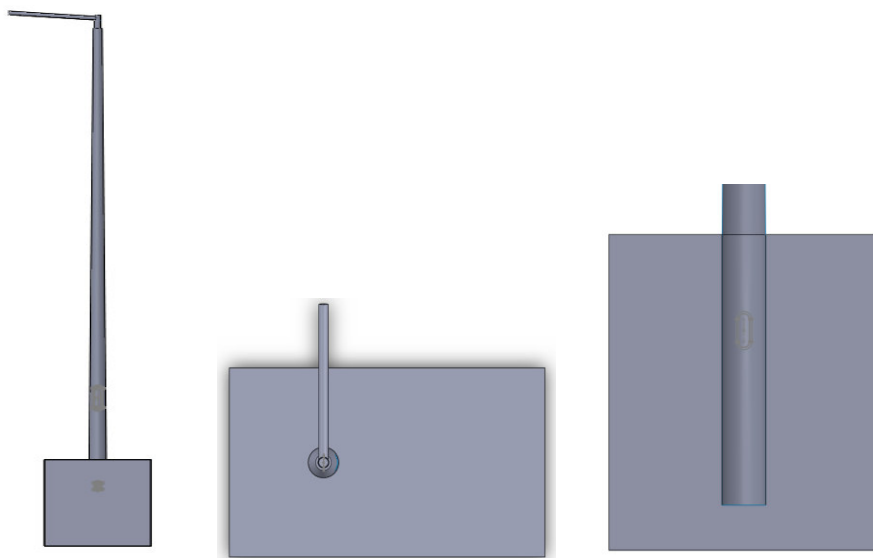
Dane odnośnie parametrów masowych i geometrycznych oraz elementów, jakie zostały wykorzystane do dyskretyzacji tego modelu zostały przedstawione w tabeli 2.

Tabela 2. Parametry geometryczne pojazdu oraz podział na elementy skończone

Masa pojazdu [kg]	801
Rozstaw osi [mm]	2371
Odległość środka masy od osi przedniej [mm]	1128
Liczba węzłów	19271
Liczba elementów bryłowych	820
Liczba elementów belkowych	4
Liczba elementów powłokowych	15330
Łączna liczba elementów skończonych	16154
Liczba części	242
Liczba modeli materiałowych	6

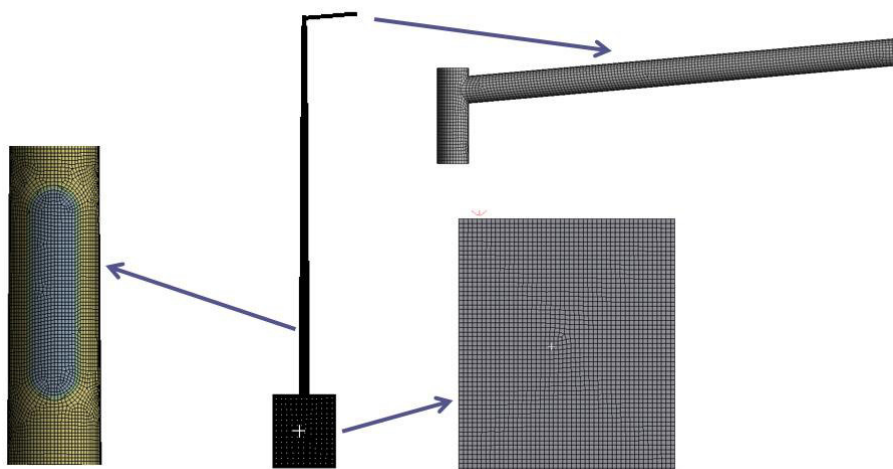
Źródło: [Opracowanie własne]

Model fizyczny słupa oświetleniowego powstał na podstawie karty katalogowej udostępnionej przez producenta. W celu dokładnego odwzorowania warunków występujących w trakcie zderzenia został on zamodelowany wraz z gruntem oraz wysięgnikiem. Wymiary elementu mającego odzwierciedlać grunt zostały dobrane zgodnie z PN- EN 12767. Model fizyczny złożenia słupa oświetleniowego wraz z gruntem został przedstawiony na rysunku 3.



Rysunek 3. Model fizyczny złożenia słupa oświetleniowego wkopywanego wraz z gruntem
[Opracowanie własne]

Słup oświetleniowy wraz z drzwiczkami został zamodelowany w konwencji elementów powłokowych, dla których była zadana odpowiednia grubość ścianki zgodna z danymi producenta. Natomiast grunt oraz wysięgnik zostały zamodelowane jako elementy bryłowe.



Rysunek 4. Dyskretyzacja modelu numerycznego [Opracowanie własne]

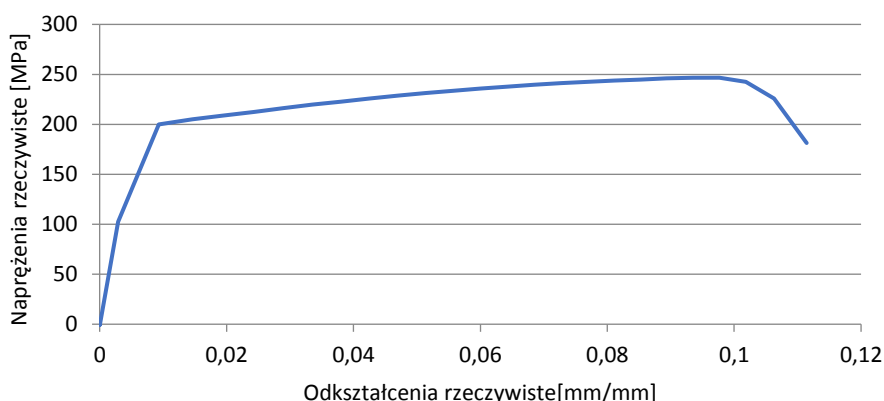
Dane odnośnie słupa oświetleniowego przyjęte do obliczeń numerycznych z wykorzystaniem metody elementów skończonych w środowisku LS Dyna zostały przedstawione w tabeli 3.

Tabela 3. Parametry geometryczne słupa oświetleniowego oraz podział na elementy skończone

Wysokość słupa [m]	7
Grubość ścianki słupa [mm]	4,5
Waga netto słupa [kg]	26,8
Certyfikat bezpieczeństwa biernego	100NE2
Wymiary podłoża	Zgodnie z normą PN- EN 12767
Liczba węzłów	620162
Liczba elementów bryłowych	428545
Liczba elementów powłokowych	82331
Liczba modeli materiałowych	2

Źródło: [Opracowanie własne]

Jako model materiałowy dla słupa oraz wysięgnika i drzwiczek przyjęto materiał „Material Model 24: Piecewise Linear Isotropic Plasticity”, dla którego parametry materiałowe zostały wyznaczone na podstawie badań doświadczalnych wykonanych na maszynie MTS 858 Table Top System. Wyniki uzyskane w trakcie badań wytrzymałościowych zostały przedstawione na rysunku 5.



Rysunek 5. Wykres rozciągania próbki wykonanej z Aluminium 6060t6 [Opracowanie własne]

W przypadku modelu materiałowego gruntu wykorzystano materiał „Material Model 5: Soil and Foam”, dla którego parametry zostały zasięgnięte z literatury [4, 5] i przedstawione w tabeli 4.

Tabela 4. Parametry modeli materiałowych gruntu

Rodzaj gruntu	Moduł Kirkchofa [MPa]	Moduł Helmholtza [MPa]
Luźny [5]	6,9	11,5
Średnio zagęszczony [5]	11,04	36,8
Zagęszczony [4]	23,03	133,5

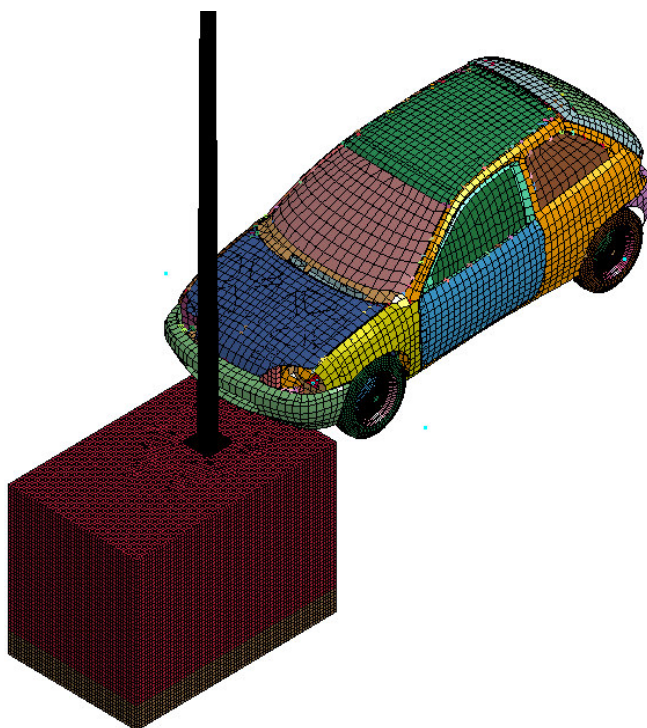
Źródło: [Opracowanie własne]

3.2. Warunki początkowo – brzegowe

W celu uzyskania wyników symulacji numerycznej niezbędne jest określenie warunków początkowo - brzegowych, które umożliwią wyznaczenie wartości w węzłach elementów skończonych, a następnie wartości węzłowe zostaną aproksymowane na cały element skończony za pomocą funkcji kształtu. Jako warunek brzegowy określono brak możliwości przemieszczenia zewnętrznych węzłów na powierzchni gruntu, natomiast jako warunek początkowo zadano prędkość pojazdu.

Wybrana konstrukcja słupa oświetleniowego była zakwalifikowana do kategorii NE 100 bezpieczeństwa biernego dlatego prędkość dla jakiej przeprowadzane były symulacje została określona jako 100km/ h.

W celu zachowania zgodności pomiędzy modelem rzeczywisty, a numerycznym dodatkowo została zadana prędkość obrotowa kół pojazdu.



Rysunek 6. Model numeryczny (rzut izometryczny) [Opracowanie własne]

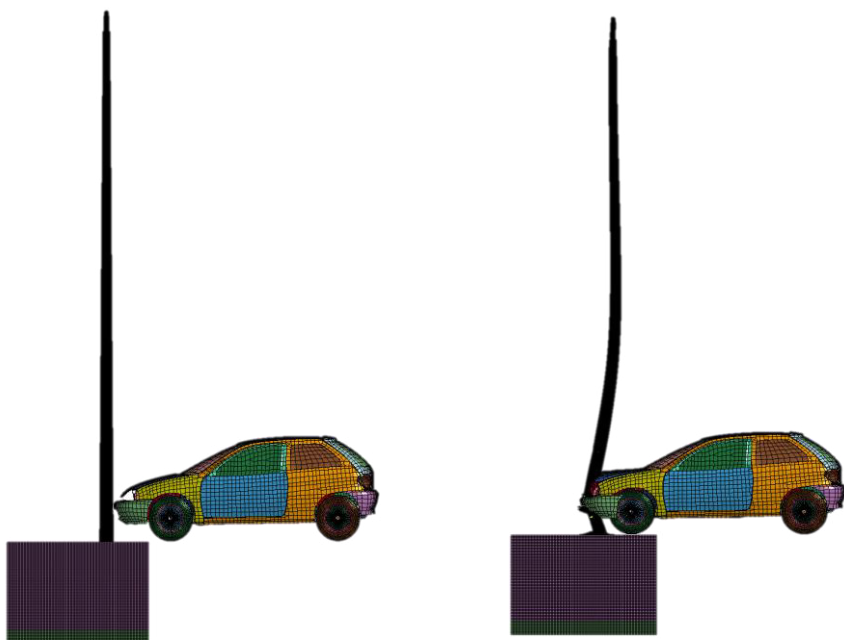
4. Wyniki obliczeń

Rozdział ten przedstawia wyniki symulacji przy wymuszeniu $v=100$ km/h uzyskane dla przedstawionych wcześniej warunków początkowo- brzegowych. Ograniczono się do przedstawienia jakościowej analizy zderzenia dla kilku kroków czasowych dla gruntu zagęszczonego, który ma parametry zbliżone do tych narzuconych przez polskie normy. Dodatkowo przedstawiono wartości współczynników ASI, dla wszystkich trzech badanych stopni zagęszczenia gruntu.

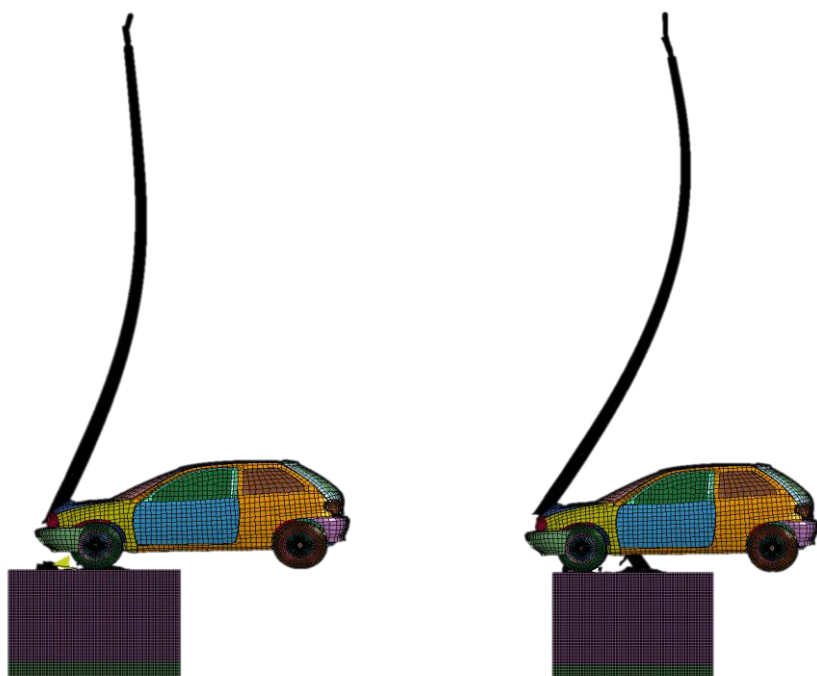
Analiza jakościowa została przedstawiona dla następujących kroków czasowych; $t=0$ s, $t=0,025$ s, $t=0,05$ s i $t=0,075$ s.

Na podstawie analizy rysunków 7 oraz 8 można stwierdzić, że w trakcie zderzenia następuje ścinanie słupa oświetleniowego, natomiast brak jest znacznego zniszczenia karoserii samochodu. Taka konstrukcja słupa oświetleniowego w trakcie zderzenia nie powoduje znacznego oraz gwałtownego wyhamowania pojazdu dlatego na podstawie zależności przedstawionych w rozdziale 3 kierowca oraz pasażerowie znajdujący się wewnątrz pojazdu nie powinni doznać znacznych obrażeń.

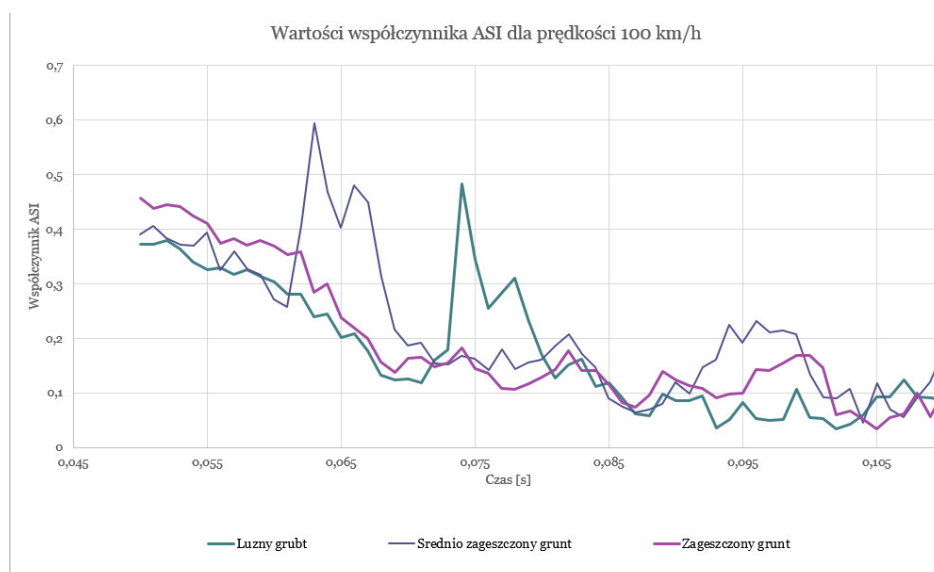
Dodatkowo na podstawie wyników uzyskanych z symulacji numerycznych określono wartości współczynnika ASI, dla trzech rodzajów zagęszczenia gruntu. Wartości współczynnika ASI zostały przedstawione na rysunku 9.



Rysunek 7. Analiza jakościowa zderzenia pojazdu ze słupem oświetleniowym dla czasu $t=0$ s i $t=0,025$ s [Opracowanie własne]



Rysunek 8. Analiza jakościowa zderzenia pojazdu ze słupem oświetleniowym dla czasu $t=0,05$ s i $t=0,075$ s [Opracowanie własne]



Rysunek 9. Wartości współczynnika ASI dla trzech analizowanych rodzajów gruntu
[Opracowanie własne]

Na podstawie analizy wykresu przedstawionego na rysunku 8 można określić, że najniższa wartość współczynnika ASI występuje dla gruntu zagęszczonego. Dla pozostałych dwóch rodzajów gruntu można zauważyć niższą początkową wartość współczynnika ASI natomiast, w późniejszym etapie następuje jego gwałtowny wzrost.

5. Podsumowanie

Najniższa wartość współczynnika ASI uzyskana została dla słupa osadzonego w zagęszczonym gruncie, spowodowane jest to ścinaniem słupa w początkowej fazie zderzenia. W przypadku gruntu luźnego oraz średnio zagęszczonego w pierwszej fazie następuje odkształcenie gruntu dopiero później jego ścięcie (pik na wykresie).

W dalszych pracach model posłuży do optymalizacji postaci konstrukcyjnej słupa oświetleniowego w celu minimalizacji współczynników bezpieczeństwa biernego oraz zostanie sprawdzony wpływ umiejscowienia środka ciężkości słupa na wartości współczynników bezpieczeństwa biernego.

Literatura

1. Danek W, Pawlak M. Symulacja numeryczna zderzenia pojazdu ze słupem oświetleniowym. I Międzynarodowa Interdyscyplinarna Konferencja Doktorantów Uczelni Technicznych, InterTechDoc'2016, Gliwice-Ustroń, 11-12.03. 2016.
2. Wypadki drogowe - raport roczny 2015 Policja.
3. PN -EN 12767 Bienne bezpieczeństwo konstrukcji wsporczych dla urządzeń drogowych Wymagania i metody badań.

4. PN - EN 1317-1 Systemy ograniczające drogę Część 1: Terminologia i ogólne kryteria badań.
5. *ntrs.nasa.gov*
6. Fasanella E. L., Jackson K. E., Kellas S.: Soft Soil Impact Testing and Simulation of Aerospace Structures. NASA Langley Research Center.
7. Rojek J.: Modelowanie i symulacja komputerowa złożonych zagadnień mechaniki nieliniowej metodami elementów skończonych i dyskretnych, IPPT PAN, Warszawa 2007.
8. Du Bois P., Chou C. C., Fileta B. B., Khalil T. B., King A. I., Mahmood H. F., Mertz. H. J., Wismans J.: Vehicle crashworthiness and occupant protection, American Iron and Steel Institute, Michigan 2004.
9. Jedliński T., Buśkiewicz J.: Analysis of the influence of differences in strength parameters of steel S235 on passive safety of lighting columns, 3rd Polish Congress of Mechanics & 21st Computer Methods in Mechanics, 2015.
10. Abdel- Nasser A.: Frontal crash simulation of vehicle against lighting columns using FEM, Alexandria Engineering Journal, Volume 52 (2013), s295-299.
11. Pawlak M The Acceleration Severity Index in the impact of a vehicle against permanent road equipment support structures, Mechanics Research Communications Volume 77, October 2016, Pages 21-28.

Wpływ gruntu na wartość współczynnika ASI w trakcie zderzenia pojazdu z wkopywanym, aluminium słupem oświetleniowym

Słowa kluczowe: MES, LS Dyna, Słup oświetleniowy, zderzenie

Streszczenie. Metody numeryczne w ostatnich latach nabrały większego znaczenia przy projektowaniu konstrukcji wsporczych urządzeń drogowych w celu zapewnienia odpowiedniego poziomu bezpieczeństwa biernego kierowcy i pasażerów. Umożliwiają ograniczyć koszty wprowadzenia nowego produktu na rynek, co prowadzi do obniżenia kosztów produkcji. W pracy tej przedstawiony został proces modelowania zderzenia pojazdu z aluminium słupem oświetleniowym przy prędkości 100 km/h oraz wpływ zagęszczenia gruntu na wartość współczynnika bezpieczeństwa biernego ASI. Do przeprowadzenia symulacji wykorzystano metodę elementów skończonych zaimplementowaną w środowisku LS Dyna. Przedstawiono modele dyskretnie pojazdu oraz złożenia słupa oświetleniowego z gruntem, dla którego przyjęto do obliczeń trzy rodzaje zagęszczenia. Poprzez przyjęte warunki początkowe oraz brzegowe odzwierciedlono zachowanie się słupa oświetleniowego w trakcie zderzenia i oraz przedstawiono wykres wartości współczynnika bezpieczeństwa biernego ASI w zależności od gruntu w jakim umiejscowiony był słup.

Impact of the ground on the value of the ASI coefficient during a collision between a vehicle and an aluminium lighting column mounted in the ground

Keywords: FEM, LS Dyna, Lighting column, collision

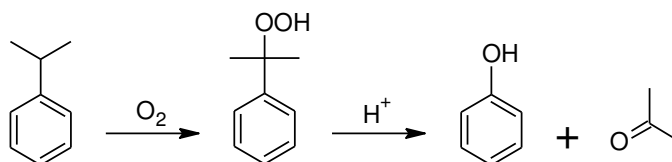
Abstract: Numerical methods in recent years have become more important in the design of new supporting structures of road equipment of ensuring an appropriate level of passive safety of the driver and passengers. Allow to reduce costs of implementing a new product on the market, which leads to a reduction in the total cost of the production. In this work was presented the process of modeling the car crash with lighting column with velocity equal 100 km/h and the influence of the compacting of the soil on passive coefficient ASI. To carry out the simulation used the finite element method in LS Dyna environment. Shown discretization of physical model of both the vehicle that was used and lighting column with the concrete foundation and the ground. On the basis of the boundary and initial conditions defined behavior of the lighting column during the crash and was shown diagram of passive safety coefficient depending on the ground in which the column was placed.

Gabriela Dobras¹, Beata Orlńska²

Utlenianie kumenu tlenem wobec *N* - hydroksyimidów

1. Wstęp

Kumen otrzymywany jest w procesie alkilowania benzenu propylenem w fazie ciekłej lub gazowej wobec H_2SO_4 , HF, AlCl_3 , H_3PO_4 na nośniku lub zeolitów [1]. Szacuje się, że około 98% otrzymywanego kumenu wykorzystuje się w syntezie fenolu, którego wielkość produkcji wynosi około 6,7 mln t/r. [1, 2]. Większość fenolu, ok. 95% uzyskuje się w procesie utleniania kumenu do wodoronadtlenku kumenu a następnie rozpadu tego wodoronadtlenku [1] (rysunek 1). Fenol stosuje się w produkcji bisfenolu A, żywic fenolowo-formaldehydowych oraz kaprolaktamu [1].



Rysunek 1. Synteza fenolu metodą Hocka i Langa [3]

Proces utleniania kumenu do jego wodoronadtlenku, kluczowy w syntezie fenolu prowadzi się w reaktorze barbotażowym z wykorzystaniem powietrza lub tlenu w temperaturze 80-120°C pod ciśnieniem 0,1-0,7 MPa. Otrzymuje się roztwór wodoronadtlenku w kumenie o stężeniu 20-40% a w kolejnym etapie zateża się go poprzez destylację do stężenia ok. 90%. Temperatura procesu wymaga ścisłej kontroli ze względu na zdolność wodoronadtlenku do samoprzyspieszającego się rozkładu oraz wysoką egzotermiczność reakcji utleniania. Produktami ubocznymi utleniania kumenu są 2-fenyl-2-propanol oraz acetofenon [1, 3].

Kumen stosuje się także w produkcji tlenku propylenu metodą opracowaną przez Sumitomo Chemicals [4, 5].

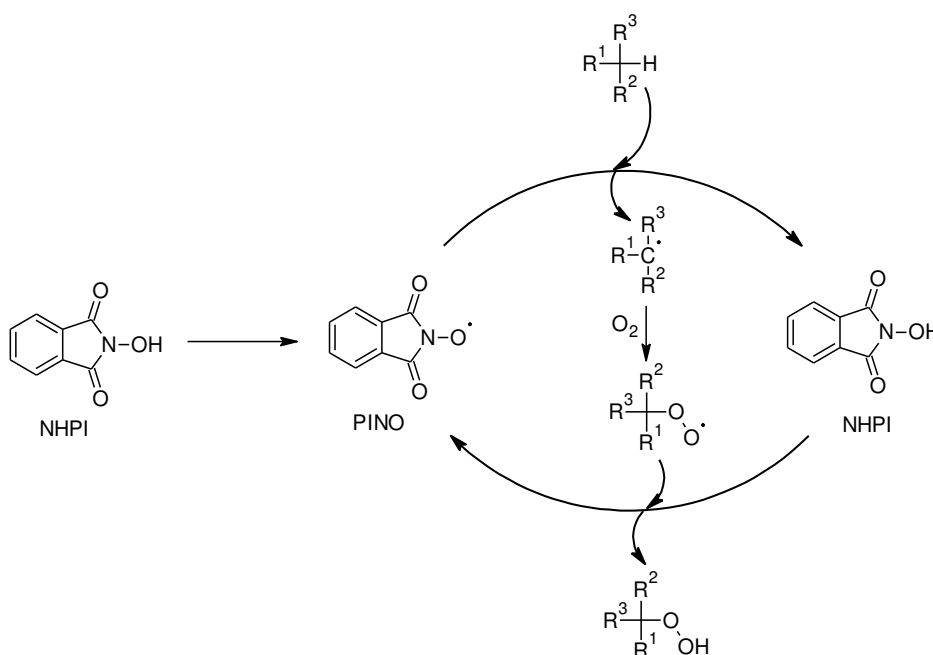
2. Utlenianie kumenu tlenem wobec NHPI

Od lat poszukuje się nowych metod utleniania kumenu do wodoronadtlenku kumenu, które pozwoliłyby na złagodzenie warunków reakcji oraz uzyskanie go

¹ Gabriela.Dobras@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <http://www.techorg.polsl.pl/>

² Beata.Orlinska@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <http://www.techorg.polsl.pl/>

z wysoką selektywnością. W 1995 roku Ishii i in. przedstawili wyniki badań reakcji utleniania różnych węglowodorów oraz alkoholi tlenem wobec *N*-hydroksyftalimidu jako katalizatora [6]. Katalizator ten jest dostępny handlowo, tani i nietoksyczny wobec tego idealnie wpisuje się w koncepcję „zielonej chemii”. Aktywność katalityczna NHPI wynika z tworzenia się w układzie rodnika PINO, który efektywnie odrywa atom wodoru od utlenianego węglowodoru (rysunek 2). PINO generowany jest najczęściej poprzez dodatki, takie jak sole metali przejściowych, związki azowe, aldehydy, benzochinon, antrachinon, dimetyloglioksym [7].



Rysunek 2. Rola NHPI w reakcji utleniania węglowodoru tlenem [7]

W 1995 r. Ishii i in. po raz pierwszy zastosowali NHPI (10% mol) w reakcji utleniania kumenu tlenem przez 20 h w 100°C pod ciśnieniem 0,1 MPa w benzonitrylu jako rozpuszczalniku. Uzyskali mieszaninę acetofenonu oraz 2-fenyl-2-propanolu z wydajnościami kolejno 64% oraz 8% [6]. W kolejnych pracach jako główny produkt uzyskali wodoronadtlenek kumenu. W reakcji utleniania kumenu tlenem przez 6 h wobec NHPI (10% mol) z zastosowaniem AIBN (3% mol) jako inicjatora i acetonitrylu jako rozpuszczalnika w temperaturze 75°C pod ciśnieniem 0,1 MPa osiągnęli konwersję 85% [8]. Autorzy [8] nie oznaczyli zawartości wodoronadtlenku, ale przeprowadzili 4-godzinną reakcję jego rozpadu wobec 0,15 M roztworu kwasu siarkowego(VI) w acetonitrylu w 75°C i uzyskali fenol z wydajnością 77%.

Dalsze badania wykazały, że układ złożony z AIBN, NHPI oraz acetonitrylu pozwala na uzyskanie selektywności do wodoronadtlenku kumenu praktycznie

100%. W tabeli 1 przedstawiono wpływ ilości NHPI na konwersję kumenu dla reakcji prowadzonych przez 3 h w 60°C pod ciśnieniem atmosferycznym [9].

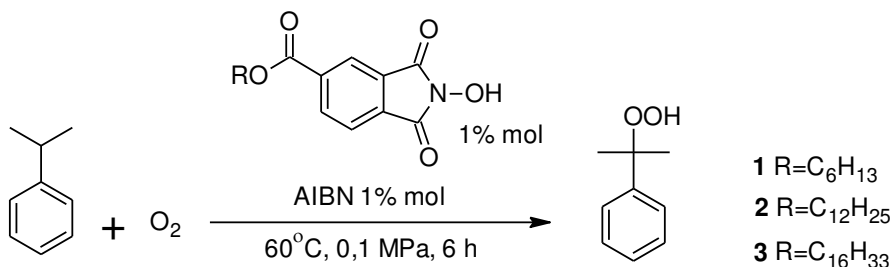
Tabela 1. Wpływ ilości NHPI na konwersję kumenu (warunki reakcji: kumen 10 mmol, AIBN 3% mol, 60°C, 3 h, CH₃CN 10 ml)

NHPI [% mol]	Konwersja [%]
0	1,9
1	28
5	35
10	46
15	41

Źródło: [9]

Dodatek NHPI już w ilości 1% mol skutkował wzrostem konwersji o ponad 26% a maksymalną konwersję tj. 46% uzyskano w zadanych warunkach wobec 10% mol NHPI. Dalsze zwiększanie ilości katalizatora spowodowało, że dopiero po upływie kilkudziesięciu minut uległ on rozpuszczeniu w mieszaninie reakcyjnej, co skutkowało uzyskaniem konwersji 41% [9].

Przytoczone przykłady wskazują, że NHPI stosowany jest najczęściej wraz z polarnym rozpuszczalnikiem – acetonitrylem, benzonitrylem. Wynika to ze słabej rozpuszczalności NHPI w węglowodorach [10]. Niestety obecność rozpuszczalnika stanowi przeszkodę na drodze wdrożenia NHPI do procesów przemysłowych. W celu wyeliminowania rozpuszczalnika w reakcji utleniania kumenu zastosowano lipofilowe pochodne NHPI – C₆H₁₃OCO-NHPI (**1**), C₁₂H₂₅OCO-NHPI (**2**), C₁₆H₃₃OCO-NHPI (**3**) [11] przedstawione na rysunku 3. Wyniki zamieszczono w tabeli 2.



Rysunek 3. Utlenianie kumenu wobec lipofilowych pochodnych NHPI
[Opracowanie własne na podstawie [11]]

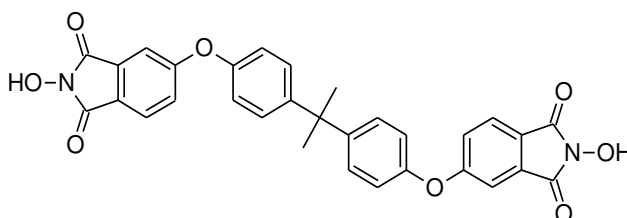
Tabela 2. Wpływ lipofilowych pochodnych NHPI na utlenianie kumenu (warunki reakcji: kumen 2,0 ml, katalizator 1% mol, AIBN 0,025 g, 60°C, 6 h)

Katalizator	Konwersja [%]
-	11
NHPI	22
C ₆ H ₁₃ OCO-NHPI	22
C ₁₂ H ₂₅ OCO-NHPI	23
C ₁₆ H ₃₃ OCO-NHPI	26

Źródło: [11]

Zaobserwowano, że lipofilowe katalizatory dobrze rozpuszczają się w kumenie, co powoduje zwiększenie szybkości reakcji w jej początkowym etapie. NHPI ulegał stopniowemu rozpuszczeniu na skutek zwiększenia się polarności układu wynikającej z tworzenia się polarnego wodoronadtlenku kumenu [11]. We wszystkich przypadkach uzyskano selektywność do wodoronadtlenku kumenu praktycznie 100%.

Autorzy pracy [12] podjęli próby ograniczenia ilości polarnego rozpuszczalnika poprzez zastosowanie pochodnej NHPI przedstawionej na rysunku 4. Nowy katalizator porównano z NHPI oraz określono wpływ inicjatorów na utlenianie (tabela 3).



Rysunek 4. Pochodna NHPI [12]

Tabela 3. Utlenianie kumenu wobec NHPI i pochodnej oraz wobec różnych inicjatorów (warunki reakcji: kumen 35,9 mmol (5,0 ml), CH₃CN 1,87 ml, 70°C, 0,1 MPa, 6 h)

Lp.	Katalizator [% mol]	Inicjator [% mol]	Konwersja [%]	Selektywność do wodoronadtlenku kumenu [%]
1	NHPI 1	propanal 5	28,1	83,3
2	Pochodna NHPI 0,5	propanal 5	40,2	88,4
3	NHPI 1	AIBN 0,5	42,0	92,3
4	Pochodna NHPI 0,5	AIBN 0,5	41,0	93,9

Źródło: [12]

Do badań zastosowano układ złożony z surowca i rozpuszczalnika, których stosunek objętościowy wynosił 2,67:1. Niezależnie od użytego inicjatora wobec pochodnej uzyskano wysokie konwersje ok. 40% oraz wyższe niż wobec NHPI selektywności do wodoronadtlenku kumenu. Zdaniem Autorów [12] już w 45°C uzyskuje się mieszaninę homogeniczną.

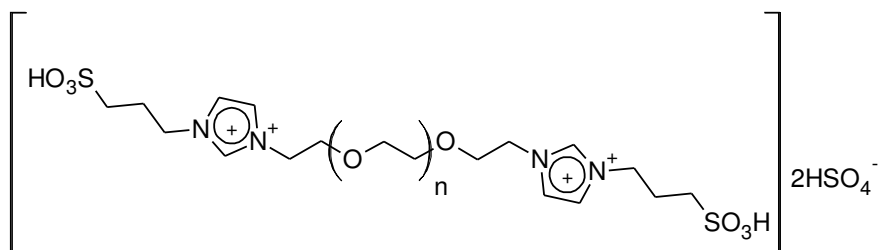
Podjęto wówczas badania reakcji utleniania kumenu tlenem wobec NHPI bez rozpuszczalnika. Reakcję prowadzono w 120°C przez 2,5 h wobec 2,7% mas. NHPI. Uzyskano konwersję 50,4% oraz wysoką selektywność do wodoronadtlenku kumenu równą 95,0%. Zdaniem Autorów [13] zastosowana ilość NHPI w temperaturze 90°C całkowicie rozpuszcza się w surowcu co zapewnia wysoki stopień przemiany. Zastosowano odzysk NHPI poprzez wytrącenie go w postaci osadu z mieszaniny poreakcyjnej w temperaturze pokojowej i filtrację. Straty katalizatora wynosiły około 1% w trzech kolejnych

cyklach reakcji, nie odnotowano również spadku jego aktywności oraz selektywności do wodoronadtlenku [13].

3. Utlenianie kumenu w cieczach jonowych

Liczne publikacje z zakresu utleniania kumenu tlenem wobec NHPI wskazują na niesłabnące od wielu lat zainteresowanie tym katalizatorem. Wysoka aktywność, nietoksyczność oraz dostępność to główne jego zalety. Niestety, konieczność stosowania polarnego rozpuszczalnika oraz stosunkowo dużych ilości tego katalizatora ograniczają możliwości wdrożenia go do procesu przemysłowego. W ostatnich latach wiele uwagi poświęca się cieczom jonowym (ILs), które zbudowane są z organicznego kationu oraz organicznego bądź nieorganicznego anionu i posiadają temperaturę topnienia poniżej 100°C. Są polarne i w odróżnieniu od tradycyjnych rozpuszczalników organicznych charakteryzują się niską prężnością par [14, 15]. Cechy te powodują, że stają się one alternatywą dla lotnych rozpuszczalników stosowanych w celu rozpuszczenia NHPI. Ich wysoka polarność oraz nierzadko aktywność katalityczna wskazują, że mogą być one wartościowymi dodatkami w reakcjach utleniania węglowodorów wobec NHPI.

W literaturze przedstawiono zastosowanie cieczy jonowych jako rozpuszczalników i/lub katalizatorów w reakcjach utleniania węglowodorów [16÷25]. Doniesienia na temat zastosowania cieczy jonowych w reakcji utleniania kumenu tlenem wobec NHPI pojawiły się w 2012 roku w publikacji [23]. Do badań użyto ciecz jonową PEG1000-DAIL o strukturze przedstawionej na rysunku 5.



Rysunek 5. PEGn-DAIL [23]

Przeprowadzono 8-godzinną reakcję utleniania kumenu (0,05 mol) tlenem pod ciśnieniem 0,1 MPa wobec 0,5% mol Co(II) oraz 10% mol NHPI i 0,28 mmol PEG1000-DAIL w 80°C. Uzyskano konwersję 99,9% oraz selektywność do kwasu benzoowego 94,1% i acetofenonu 5,6%. Zdaniem Autorów obecność kwasu benzoowego wynika ze wzrostu aktywności NHPI w PEG1000-DAIL [23].

4. Podsumowanie

Przedstawione dane literaturowe wskazują na niesłabnące od 1995 roku zainteresowanie NHPI. Ze względu na słabą rozpuszczalność w węglowodorach

poszukuje się nowych „zielonych” rozpuszczalników lub układów, które pozwoliłyby na ograniczenie tradycyjnych lotnych rozpuszczalników organicznych. Kolejnym kierunkiem jest synteza pochodnych NHPI, które charakteryzują się lepszą rozpuszczalnością w niepolarnych surowcach i nie wymagają dodatku rozpuszczalnika. Podejmowane są także próby zawrotu NHPI, które pozwoliłyby na zmniejszenie kosztów produkcji. Synteza wodoronadtlenku kumenu jest jednym z najważniejszych procesów przemysłowych, dlatego wciąż podejmowane są kroki w celu udoskonalenia tego procesu, obniżenia temperatury, zwiększenia selektywności oraz zmniejszenia kosztów produkcji. Być może w przyszłości uda się osiągnąć te założenia wykorzystując NHPI.

Literatura

1. Teles J.H., Hermans I., Franz G., Sheldon R.A.: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, (Weinheim) 2015.
2. <https://www.ihs.com/products/cumene-chemical-economics-handbook.html> (dostęp 28.07.2017 r.).
3. Grzywa E., Molenda J.: Technologia podstawowych syntez organicznych, WNT, (Warszawa) 2008.
4. https://www.sumitomo-chem.co.jp/english/rd/report/theses/docs/20060100_ely.pdf (dostęp 28.07.2017).
5. <http://www.icis.com/resources/news/2007/11/06/9076451/propylene-oxide-production-and-manufacturing-process/> (dostęp 28.07.2017).
6. Ishii Y., Nakayama K., Takeno M., Sakaguchi S., Iwahama T., Nishiyama Y.: A novel catalysis of *N*-hydroxyphthalimide in the oxidation of organic substrates by molecular oxygen, Journal of Organic Chemistry, (Osaka) 1995.
7. Melone L., Punta C., Metal-free aerobic oxidations mediated by *N*-hydroxyphthalimide. A concise review, The Beilstein Journal of Organic Chemistry, (Mediolan) 2013.
8. Fukuda O., Sakaguchi S., Ishii Y.: Preparation of hydroperoxides by *N*-hydroxyphthalimide-catalyzed aerobic oxidation of alkylbenzenes and hydroaromatic compounds and its application, Advanced Synthesis & Catalysis, (Osaka) 2001.
9. Orlińska B., Zawadiak J.: Aerobic oxidation of isopropylaromatic hydrocarbons to hydroperoxides catalyzed by *N*-hydroxyphthalimide, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, (Gliwice) 2013.
10. Recupero F., Punta C.: Free Radical Functionalization of Organic Compounds Catalyzed by *N*-Hydroxyphthalimide, Chemical Reviews, (Mediolan) 2007.
11. Kasperczyk K., Orlińska B., Zawadiak J.: Aerobic oxidation of cumene catalyzed by 4-alkyloxycarbonyl-*N*-hydroxyphthalimide, Central European Journal of Chemistry, (Gliwice) 2014.
12. Petroselli M., Franchi P., Lucarini M., Punta C., Melone L.: Aerobic Oxidation of Alkylaromatics using a Lipophilic *N*-Hydroxyphthalimide: Overcoming the Industrial Limit of Catalyst Solubility, ChemSusChem, (Mediolan) 2014.
13. Kurganovaa E.A., Dakhnavib E.M., Koshel' G.N.: Oxidation of Isopropylbenzene to Hydroperoxide in the Presence of *N*-Hydroxyphthalimide, Petroleum Chemistry, (Tatarstan) 2017.
14. Pernak, J.: Ciecze jonowe - rozpuszczalniki XXI wieku, Przemysł Chemiczny, (Poznań) 2000.

15. Pernak, J.: Ciecze jonowe jako związki wielofunkcyjne, *Przemysł Chemiczny*, (Poznań) 2010.
16. Howarth J.: Oxidation of aromatic aldehydes in the ionic liquid [bmim]PF₆, *Tetrahedron Letters*, (Dublin) 2000.
17. Meng, Y., Liang, B., Tang, S.: A study on the liquid-phase oxidation of toluene in ionic liquids, *Applied Catalysis A: General*, (Chengdu) 2012.
18. Zhao X., Kong A., Shan C., Wang P., Zhang X., Shan Y.: Highly Efficient and Green Oxidation of Nitrotoluenes with Dioxygen as Oxidant in a Novel Homogeneous and Recyclable Catalytic System, *Catalysis Letters*, (Shanghai) 2009.
19. Seddon K.R., Stark A.: Selective catalytic oxidation of benzyl alcohol and alkylbenzenes in ionic liquids, *Green Chemistry*, (Belfast) 2002.
20. Shaabani A., Farhangi E., Rahmati A.: Aerobic oxidation of alkyl arenes and alcohols using cobalt(II) phthalocyanine as a catalyst in 1-butyl-3-methylimidazolium bromide, *Applied Catalysis A: General*, (Teheran) 2008.
21. Baj S., Chrobok A.: Autooxidation of Hydrocarbons with Oxygen in Ionic Liquids as Solvents, *International Journal of Chemical Kinetics*, (Gliwice) 2008.
22. Xu S., Huang C., Zhang J., Liu J., Chen B.: Catalytic oxidation of 1,3-diisopropylbenzene using imidazolium ionic liquid as catalyst, *Korean Journal of Chemical Engineering*, (Beijing) 2009.
23. Lu T., Lu M., Yu W., Liu Z.: Remarkable Effect of PEG-1000-based Dicationic Ionic Liquid for *N*-hydroxyphthalimide-catalyzed Aerobic Selective Oxidation of Alkylaromatics, *Croatica Chemica Acta*, (Nanjing) 2012.
24. Lu T., Mao Y., Yao K., Xu J., Lu M.: Metal free: A novel and efficient aerobic oxidation of toluene derivatives catalyzed by N', N'', N''', -trihydroxyisocyanuric acid and dimethylglyoxime in PEG-1000-based dicationic acidic ionic liquid, *Catalysis Communications*, (Nanjing) 2012.
25. Wang Y., Lu T.: PEG1000 -DAIL Enhanced Catalysis Activity: Oxidation of Ethylbenzene and its Derivatives by *N*-Hydroxyphthalimide and Oxime in 1000-Based Dicationic Acidic Ionic Liquid, *Chiang Mai Journal of Science*, (Xi'an) 2014.

Utlnianie kumenu tlenem wobec *N*-hydroksyimidów

Słowa kluczowe: utlenianie, kumen, *N*-hydroksyftalimid, ciecze jonowe

Streszczenie: Izopropylobenzen, zwany zwyczajowo kumenem, otrzymywany jest na skalę przemysłową w procesie alkilowania benzenu propylenem. Głównym kierunkiem zastosowania kumenu jest synteza fenolu i acetonu metodą Hocka i Langa. W artykule przedstawiono dane literaturowe na temat utleniania kumenu do wodoronadtlenku kumenu – bezpośredniego substratu do tej syntezy wobec efektywnego katalizatora *N*-hydroksyftalimidu (NHPI).

Title in English: Aerobic oxidation of cumene catalysed by *N*-hydroxyimides

Keywords: oxidation, cumene, *N*-hydroxyphthalimide, ionic liquids

Abstract: Isopropylbenzene, commonly known as cumene, is obtained on an industrial scale by alkylation of benzene with propylene. Cumene is used mainly in the Hock and Lang process, i.e. for the synthesis of phenol and acetone. The paper presents data based on research literature on the subject of cumene oxidation to cumene hydroperoxide - the direct substrate for this synthesis in the presence of *N*-hydroxyphthalimide (NHPI).

Grzegorz Gałko¹, Danuta Król²

Badania zgazowania węgla kamiennego powietrzem

1. Wprowadzenie

Gaz generatorowy stanowi jeden z produktów zgazowania. Proces ten obok spalania i pirolizy jest jednym ze sposobów wytwarzania energii cieplnej. Paliwami zgazowywanymi są węgiel, biomasa oraz odpady. Kaloryczność syngazu jest warunkowana obecnością gazów tj. CO, CH₄ oraz H₂. Ponadto gazem obecnym w procesie jest CO₂. W rezultacie powoduje to obniżenie sprawności procesu. Innym, istotnym parametrem wpływającym na zgazowanie jest temperatura. Jak wskazują autorzy [1], obniżenie jej wartości z 1100 do 750°C skutkuje dwukrotnym przyrostem stężenia H₂ w syngazie. Kolejnym elementem oddziałującym na proces są właściwości fizykochemiczne zastosowanego paliwa. Należy tu rozumieć głównie skład elementarny substancji palnej oraz kaloryczność. Wartości tych parametrów przy specyficznych warunkach procesowych mogą również oddziaływać na ilość powstających gazów palnych. Wzrost udziału CH₄ w gazie generatorowym może być uzależniony od udziału materii lotnej w palnej substancji paliwa, co zostało wykazane przez autorów publikacji [2]. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki zgazowania węgla powietrzem przy zdefiniowanym ograniczeniu procesowym (stosunek paliwa do powietrza).

2. Eksperyment

W badaniach wykorzystano węgiel kamienny o ziarnistości 3,0 mm dla którego określono charakterystykę paliwową. Eksperyment wykonano w gazogeneratorze rurowym laboratoryjnym. Paliwo doprowadzano do komory reakcji w sposób przeciwpływowy. Ilość doprowadzanego paliwa i powietrza wynosiła odpowiednio $m_{\text{paliwa}} = 0,261 \text{ kg/h}$ $V_{\text{pow}} = 0,3 \text{ m}^3/\text{h}$ SYNGAS ANALYSER dla CO, CO₂, CH₄, H₂ i O₂.

2.1. Materiał badawczy

Do badań wytypowano węgiel kamienny pochodzący z kopalni węgla kamiennego „Janina” zlokalizowanej w Libiążu w woj. Małopolskim. Próbkę pobrano i przygotowano zgodnie z [3]. Wykonano analizę paliwową materiału. Zbadano parametry obejmujące: zawartość substancji lotnej[4], palnej[5], niepalnej [5], wilgoci[5].

¹ Grzegorz.Galko@polsl.pl, Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska

² Danuta.J.Krol@polsl.pl, Katedra Technologii i Urządzeń Zagospodarowania Odpadów, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska

Substancję palną przebadano pod kątem składu elementarnego. Badania obejmowały pomiar zawartości pierwiastków: węgla, wodoru, azotu [6], chloru [7], siarki [8], i tlenu. Wartość opałowa i ciepło spalania zostały zbadane zgodnie z [9].

Tabela 1. Właściwości paliwowe analizowanego materiału

Węgiel kamienny – KWK „Janina”		
C	%s.m	61,07
H		5,44
N		0,97
S		0,96
Cl		0,59
O		23,27
A		7,7
Lotne		20,09
Palne		92,30
Wilgoć		13,09
LHV [MJ/kg] (stan roboczy)		26,640
HHV [MJ/kg] (stan roboczy)		28,147

Źródło: [Opracowanie własne]

3. Stanowisko badawcze

Badania procesu zgazowania węgla o frakcji ziarnowej 3,0mm wykonano na rurowym gazogeneratorze przeciwprądowym. Temperaturę mierzono za pomocą termopar niklowych typ K. Dane z eksperymentu były przekazywane z punktów pomiarowych poprzez centralę termopar podłączoną do komputera.

Ograniczenie procesowe było wyznaczone zgodnie z koncepcją zaproponowaną przez autorów pracy [10]. Z racji faktu, że ilość powietrza i paliwa jest mierzona w różnych jednostkach dokonano przeliczenia jednostek ze strumienia masowego i objętościowego na molowy:

$$B_m = \Phi_m \cdot G_m, \left[\frac{\text{kmol}}{\text{h}} \right] \quad (1)$$

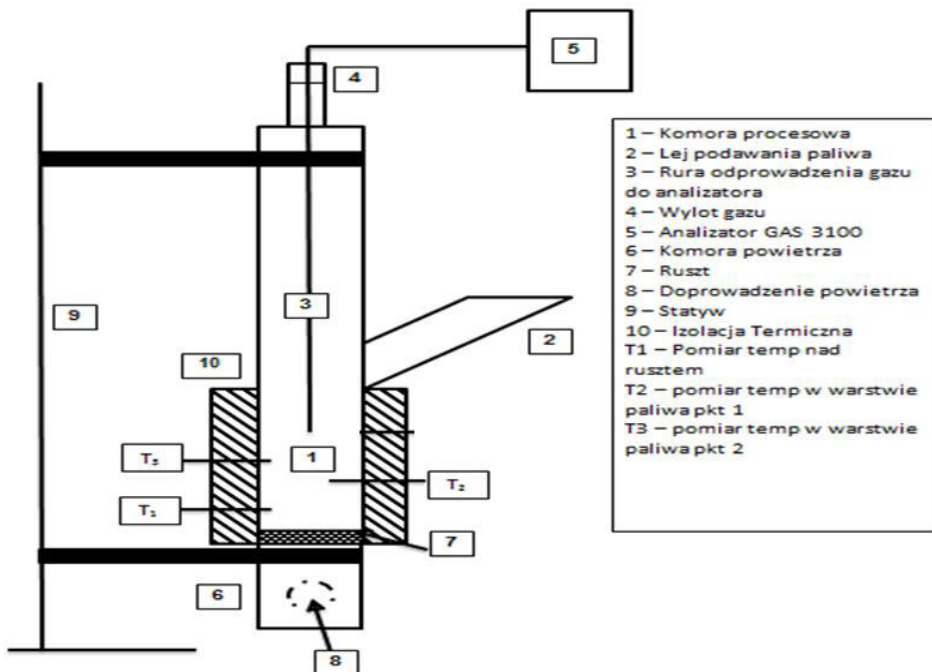
gdzie: B_m – ilość doprowadzanego paliwa (kmol/h), Φ – ograniczenie procesowe (-), G_m – ilość doprowadzanego czynnika konwertującego – powietrza (kmol/h).

W wyniku przekształcenia wyprowadzono wzór na parametr ograniczenia technologicznego będącego stosunkiem paliwa do powietrza. Strumień molowy paliwa przeliczono z wykorzystaniem sumy pierwiastków w kmol paliwa wg koncepcji zaproponowanej przez Szarguta [11]:

$$S_{m_{pal}} = \frac{c}{12} + \frac{h}{2} + \frac{o}{32} + \frac{n}{28} + \frac{w}{18} = 0,09298 \left[\frac{\text{kmol}}{\text{kg paliwa}} \right] \quad (2)$$

Strumień molowy paliwa serii pomiarów:

$$B_{m1} = S_{m_{pal}} \cdot B_1 = 0,02425 \left[\frac{\text{kmol}}{\text{h}} \right] \quad (3)$$



Rysunek 1. Schemat aparatury pomiarowej [Opracowanie własne]

Strumień wprowadzanego czynnika konwertującego wynosił $0,3 \text{ m}^3/\text{h}$. Zgodnie z prawem Avogadro po przeliczeniu otrzymano następujący wzór:

$$G_{mn} = \frac{G_n}{22,42} = \left[\frac{\frac{\text{m}^3}{\text{h}}}{\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}} \right] = \left[\frac{\text{m}^3}{\text{h}} \right] \quad (4)$$

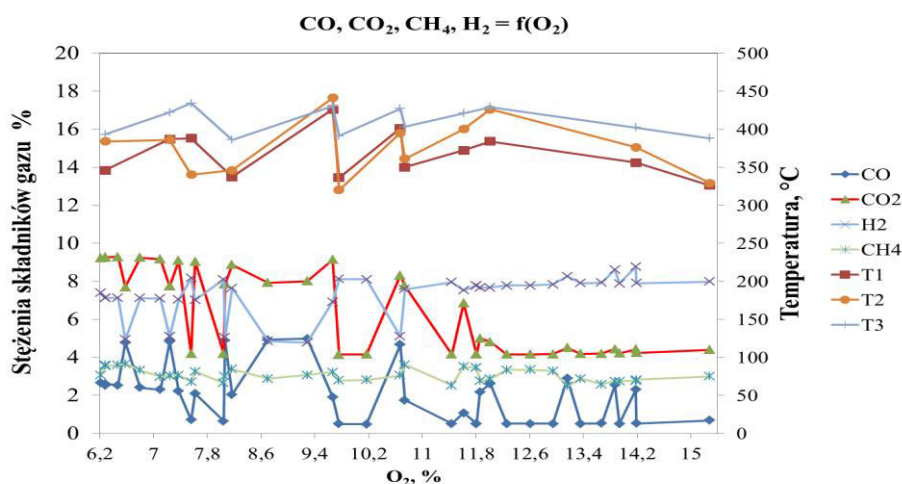
Strumień molowy powietrza dla wykonanej serii pomiarów

$$G_{m1} = \frac{0,3}{22,42} \left[\frac{\frac{\text{m}^3}{\text{h}}}{\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}} \right] = 0,01338 \left[\frac{\text{kmol}}{\text{h}} \right] \quad (5)$$

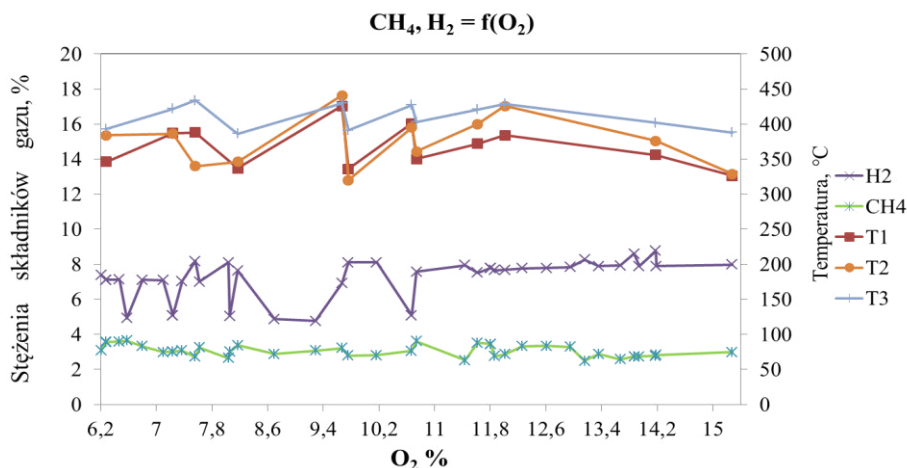
Obliczone ograniczenie technologiczne wyniosło:

$$\Phi_1 = \frac{B_m}{G_m} = 1,81 [-] \quad (6)$$

Wyniki zgazowania węgla powietrzem przy określonym parametrze technologicznym zaprezentowano na Rys.3.



Rysunek 2. Stężenia gazów wraz z temperaturami w funkcji tlenku, ($\text{CO}, \text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{H}_2, T_1, T_2, T_3 = f(\text{O}_2)$) [Opracowanie własne]



Rysunek 3. Stężenia CH_4 i H_2 z krzywymi temperatur T_1 , T_2 , T_3 w funkcji tlenku, ($\text{CH}_4, \text{H}_2, T_1, T_2, T_3 = f(\text{O}_2)$) [Opracowanie własne]

W wyniku zgazowania węgla powietrzem wytworzono palny gaz generatorowy. Zawartość gazów palnych mieściła się w przedziałach 0,48-4,98% dla CO , 4,14-9,29% dla CO_2 , 2,48-3,85% dla CH_4 oraz 4,03-8,76% H_2 . Wartości te ulegały zmianom wraz ze wzrostem zawartości O_2 w gazie generatorowym. Jego kaloryczność mieściła się w przedziale 1,82-2,48 MJ/m^3 . Maksymalna wartość opałowa gazu została osiągnięta dla stężenia O_2 5,95%.

Natomiast minimalna była osiągnięta dla warunków, przy których stężenia O_2 wynosiło 11,44%. Było to spowodowane tym, że zmiany poszczególnych stężeń były uwarunkowane reakcjami chemicznymi. Ich mechanizm był zależny m. in. od temperatury co znajdowało wraz z jej wahaniami odzwierciedlenie we wzroście poszczególnych stężeń gazów. Ponadto część związków formowało się za sprawą reakcji pierwotnych a pozostałe reakcji wtórnych w syngazie.

Zakres temperatur dla realizowanego eksperymentu mieścił się w przedziale 330-450°C. W trakcie eksperymentu stwierdzono że zmiany temperatur ściśle korelowały ze zmianami stężeń dla CH_4 i H_2 . Wraz ze spadkiem zawartości CH_4 stwierdzonym w zakresach stężeń O_2 wynoszących odpowiednio 7-8,6%; 9,4-11% oraz 12,6-14,2% . Równocześnie następował wzrost H_2 w syngazie. Tym samym następował przyrost temperatury w procesie. Oznacza to, że wraz ze wzrostem temperatury metan aktywniej zaczyna uczestniczyć w procesach wtórnych w tworzeniu wodoru.

4. Obliczenia parametrów technologicznych procesu

W przeprowadzonym eksperymencie dokonano oceny wybranych parametrów technologicznych zgazowania węgla kamiennego powietrzem, przy założonym stosunku paliwa do powietrza. Obliczenia parametrów wykonano zgodnie z koncepcją zaproponowaną przez [12].

4.1. Obliczenie sprawności chemicznej procesu

Sprawność chemiczną (współczynnik gotowości technologicznej) procesu przy określonym stosunku powietrza do paliwa określono wg wzoru:

$$\eta_{chem} = \frac{G_3 \cdot (HHV_{H_2} \cdot Y_{H_2} + HHV_{CO} \cdot Y_{CO} + HHV_{CH_4} \cdot Y_{CH_4})}{B \cdot HHV_{pal}} \cdot 100 [\%] \quad (7)$$

gdzie: η_{chem} – sprawność chemiczna procesu [%], G_3 – strumień gazu generatorowego wyznaczony z bilansu masowego [m^3/h], HHV_x – Ciepło spalania wybranych gazów syntezowych [MJ/m^3n], Y_x – udziały masowe poszczególnych gazów w syngazie [-], B – strumień doprowadzanego paliwa [kg/h] HHV_{pal} – ciepło spalania doprowadzanego paliwa [MJ/kg].

4.2. Obliczenie stopnia konwersji węgla

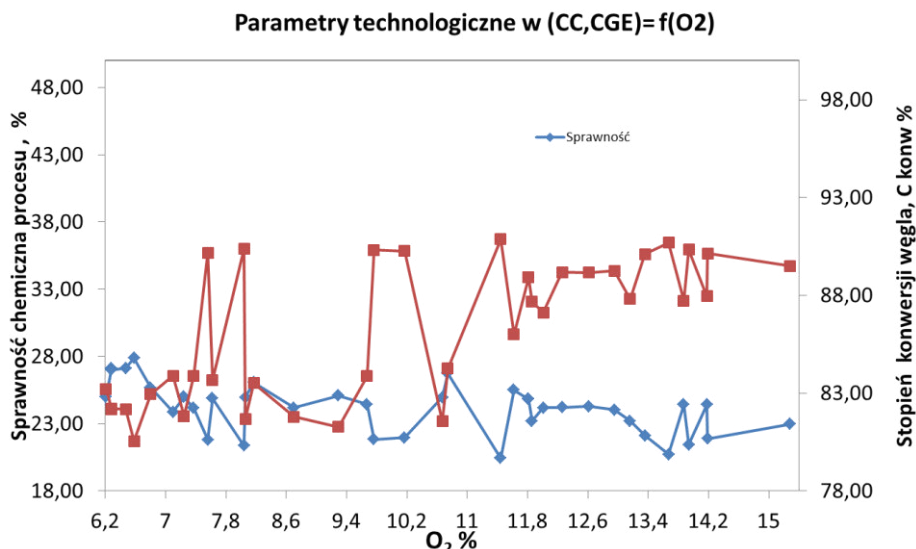
Stopień konwersji węgla wyznaczono zgodnie ze wzorem:

$$C_{conv} = \left\{ 1 - \left[\frac{St_g \left(\frac{12}{44} Y_{CO_2} + \frac{12}{28} Y_{CO} + \frac{12}{16} Y_{CH_4} \right)}{St_{pal} \cdot Y_c} \right] \right\} \cdot 100 [\%] \quad (8)$$

gdzie: C_{conv} – stopień konwersji węgla [%], St_g – strumień syngazu [$kmol/h$], St_{pal} – strumień paliwa [$kmol/h$], Y – udziały masowe odpowiednio (CO_2 – dwutlenku węgla, CO – tlenku węgla, CH_4 – metanu) w syngazie [-], Y_c – udział masowy węgla w substancji palnej paliwa [-].

5. Wyniki

Wyniki obliczeń sprawności chemicznej dla określonych warunków prowadzenia procesów zgazowania zaprezentowano na rys. 4.



Rysunek 4. Sprawności chemiczne i stopień konwersji węgla w procesie w funkcji O_2 (η_{chem} i $C_{kon}=f(O_2)$) [Opracowanie własne]

Eksperyment zgazowania węgla powietrzem charakteryzował się sprawnością mieszczącą się w przedziale 23-28%. Jej wartości zmieniały się wraz ze wzrostem stężenia O_2 w syngazie. Stwierdzono, że spadek sprawności w części korelował ze wzrostem stopnia konwersji węgla, którego wartość mieściła się w zakresie 83-88%.

6. Wnioski

W wyniku przeprowadzonego eksperymentu wytworzono palny gaz generatorowy, możliwy do wykorzystania w energetyce. Jego kaloryczność była warunkowana obecnością gazów tj. CO , H_2 i CH_4 . Ich stężenia warunkowane były reakcjami pierwotnymi tj. przemianą między paliwem a czynnikiem konwertującym oraz wtórnymi (zachodzącymi w trakcie procesu). W trakcie zgazowania węgla powietrzem stwierdzono, że zmiana sprawności chemicznej związana jest ze zmianą stężeń O_2 w syngazie. Innym parametrem wpływającym na proces była jego temperatura. Wraz z tym parametrem zaobserwowano, zmiany stopnia konwersji węgla zawartego w substancji palnej. Niska sprawność procesu przy wysokim stopniu konwersji paliwa może być powodowana tym, że węgiel zawarty w substancji palnej nie przekształca się w całości do gazów palnych wpływających na sprawność a np. do CO_2 .

Literatura

1. Stendardo S., Ugo Foscolo P., Nobili M., Scaccia S., High quality syngas production via steam-oxygen blow bubbling fluidized bed gasifier, *Energy* 103 (2016), 697-708.
2. Król D., Poskrobko S., High-methane gasification of fuels from waste – Experiment and identification, *Energy* 116, (2016), 592-600.
3. PN-C-04502:2014:11 – Węgiel kamienny i brunatny – Pobieranie i przygotowanie próbek do badań laboratoryjnych – Metody podstawowe.
4. PN-G-04516:1998 - Paliwa stałe -- Oznaczanie zawartości części lotnych metodą wagową.
5. PN-G-04560:1998 – Paliwa stałe – Oznaczanie zawartości wilgoci, części lotnych oraz popiołu analizatorem automatycznym.
6. PKN-ISO/TS 12902:2007 -Paliwa stałe – Oznaczanie całkowitego węgla, wodoru i azotu – Metody instrumentalne.
7. PN-G-04534:1999 –Paliwa stałe – Oznaczanie zawartości chloru.
8. PN-ISO 351:1999 – Paliwa stałe – Oznaczanie zawartości siarki całkowitej – metoda spalania w wysokiej temperaturze.
9. PN-ISO 1928:2002 – Paliwa stałe – Oznaczanie ciepła spalania metodą spalania w bombie kalorymetrycznej i obliczanie wartości opałowej.
10. Poskrobko S., Koncepcja obliczeń procesowych gazogenerators do zgazowania biomasy, *Archives of Waste Management and Environmental Protection*, 2008, Vol.10, 43-54.
11. Szargut J., *Termodynamika*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1974.
12. Wei-Hsin Chen, Chih-Jung Chen, Chen-I Hung, Cheng-Hsin Shen, Heng-Wen Hsu, A comparison of gasification phenomena among raw biomass torrefied biomass and coal in an entrained-flow reactor, *Applied Energy* 112(2013), 421-430.

Badania zgazowania węgla kamiennego powietrzem

Słowa kluczowe: węgiel, zgazowanie, gaz generatorowy, powietrze

Streszczenie: Węgiel kamienny o ziarnistości 3,0 mm zgazowano powietrzem doprowadzanym w ilości 0,3 m³/h w sposób przeciuprądowy w gazogeneratorze laboratoryjnym. Wytworzono palny gaz generatorowy, którego kaloryczność mieściła się w zakresie 1,82-2,48 MJ/m³n. Temperatura prowadzonego mieściła się w zakresie 380-460°C. W pracy przedstawiono wyniki z procesu zgazowania węgla kamiennego. Wykonano obliczenia parametrów technologicznych obejmujące: badania sprawności chemicznej procesu oraz stopnia konwersji węgla zawartego w substancji palnej paliwa.

Research of coal air-gasification

Keywords: coal, gasification, syngas, air

Abstract: Coal with granulation 3,0mm was air- gasified with volume 0,3 m³/h in countercurrent gas generator. In the range 1,82-2,48 MJ/m³n syngas lower heating value was. Process temperature was in the range 380-460°C. Results of air-gasification process in this paper were shown. Cold syngas efficiency and degree of carbon conversion contained in combustible substance of fuel were calculated.

Natalia Konieczna¹

Ocena złączy spawanych innowacyjnej rury bimetalowej X2CrNi18-10/P265GH przeznaczonej dla przemysłu energetycznego

1. Wprowadzenie

Wymagania dotyczące zmniejszenia zanieczyszczenia środowiska, a w szczególności dążenie do zminimalizowania emisji CO₂ do atmosfery oraz coraz większe ceny węgla, wymuszają rozwój przemysłu energetycznego w zakresie wyższej sprawności i dłuższej eksploatacji. Potrzeba rozwoju wpływa również na zastosowanie nowych materiałów, które powinny charakteryzować się lepszymi niż dotychczas właściwościami eksploatacyjnymi. Kluczową rolę spełniają materiały na najbardziej obciążone elementy kotła energetycznego, do których należą ściany szczelne, węzownice przegrzewacza pary pierwotnej i wtórnej, rurociągi oraz nieogrzewane spalinami elementy grubościennne. Podstawowym wymogiem stawianym materiałom do pracy w podwyższonej temperaturze i w wysokim ciśnieniu jest ich żarowytrzymałość określana przez wytrzymałość na pełzanie oraz odporność na utlenianie i korozję wysokotemperaturową, a także ich dobra spawalność. Zdolność stali do niewielkiej degradacji własności w podwyższonej temperaturze zależy od składu chemicznego, technologii wytwarzania i struktury materiału. Stabilność materiału zwiększa się wraz ze wzrostem stężenia pierwiastków stopowych wpływając tym samym na wzrost jego kosztów. W związku z powyższym, dobór odpowiedniego materiału na zbiorniki ciśnieniowe, turbiny i rury kotłowe sprowadza się często do kompromisu pomiędzy kosztem urządzenia wraz z użytym materiałem a wyższą sprawnością uzyskaną dzięki zastosowaniu wysokiego ciśnienia i temperatury. Ze względu na wysokie właściwości, dobrym materiałem jest stal austenityczna, która posiada duże stężenie pierwiastków stopowych, co jednocześnie powoduje jej wysoką cenę [1÷5].

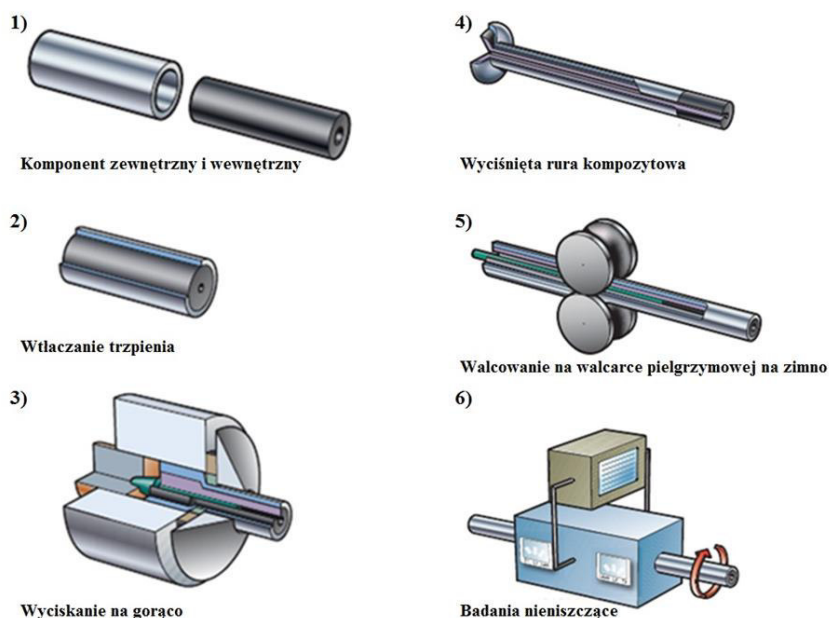
Aby spełnić oczekiwania przemysłu energetycznego zaprojektowano i wytworzono rurę bimetalową złożoną od strony zewnętrznej ze stali austenitycznej X2CrNi18-10 i ferrytyczno-perlitycznej P265GH od strony wewnętrznej. Stosując od zewnątrz stal o strukturze austenitycznej zyskuje się odporność na degradację chemiczną, lepsze właściwości mechaniczne w podwyższonej temperaturze, natomiast stal ferrytyczno-perlityczna jest bardziej plastyczna [5]. Rura bimetalowa X2CrNi18-10/P265GH może mieć zastosowanie na ściany szczelne, w których od strony zewnętrznej jest

¹ Natalia.Konieczna@polsl.pl, Instytut Nauki o Materiałach, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, Politechnika Śląska, <http://inom.polsl.pl/>

oddziaływanie gorących spalin, a od strony wewnętrznej wpływ ciśnienia przepływającej pary. Zastosowanie połączenia dwóch materiałów jest również zasadne dla elementów kotła do spalania odpadów komunalnych i biomasy ze względu na występujące tam procesy korozyjne w komorze spalania, ale także w elementach przesyłowych pomiędzy komorą dopalającą a kotłem odzysknicowym oraz w chłodnicach gazu syntezowego [5÷9].

Innowacyjność rury bimetalowej bez szwu X2CrNi18-10/P265GH polegająca na połączeniu dwóch odmiennych materiałów i zmniejszenia tym samym kosztów, jest również związana z technologią wytworzenia materiału, która została zaprezentowana na rys. 1. Proces technologiczny rozpoczyna się od odlewania obu komponentów składających się na rurę bimetalową. Następnie rury są łączone i wyciskane na gorąco. Przed procesem wyciskania umieszcza się w środku rury trzpień, aby zapobiec zmianie średnicy wewnętrznej. Poprzez proces wyciskania zmniejsza się średnica rury i następuje stałe połączenie dwóch komponentów. W kolejnym etapie wytwarzania następuje walcowanie na zimno w walcierce pielgrzymowej dwuwalcowej, a operacja ta jest zastosowaną innowacją w procesie wytwarzania rury ze względu na niewielką zmianę średnicy w stosunku do wejściowego wymiaru rury. Ostatnim etapem jest badanie wyrobu poprzez badania nieniszczące NDT, w ramach których wykonuje się badania prądami wirowymi (ET) [5,9].

Celem pracy jest wykonanie analizy doczołowych złączy spawanych z rury bimetalowej oraz w konfiguracji rura-płaskownik ze spoiną pachwinową zgodnie z wytycznymi normy PN-EN ISO 15614-1:2008.



Rysunek 1. Technologia wytworzenia rury bimetalowej X2CrNi18-10/P265GH [5]

2. Materiał i metodyka badań

Materiałem do badań było złącze doczołowe wykonane przy użyciu nietopliwej wolframowej elektrody w osłonie gazu obojętnego (TIG) oraz złącza spawane w konfiguracji rura X2CrNi18-10 – płaskownik X6CrNi18-10 wykonane metodą łuku krytego przy zróżnicowanej energii liniowej (rys. 1) Skład chemiczny poszczególnych materiałów zastosowanych w złączu spawanym przedstawiono w tabeli 1, a parametry procesu spawania złącza doczołowego i ze spoiną pachwinową zestawiono w tabeli 2. Na rurę o średnicy ϕ 50,80 mm i grubości ścianki wynoszącej 3,78 mm składa się rura wewnętrzna o strukturze ferrytyczno-perlitycznej (P265GH) o grubości ścianki 3,78 mm i od strony zewnętrznej rura austenityczna X2CrNi18-10 o grubości 1,70 mm. Grubość płaskownika w złączu wykonanym łukiem krytym wynosiła 6 mm. Złącza spawane do badań strukturalnych zostały wykonane na zgłady metalograficzne i wytrawione selektywnie:.. Rurę ze stali ferrytyczno-perlitycznej oraz spoinę przy rurze P265GH trawiono chemicznie w 3% nitalu, natomiast rurę o strukturze austenitycznej wraz z płaskownikiem i spoiną przy rurze X2CrNi18-10 trawiono elektrolitycznie w 30% wodnym roztworze kwasu szczawiowego przy napięciu 6V. Badania metalograficzne przeprowadzono na stereoskopowym mikroskopie świetlnym Olympus SZX 9 przy powiększeniach do 50x (SM) (rys. 2) oraz na mikroskopie świetlnym Olympus GX-71 w technice obserwacji w polu jasnym przy powiększeniach do 1000x (LM). Przykładowe zdjęcia struktury przedstawiono na rys. 3. Badania strukturalne zostały uzupełnione mikroanalizą składu chemicznego EDS wykonaną na elektronowym mikroskopie skaningowym Hitachi S3400N (rys. 4), pomiarami twardości złącza spawanego metodą Vickersa przy obciążeniu wynoszącym HV10 (rys. 5, rys. 6) oraz próbą rozciągania złączy spawanych (rys. 7).

Tabela 1. Skład chemiczny złącza spawanego rury kompozytowej i płaskownika, % mas.

Material	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
P265GH	0,192	0,274	0,696	0,007	0,010	0,076	0,050	0,018
	V	Ti	Cu	Al	Nb	N		
	0,002	0,005	0,086	0,009	0,00	0,0069		
X2CrNi18-10	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
	0,012	0,36	1,19	0,023	0,0052	18,47	10,12	0,29
	V	Ti	Cu	Al	Nb	N		
	0,050	0,009	0,35	0,003	0,01	0,052		
X6CrNi18-10	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
	0,05	0,35	1,35	0,018	0,007	18,20	10,02	0,11

Źródło: [Opracowanie własne]

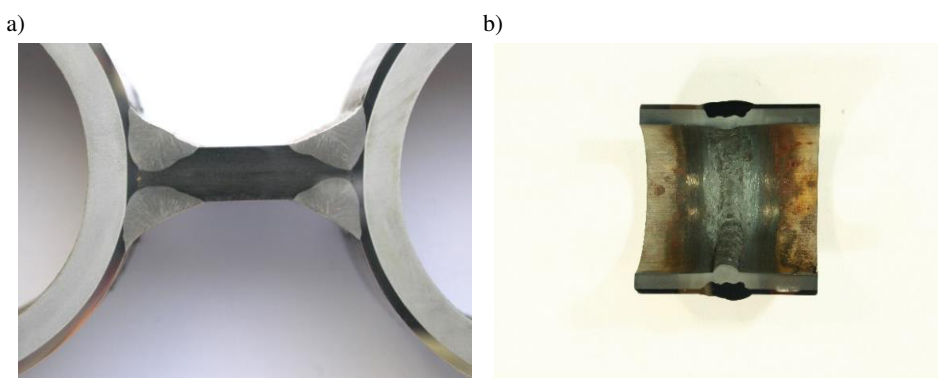
Tabela 2. Parametry spawania złącza doczołowego wykonanego metodą TIG oraz złączy ze spoiną pachwinową wykonanych metodą łuku krytego

Parametry spawania TIG				
Natężenie [A]	Napięcie [V]	Rodzaj/ biegunowość prądu	Prędkość spawania [m/min]	Energia liniowa [kJ/cm]
130	11	DC (-)	0,5	1
Parametry spawania łukiem krytym				
Natężenie [A]	Napięcie [V]	Rodzaj/ biegunowość prądu	Prędkość spawania [m/min]	Energia liniowa [kJ/cm]
360	26	DC (+)	0,8	7
300				6

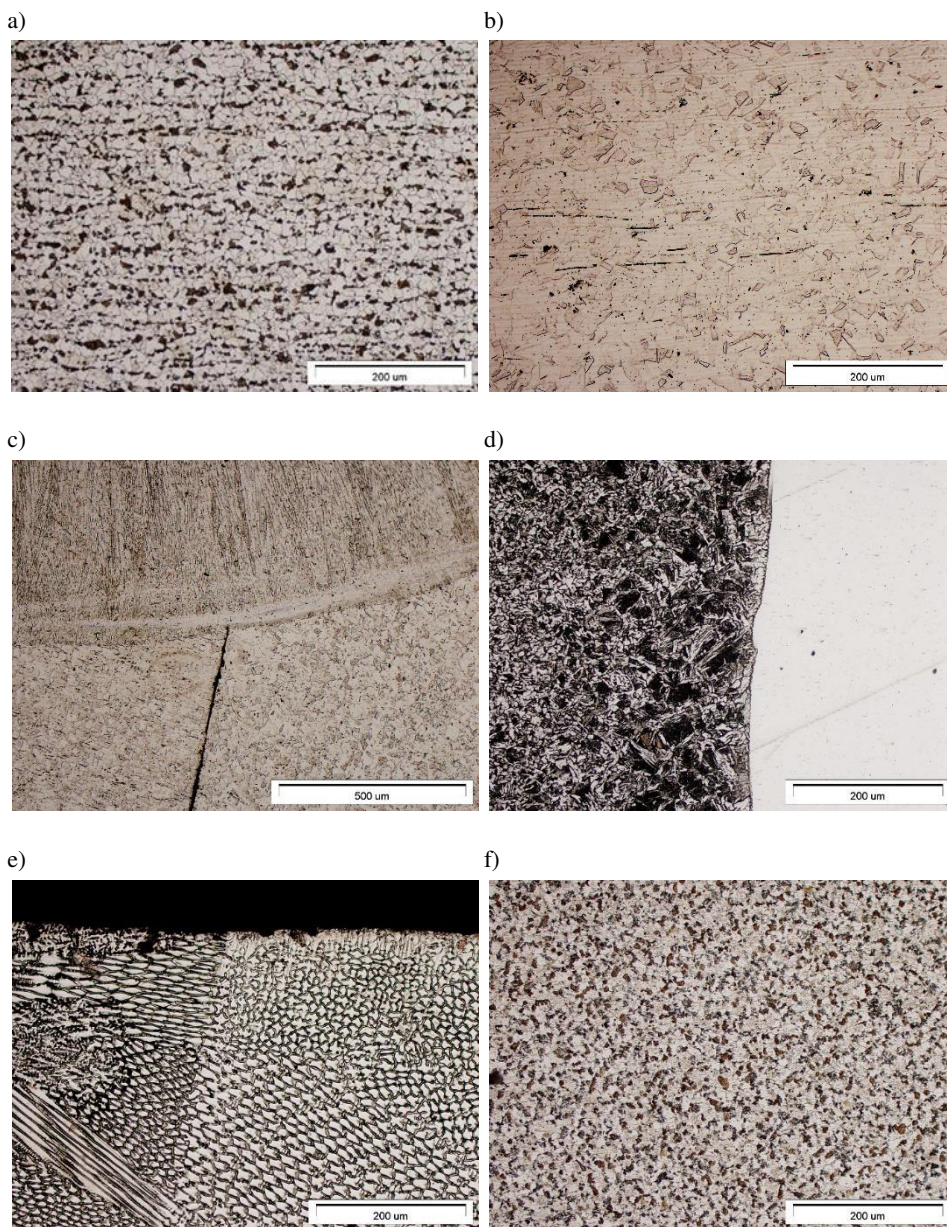
Źródło: [Opracowanie własne]

3. Wyniki badań

Na podstawie przeprowadzonych badań wizualnych VT złączy spawanych wykonanych zgodnie z normą PN-EN ISO 17637:2011 stwierdzono brak niezgodności spawalniczych (rys. 2). Lico spoiny jest wykonane prawidłowo, bez podtopień. Nie obserwowano pozostałości żużla spawalniczego (rys. 2a), a współczynnik kształtu poszczególnych spoin wynosi w przybliżeniu 1. Stwierdzono, że złącze spawane wykonane wyższą energią spawania posiada spoiny, które wtapiają się w wewnętrzną rurę o strukturze ferrytyczno-perlitycznej, co jest niezgodne z dostępną technologiczną instrukcją spawania (WPS). W złączu doczołowym spoiny były o regularnych kształtach (rys. 2b), nie zaobserwowano w nich pęknięć zarówno w spoinie jak i w SWC (strefie wpływu ciepła).



Rysunek 2. Makrostruktura złączy spawanych: a) złącze ze spoiną pachwinową wykonane energią liniową spawania 7 kJ/cm; b) złącze doczołowe [Opracowanie własne]



Rysunek 3. Mikrostruktura złączy spawanych (LM): a) Materiał rodzimy stali X2CrNi18-10; b) Materiał rodzimy stali P265GH; c) Pęknięcie w złączy spawanym wykonanym wyższą energią spawania; d) SWC w złączy spawanym ze spoiną pachwinową od strony materiału P265GH; e) Spoina austenityczna w złączy doczołowy; f) Spoina o strukturze ferrytyczno-perlitycznej [Opracowanie własne]

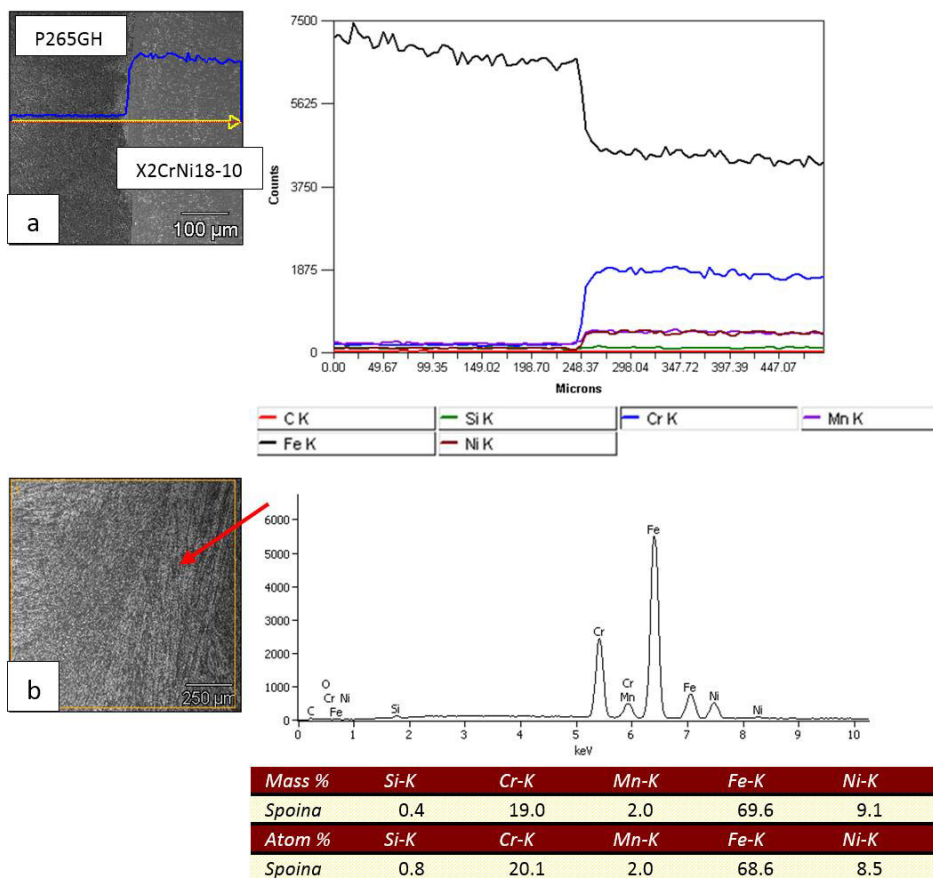
Analiza przeprowadzonych badań strukturalnych potwierdziła, że rura ze stali P265GH charakteryzuje się mikrostrukturą ferrytyczno-perlityczną (rys. 3a), natomiast rura ze stali X2CrNi18-10 posiada mikrostrukturę austenityczną z

pasmowym wydzieleniem węglików (rys. 3b). W złączu spawanym w konfiguracji rura bimetalowa – płaskownik wykonanym wyższą energią liniową równą 7 kJ/cm zaobserwowano mikropeknienie na linii łączenia płaskownika ze stali X6CrNi18-10 i materiału rury ze stali X2CrNi18-10 (rys. 3c). Może być to spowodowane powstałymi naprężeniami w trakcie procesu spawania z powodu zastosowania wysokiego natężenia prądu (360 A). Nieciągłość ta dyskwalifikuje złącze spawane do aplikacji na ściany szczelne. W strefie wpływu ciepła złącza obserwowano typowe struktury spawalnicze charakterystyczne dla przemian strukturalnych dla stali ferrytyczno-perlitycznej oraz austenitycznej podczas oddziaływania cyklu cieplnego spawania. W SWC od strony rury P256GH zaobserwowano, że struktura zmienia się od drobnoziarnistej ferrytyczno-perlitycznej do ferrytyczno-bainitycznej na granicy wtopienia (rys. 3d). Lico spoiny złącza doczołowego wykonane drutem spawalniczym OK Tigrod 309LSi charakteryzuje się strukturą austenityczną o budowie dendrytycznej (rys. 3e), co spełnia założone wymagania dotyczące procesu spawania. Grań spoiny wykonana drutem spawalniczym OK Tigrod 13.09, jest zbliżona do materiału rodzimego rury P265GH pod względem strukturalnym, gdyż w obu przypadkach występuje struktura ferrytyczno-perlityczna (rys. 4f), jednakże w materiale spoiny od strony rury P265GH obserwuje się strukturę drobnoziarnistą w porównaniu do materiału rodzimego P265GH.

Wykonana analiza liniowa w złączu spawanym ze spoiną pachwinową (rys. 4a) wykazała prawidłowe przejście pomiędzy dwoma materiałami od strony złącza spawanego. Zaobserwowano wyraźny spadek zawartości żelaza, wynoszący ok. 43 % na granicy przejścia ze stali P265GH do X2CrNi18-10. Jednocześnie nastąpił wzrost zawartości chromu, manganu i niklu, które są charakterystyczne dla stali austenitycznej X2CrNi18-10 i zapewniają jej wysoką żaroodporność i żarowytrzymałość. Wykonana mikroanaliza składu chemicznego spoiny w złączu spawanym w konfiguracji rura bimetalowa – płaskownik (rys. 4b) wykazała, że spoina charakteryzuje się wysoką zawartością chromu, manganu oraz niklu, co świadczy o zbliżonym składzie chemicznym do materiału rury X2CrNi18-10.

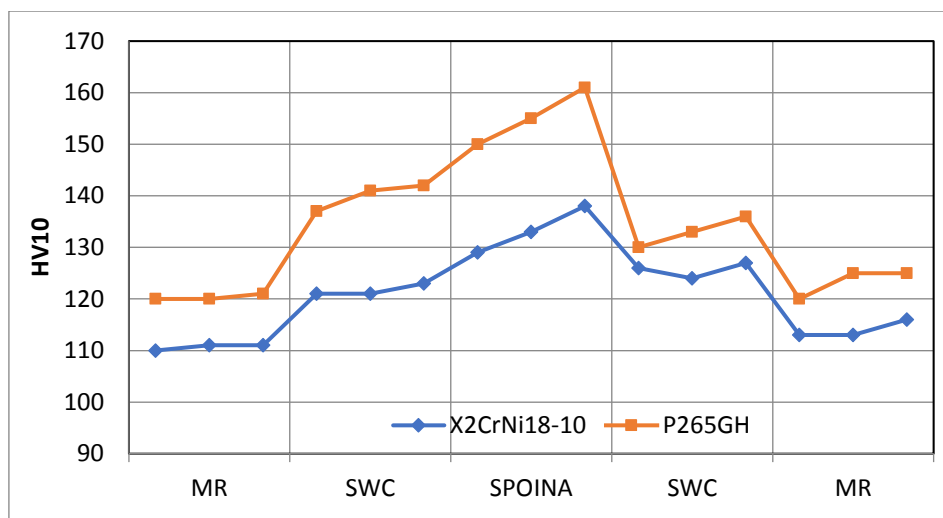
Wykonane pomiary twardości zgodnie z normą PN-EN ISO 9015-1 wskazują, że w złączu doczołowym wykonanym metodą TIG najtwardszym obszarem jest spoina (rys. 5), która wynosi średnio 155 HV10 od strony rury P265GH i 133 HV10 od strony rury X2CrNi18-10. Twardość SWC od strony rury P265GH wynosi średnio 136, HV10, natomiast od strony rury o strukturze austenitycznej 124 HV10. Materiał rodzimy rury ze stali P265GH wynosi 122 HV10, natomiast dla stali austenitycznej równa się 112 HV10. Wykonane pomiary twardości prowadzono w obszarze stali austenitycznej, aby określić różnice twardości pomiędzy trzema punktami pomiarowymi, by różnica była mniejsza niż 100 HV. Na rys. 6 przedstawiono rozkład twardości w złączu spawanym wykonanym mniejszą energią liniową (6 kJ/cm) oraz w złączu spawanym wykonanym przy energii liniowej wynoszącej 7 kJ/cm. Analiza wyników twardości wskazuje, że najwyższą twardością charakteryzuje się spoina (ok. 173 HV10), następnie SWC

rury ze stali P265GH, która wynosi dla złącza spawanego wykonanego przy 7 kJ/cm 167 HV10, a dla złącza spawanego wykonanego przy energii liniowej równej 6 kJ/cm twardość wynosi 164 HV10. Pomiędzy dwoma złączami spawanymi zaobserwowano minimalną różnicę twardości w SWC od strony płaskownika, która dla złącza wykonanego niższą energią spawania wynosi 141 HV10, a dla złącza spawanego wykonanego przy 7 kJ/cm stanowi 141 HV10. Nie zaobserwowano wpływu energii liniowej na rozkład twardości w złączach spawanych.

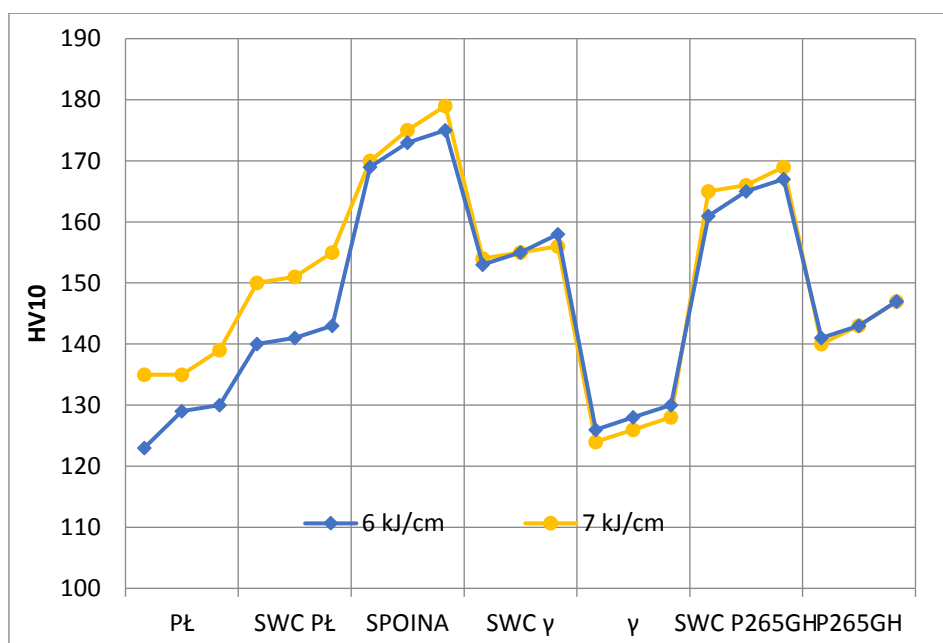


Rysunek 4. Wyniki mikroanalizy składu chemicznego: a) Liniowa mikroanaliza przy przejściu między stałą ferrytyczno-perlityczną a austenityczną; b) Mikroanaliza składu chemicznego EDS w złączu spawanym wykonanym łukiem krytym [Opracowanie własne]

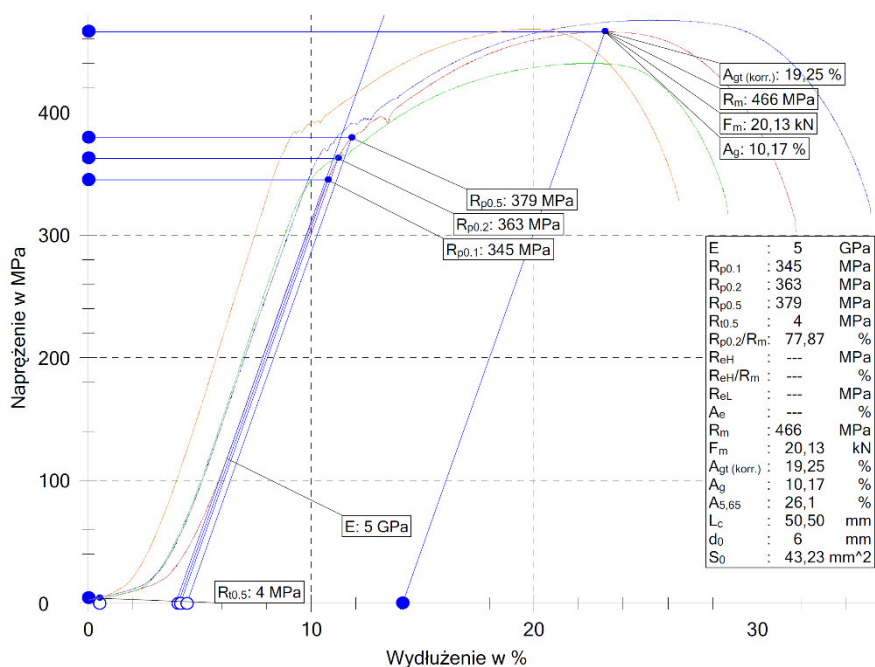
W kwalifikowaniu technologii spawalniczej niezbędne jest poddanie złączy spawanych próbie rozciągania wg normy PN-EN ISO 6892-1:2016-09. Wyniki próby rozciągania potwierdzają wysoką wytrzymałość złączy spawanych, ponieważ zerwanie nastąpiło poza obszarem spoiny przy sile 451 MPa. Otrzymane wyniki potwierdzają zgodność właściwości wytrzymałościowych z certyfikatu materiałowego rury bimetalowej.



Rysunek 5. Rozkład twardości w złączu spawanym doczołowo metodą TIG, gdzie MR – Materiał rodzimy, SWC – Strefa wpływu ciepła [Opracowanie własne]



Rysunek 6. Rozkład twardości w złączach spawanych w konfiguracji rura bimetalowa X2CrNi18-10/P265GH – płaskownik X6CrNi18-10 wykonanych łukiem krytym, gdzie: PŁ – materiał rodzimy płaskownika X6CrNi18-10, SWC PŁ – Strefa wpływu ciepła płaskownika, SWC γ – Strefa wpływu ciepła od rury ze stali X2CrNi18-10, γ – Materiał rodzimy rury ze stali X2CrNi18-10, SWC P265GH – Strefa wpływu ciepła rury ze stali P265GH, P265GH – Materiał rodzimy rury ze stali P265GH [Opracowanie własne]



Rysunek 7. Wykres ze statycznej próby rozciągania dla złącza spawanego z energią liniową 6 kJ/cm [Opracowanie własne]

4. Wnioski

Na podstawie analizy przeprowadzonych badań złączy spawanych z rury bimetalowej X2CrNi18-10/P265GH i płaskownika X6CrNi18-10 stwierdzono, że złącza spawane posiadają poprawną budowę geometryczną, nie zaobserwowano pozostałości żużla. Każda ze spoin jest wykonana równomiernie o współczynniku kształtu zbliżonym do jedności.

Wykonane badania mikrostruktury potwierdziły występowanie struktury ferrytyczno-perlitycznej w stali P265GH i struktury austenitycznej w stali X2CrNi18-10. W strefie wpływu ciepła obserwowano struktury charakterystyczne dla oddziaływania cyklu spawalniczego. Zaobserwowano, że od strony rury P265GH w SWC występuje drobnoziarnista struktura ferrytyczno-perlityczna, która na granicy wtopienia przechodzi w strukturę ferrytyczno-bainityczną. Występowanie bainitu jest spowodowane prawidłową szybkością chłodzenia złącza po spawaniu. W złączu spawanym wykonanym wyższą energią liniową (7 kJ/cm) zidentyfikowano pęknięcie w obszarze łączenia płaskownika z materiałem rury o strukturze austenitycznej, co jednoznacznie dyskwalifikuje złącze spawane do praktycznego zastosowania.

Wykonana liniowa analiza składu chemicznego potwierdziła prawidłowe przejście pomiędzy zróżnicowanymi pod względem składu chemicznego materiałami. Spoina charakteryzuje się podwyższoną zawartością pierwiastków

takich jak: chrom, nikiel i mangan, które wpływają korzystnie podwyższając odporność korozyjną oraz właściwości mechaniczne w podwyższonej temperaturze.

Analiza wykonanych pomiarów twardości nie wykazała znacznych różnic między złączami spawanymi wykonanymi zróżnicowaną energią liniową. Najwyższą twardością charakteryzowała się spoina (173 HV10), a następnie SWC rury P265GH (167 HV10). Najniższą twardość zidentyfikowano w materiale rodzimym rury ze stali austenitycznej X2CrNi18-10 (126 HV10).

Przeprowadzona próba rozciągania potwierdziła wysoką wytrzymałość złącza spawanego, ponieważ zerwanie miało miejsce poza obszarem spoiny.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że technologia spawania dla rury bimetalowej ze spoiną pachwinową powinna być realizowana przy energii linowej równej 6 kJ/cm, a uzyskane wyniki mogą być podstawą do kwalifikowania technologii spawania wg normy PN EN ISO 15614-1:2008.

Na podstawie wykonanych badań wizualnych złącza spawanego doczołowo nie stwierdzono niezgodności spawalniczych. Złącze spawane ma prawidłową budowę geometryczną, a w obrębie spoiny dochodzi do pełnego przetopu, co spełnia wymagania dla poziomu jakości B wg normy PN-EN ISO 5817.

Przeprowadzone badania metalograficzne i analiza twardości doczołowego złącza spawanego rury bimetalowej X2CrNi18-10/P265GH wykazują, że dobrana technologia spawania metodą TIG jest prawidłowa i wymaga zastosowania dwóch zróżnicowanych materiałów dodatkowych: OK Tigrod 309LSi oraz OK Tigrod 13.09. Spoina została wykonana tak, aby od strony lica znajdowała się struktura austenityczna o budowie dendrytycznej, natomiast od strony grani struktura ferrytyczno-perlityczna. Powyższy fakt może wpływać ograniczająco na wykorzystanie materiału w przemyśle z racji złożonego procesu spawania, na który składają się wysokie umiejętności spawacza, znaczne koszty procesu oraz czasochłonność.

Uzyskane wyniki badań doczołowego złącza spawanego rury X2CrNi18-10/P265GH mogą być podstawą do kwalifikowania technologii spawalniczej wg normy PN-EN ISO 15614-1:2008 oraz do projektowania złączy ze stali X2CrNi18-10 i P265GH.

Literatura

1. Hernas A., Wala T., Staszewski M.: Charakterystyka i dobór stali na przegrzewacze o nadkrytycznych parametrach pary, Inżynieria Materiałowa, nr 3 (169), s. 143-151, 2009.
2. Hernas A., Pasternak J., Fudali S., Witkowski J.: Właściwości technologiczne nowych materiałów przeznaczonych do budowy kotłów na parametry nadkrytyczne, Praca zbiorowa pod red. A. Hernasa: Procesy niszczenia oraz powłoki ochronne stosowane w energetyce, s.255-274, 2015.
3. Hernas A.: Żarowytrzymałość stali i stopów, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1999.

4. Adamiec J.: Własności korozyjne napawanych warstw na elementach kotłów do spalania biomasy i odpadów komunalnych, Praca zbiorowa pod red. A. Hernasa: Procesy niszczenia oraz powłoki ochronne stosowane w energetyce, s.201-218, 2015.
5. Sandvik 3R12/4L7: Composite tubes for recovery boilers and other boiler applications, Sandvik Materials Technology, 2012.
6. Adamski J., Balcerzyk A., Lalik S.: Badania przemysłowe gazoszczelnych ścian rurowych i węzownic ze stali nowej generacji, Energetyka, nr 10, s.645-647, 2015.
7. Hernas A., Dobrzański J., Pasternak J., Fudali S.: Charakterystyki nowej generacji materiałów dla energetyki, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2015.
8. Konieczna N., Lalik S.: Badanie złączy spawanych innowacyjnej rury kompozytowej dla energetyki, Przegląd Spawalnictwa, nr 7 (vol. 88), s. 5-9, 2016.
9. Kazanecki J.: Wytwarzanie rur bez szwu, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo – Dydaktyczne, 2003.

Ocena złączy spawanych innowacyjnej rury bimetalowej X2CrNi18-10/P265GH przeznaczonej dla przemysłu energetycznego

Słowa kluczowe: Rura bimetalowa, X2CrNi18-10/P265GH, Materiały Innowacyjne, Materiały dla Energetyki, Złącza spawane

Streszczenie: Restrykcyjna polityka Unii Europejskiej w zakresie minimalizacji zanieczyszczeń do atmosfery powoduje, że przemysł energetyczny dąży do uzyskania sprawności bliskiej 50% przy obniżeniu emisji zanieczyszczeń. Powoduje to rozwój w zakresie stosowanych materiałów nowej generacji, do których zalicza się rurę bimetalową X2CrNi18-10/P265GH. Materiał ten może być zastosowany m.in. na ściany szczelne, na elementy w kotle odzysknicowym, a także w chłodnicach gazu syntezowego. W artykule przedstawiono wyniki badań w zakresie kwalifikacji technologii spawania rury bimetalowej w postaci złączy doczołowych oraz ze spoiną pachwinową. Celem prowadzonych badań była ocena jakości złączy spawanych z rury bimetalowej X2CrNi18-10/P265GH.

The evaluation of welded joints of X2CrNi18-10/P265GH innovative bimetallic pipe for power industry

Keywords: Bimetallic pipe, X2CrNi18-10/P265GH, Innovative Materials, Energy Materials, Welded joints

Abstract: The European Union's restrictive policy on minimizing atmospheric pollution means that the energy industry is aiming to achieve near 50% efficiency while reducing pollutant emissions. This results in the development of new generation materials used, including the X2CrNi18-10 / P265GH bimetallic tube. This material can be used for the sealed walls, to the elements in the recovery boiler, and also to the synthesis gas coolers. The paper presents results of research on the qualification of bimetallic welding technology in the form of butt joints and fillet weld. The purpose of the research was to evaluate the quality of welded joints from bimetallic pipe X2CrNi18-10/P265GH.

Magdalena Kurek¹, Hanna Barchańska², Marian Turek³

Zastosowanie polimerów z nadrukiem molekularnym jako sorbentów do wydzielania wybranych pestycydów z materiału roślinnego

1. Wprowadzenie

Pestycydy stanowią potencjalne zagrożenie dla ludzi, ze względu na właściwości toksyczne, zdolność do bioakumulacji oraz nieselektywny mechanizm działania. Szczególne obawy dotyczą spożycia pozostałości pestycydów w uprawach roślinnych. W związku z tym, aby zapewnić bezpieczeństwo konsumentom i chronić ich zdrowie, należy monitorować skażenie produktów spożywczych tymi związkami. Dlatego też oznaczanie pozostałości pestycydów w tkankach roślinnych, zwłaszcza w tkankach roślin jadalnych, jest bardzo istotnym, lecz wymagającym zadaniem. Niskie stężenie tych związków oraz obecność skomplikowanej matrycy mogą utrudniać przeprowadzenie oznaczeń końcowych. Najważniejszym krokiem w procedurze analitycznej jest etap przygotowania próbki, który ma decydujący wpływ na wyniki analizy jakościowej i ilościowej. Celem technik ekstrakcyjnych, które są elementem tego etapu, jest: i) zminimalizowanie efektów matrycowych, ii) wyeliminowanie wpływu zróżnicowania składu próbki (zapewnienie powtarzalności metody), iii) zwiększenie wykrywalności (zateżenie analitu, usunięcie substancji interferujących), iv) oczyszczenie próbki. Techniki ekstrakcyjne, stosowane w analizie żywności, najczęściej wykorzystują sorbenty jako materiały do selektywnego wydzielania analitów. W technikach tych, jako złożo stosuje się:

- tlenki nieorganiczne (np. żel krzemionkowy, tlenek glinu),
- żel krzemionkowy modyfikowany grupami polarnymi (np. cyjanopropylową, aminopropylową) lub niepolarnymi (np. oktylową, oktadecylową),
- sorbenty węglowe (np. grafit, nanorurki węglowe),
- sorbenty polimerowe (np. Oasis HLB),
- wypełnienia typu wymienniczy jonowych (aminopropylowe, NH₂; etylenodiamino-n-propylowe, PSA).

¹ Magdalena.Beata.Kurek@polsl.pl, Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej

i Elektrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska

² Hanna.Barchanska@polsl.pl, Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska

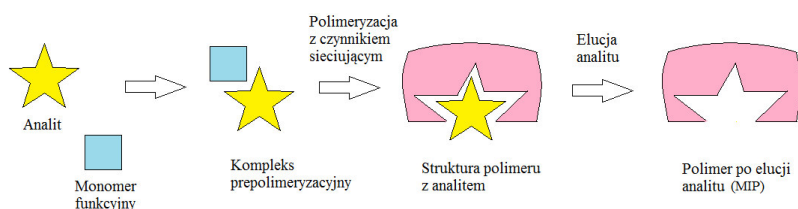
³ Marian.Turek@polsl.pl, Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska

Sorbenty te określane są mianem sorbentów o niskiej specyficzności, bowiem wykazują selektywność w odniesieniu do grupy związków o podobnych właściwościach fizykochemicznych. W związku z tym istnieje ryzyko kоекstrakcji związków interferujących z analitami, mogące prowadzić do zafałszowania wyników oznaczeń końcowych. Dlatego też ważne jest poszukiwanie nowych materiałów, które umożliwiłyby selektywne i ilościowe wydzielenie jednego, konkretnego analitu. Jako sorbenty o wysokiej specyficzności mogą być stosowane polimery z nadrukiem molekularnym (ang. *Molecularly Imprinted Polymers*, MIPs).

W niniejszej pracy dokonano przeglądu literatury dotyczącej zastosowania MIPs jako sorbentów do wydzielania wybranych grup pestycydów: neonikotynoidów i pyretroidów (insektycydy), sulfonopochodnych mocznika (herbicydy) oraz fenyloamidowych fungicydów z materiału roślinnego. Pestycydy należące do tych grup stanowią program ochrony uprawy warzyw, rekomendowany przez Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi.

2. Polimery z nadrukiem molekularnym

Otrzymywanie MIPs składa się z kilku etapów (Rysunek 1).



Rysunek 1. Synteza MIPs [Opracowanie własne]

Pierwszym i najważniejszym etapem, jest wybór monomeru funkcyjnego, który będzie tworzył z analitem (wzorcem) stabilny kompleks. Monomer funkcyjny może oddziaływać z analitem przez wiązanie kowalencyjne lub niekowalencyjne (np. oddziaływania jonowe, hydrofobowe, wiązania wodorowe). Wyróżnia się dwie techniki wdrukowania molekularnego: kowalencyjną oraz niekowalencyjną. Technika wdrukowania kowalencyjnego wymaga zerwania utworzonego wiązania na etapie elucji analitu, co może wpłynąć na aktywność miejsc wiążących, podczas gdy w technice wdrukowania niekowalencyjnego nie jest to konieczne. Wybór monomeru funkcyjnego jest również ważny ze względu na fakt, iż wpływa on na tworzenie się wysoko specyficznych miejsc, komplementarnych pod względem kształtu, wielkości oraz położenia grup funkcyjnych w odniesieniu do wzorca, co ma wpływ na późniejsze rozpoznanie molekularne przez MIPs [1, 2].

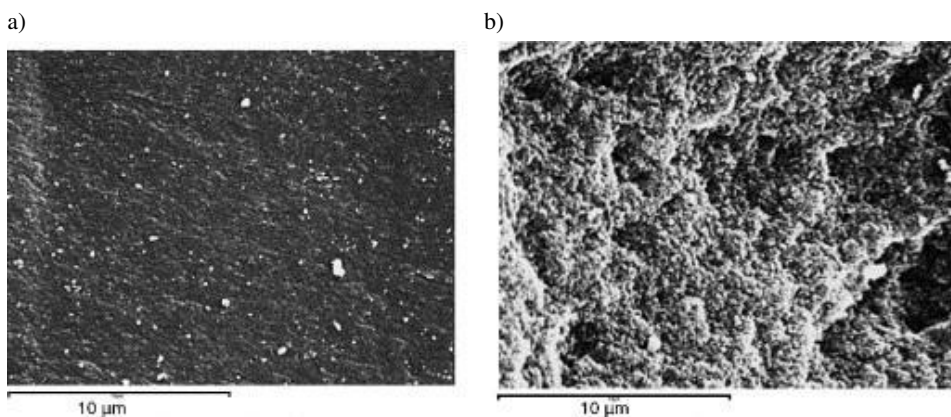
Monomerami funkcyjnymi, stosowanymi głównie w technice wdrukowania molekularnego są zazwyczaj kwasy karboksylowe (kwas akrylowy AA, kwas metakrylowy MAA) oraz zasady heteroatomowe (2-winylopirydyna 2-VP,

4-winylopirydyna 4-VP). Istotny jest również wybór czynnika sieciującego, który wpływa przede wszystkim na morfologię MIPs, stabilizację miejsc wiążących analit oraz mechaniczną stabilność materiału. Do najczęściej stosowanych czynników sieciujących należą: EGDMA (dimetakrylan glikolu etylenowego), DVB (diwinylobenzen) oraz TRIM (trimetakrylan trimetylopropanu) [3].

Kolejnym parametrem, który wpływa na morfologię MIPs, a tym samym na efektywność rozpoznania molekularnego przez MIPs, jest rodzaj polimeryzacji. W celu otrzymania MIPs można stosować różne jej metody: polimeryzację w masie, strąceniową, suspensyjną lub emulsyjną. Najczęściej stosowana jest polimeryzacja w masie, która wymaga zmielenia otrzymanej bryły polimeru. Może to skutkować otrzymaniem nieregularnego kształtu ziaren polimeru oraz zniszczeniem miejsc wiążących specyficznych dla analitu, utworzonych w trakcie polimeryzacji. W celu otrzymania regularnego kształtu ziaren MIPs powinno stosować się polimeryzację strąceniową [3].

Po wyborze substratów do syntezy MIPs, monomer funkcyjny i analit rozpuszcza się w porożeniu z czynnikiem sieciującym oraz inicjatorem polimeryzacji. W wyniku tego otrzymuje się przestrzenną strukturę polimeru z wbudowanym wzorcem. Ostatnim etapem jest elucja analitu, która pozwala na otrzymanie polimeru z nadrukiem molekularnym, posiadającym w swojej matrycy miejsca wiążące, komplementarne do analitu (Rysunek 1). Materiał ten może zostać ponownie wykorzystany do ekstrakcji jednego, konkretnego związku [1].

Na Rysunku 2 przedstawiono obrazy polimerów bez nadruku molekularnego (ang. *Non Imprinted Polymers*, NIPs) oraz MIPs uzyskane przy użyciu SEM (ang. *Scanning Electron Microscope*, skaningowy mikroskop elektronowy).



Rysunek 2. Mikrografie SEM: a) polimer bez nadruku molekularnego, b) polimer z nadrukiem molekularnym [4]

Na przedstawionych mikrografiach można zaobserwować znaczne różnice w morfologii polimerów. NIP ma jednorodną i gładką powierzchnię, natomiast MIP charakteryzuje się nieregularną i szorstką morfologią, a na powierzchni

można zaobserwować liczne zagłębienia. Nieregularna morfologia wynika z utworzenia miejsc specyficznych dla analitu [4].

Polimery z nadrukiem molekularnym znalazły szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach nauki. Jednakże ze względu na wysokie powinowactwo do jednego, konkretnego związku, największą uwagę poświęca się im w chemii analitycznej. MIPs mogą być stosowane jako sorbenty w technikach ekstrakcyjnych lub wypełnienia kolumn chromatograficznych, a także mogą być syntezowane na czujnikach chemicznych lub membranach jako nośnikach [5, 6, 7]. Według Sanagi [8] materiały te są alternatywą dla immunosorbentów, stanowiących grupę wysoko specyficznych sorbentów.

3. Zastosowanie MIPs do wydzielania wybranych grup pestycydów z materiału roślinnego

3.1. Neonikotynoidy

Jednym z ważniejszych czynników w chemii analitycznej, który wpływa na wyniki oznaczeń końcowych, jest selektywność procedury analitycznej. Dlatego też zespół Chena [9] zastosował MIPs jako czynnik dyspergujący w technice MSPD (ang. *Matrix Solid Phase Dispersion*, ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika z próbki zmieszanej z wypełniaczem). Testowali oni takie parametry, jak: proporcja próbka: sorbent, czas dyspersji, czas przemycia oraz elucji rozpuszczalnikiem. Najwyższy odzysk otrzymali dla proporcji próbka: sorbent 1:2, dyspersji trwającej 8 min, metanolu jako rozpuszczalnika zastosowanego zarówno do przemycia, jak i elucji analitów. Ponadto, Chen i jego współpracownicy porównywali selektywność sorbentów MIPs z sorbentem niespecyficznym C18. Badania wykazały, że wyższą selektywnością w porównaniu do złoża C18 charakteryzują się sorbenty MIPs.

Sorbenty MIPs zostały również zastosowane w ekstrakcji SPE (ang. *Solid Phase Extraction*, ekstrakcja do fazy stałej) [10]. Testowano dwa warianty syntezy MIPs: polimeryzację z zastosowaniem MAA jako monomeru funkcyjnego oraz kopolimeryzację MAA oraz styrenu, a także warunki przemycania i elucji analitów. Największą adsorpcję analitów zaobserwowano dla MIPs, które otrzymano w wyniku kopolimeryzacji MAA oraz styrenu, przemycia mieszaniną woda/metanol 20:80 (v/v) oraz elucji metanolem z dodatkiem kwasu octowego. Podobnie jak Chen, Yang badał selektywność sorbentów MIPs w porównaniu z sorbentem C18. Adsorpcja klotianidyny na powierzchni MIPs była wyższa w porównaniu do C18, co może wynikać z tworzenia się wiązania wodorowego między jej cząsteczką i MAA. Wyniki badań przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Procedury wydzielania pestycydów z materiału roślinnego z zastosowaniem sorbentów MIPS

Pestycydy	Próbka	Technika ekstrakcyjna	Warunki polimeryzacji	Analiza końcowa
Neonikotynoidy				
Imidakloprid	Ryż	MSPD	Porogen: ACN Monomer funkcyjny: MAA Czynnik sieciujący: EGDMA Inicjator: AIBN	LC-MS/MS
Klotianidyna	Pomidor, kapusta, grejpfrut	SPE	Porogen: ACN Monomery funkcyjne: MAA i styren Czynnik sieciujący: EGDMA Inicjator: AIBN	HPLC/UV
Pyretroidy				
B-cyflutryna, cyhalotryna, cyfenotryna, permetryna	Jabłko, gruszka, pomarańcza, grejpfrut, brzoskwnia	Homogenizacja z sorbentem	Porogen: DMSO Monomery funkcyjne: MAA i styren Czynnik sieciujący: EGDMA Inicjator: AIBN	HPLC-UV
Lambda-cyhalotryna	Miód	Homogenizacja z sorbentem	Porogen: ACN Monomer funkcyjny: AM Czynnik sieciujący: DVB Inicjator: AIBN	FL spectrometer
Deltametryna	Marchewka, truskawka	Homogenizacja z sorbentem	Porogen: - Monomer funkcyjny: AM Czynnik sieciujący: EGDMA Inicjator: AIBN	Spectrofluorimeter

Tabela 1. cd.

Pestycydy	Próbka	Technika ekstrakcyjna	Warunki polimeryzacji	Analiza końcowa
Sulfonopochodne mocznika				
Chlorosulfuron, monosulfuron, tifensulfuron metylowy	Kukurydza	SPE	Porogen: ACN Monomer funkcyjny: DEAMA Czynnik sieciujący: TRIM Inicjator: AIBN	LC-MS/MS
Bensulfuron metylowy	Soja	SBSE	Porogen: ACN Monomer funkcyjny: MAA Czynnik sieciujący: EGDMA Inicjator: AIBN	HPLC-UV
Pyrazosulfuron etylowy, nikosulfuron, metsulfuron metylowy, bensulfuron metylowy	Ryż	SPE	Porogen: DCM Monomer funkcyjny: MAA Czynnik sieciujący: TRIM Inicjator: AIBN	HPLC-UV
Fungicydy				
Pyrimethanil	Wino	SPE	Porogen: ACN Monomer funkcyjny: MAA Czynnik sieciujący: EGDMA Inicjator: AIBN	HPLC-UV

Źródło: [Opracowanie własne na podstawie [8-16, 18]]

3.2. Pyretroidy

Właściwości fluorescencyjne materiałów otrzymanych przez Ge i Gao oraz ich współpracowników [12, 13] zostały wykorzystane do oznaczania pyretroidów w żywności.

Inny zespół [13] opracował technologię wykorzystującą materiał FMIPs (ang. *Fluorescent Molecularly Imprinted Polymers*, fluorescencyjne polimery

z nadrukiem molekularnym), który charakteryzuje się wysoką selektywnością i czułością, podobnie jak technika wdrukowania molekularnego. Technologia ta oparta jest na rozpoznaniu konkretnej cząsteczki (która była wbudowana w strukturę polimeru), podobnie jak w przypadku zastosowania sorbentów MIPs. W rezultacie odpowiedź jest rozpoznawana jako zmiana, bądź wygaszenie fluorescencji. Na początku przygotowali oni magnetyczne cząsteczki Fe_3O_4 oraz mieszały je z TEOS (tetraetoksylanem) w celu pokrycia ich powierzchni. Następnie modyfikowali $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ przy użyciu MPS (3-(metakryloxy)propylotrimetoksylanu), co pozwoliło na polimeryzację. Gao i jego współpracownicy testowali również warunki polimeryzacji poprzez dobór ilości DVB jako czynnika sieciującego, gdyż wpływa on na dyspersję otrzymanego materiału $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -MPS/MIPs. Po przeprowadzeniu eksperymentów sorpcyjnych, stosując jako analit lambda-cyhalotrynę zaobserwowano, że wraz ze zwiększeniem stężenia pyretroidu, intensywność fluorescencji była mniejsza dla $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -MPS/MIPs w porównaniu do $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -MPS/NIPs. Ponadto, zastosowanie $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ -MPS/MIPs do próbek rzeczywistych pozwoliło na wydzielenie pyretroidu z wysokim odzyskiem. Wyniki badań przedstawiono w Tabeli 1.

3.3. Sulfonopochodne mocznika

MIPs, zsyntezowane w celu wydzielania herbicydów z żywności, były stosowane jako sorbenty w dwóch technikach ekstrakcyjnych: SPE [14, 15] oraz SBSE (ang. *Stir Bar Sorptive Extraction*, ekstrakcja z zastosowaniem wirującego elementu sorpcyjnego) [16]. Analizę końcową przeprowadzono z zastosowaniem technik chromatograficznych z detektorami: mas (MS) oraz spektrofotometrycznym UV. Zhu i współpracownicy [17] opracowali warunki syntezy MIP jako sorbentu do wydzielania metsulfuronu metylu. Ze względu na fakt, iż oddziaływania między cząsteczką i monomerem funkcyjnym, rodzaj czynnika sieciującego oraz porogenu są ważnymi czynnikami wpływającymi na efektywność techniki wdrukowania molekularnego, testowali oni różne monomery funkcyjne: MAA, TFMAA (kwas trifluorometakrylowy), MMA (metakrylan metylu) i AA, a także czynniki sieciujące: EGDMA oraz DVB. Otrzymane wyniki pokazały, że MMA i AA nie wiązały metsulfuronu metylu, w porównaniu do MAA i TFMAA.

Zespół She [14] przygotował MIPs jako sorbent do wydzielania chlorsulfuronu z kukurydzy dwiema metodami: polimeryzacją w masie oraz strąceniową. Wyniki pokazały, że materiały otrzymane w wyniku polimeryzacji strąceniowej charakteryzują się większą ilością miejsc wiążących. Ponadto porównywano wydajność ekstrakcji SPE z zastosowaniem trzech różnych sorbentów: MIPs, NIPs oraz C18. Najwyższy odzysk chlorsulfuronu otrzymano dla sorbentu MIP, natomiast najniższy dla NIP. Ponadto zaobserwowano, że komercyjnie dostępny sorbent C18 nie był wystarczający do usunięcia interferentów. Wyniki badań przedstawiono w Tabeli 1.

3.4. Fungicydy

Baggiani i współpracownicy [18] otrzymali polimer techniką wdrukowania molekularnego i zastosowali go jako sorbent w technice SPE, do wydzielania pyrimetanilu z wina. Materiał ten został scharakteryzowany przez tego samego autora dwa lata wcześniej [19]. Zespół badawczy Baggianiego w podobnym składzie porównał efektywność MIPs z odwzorowaną cząsteczką pyrimetanilu jako fazy stacjonarnej, otrzymanego na polistyrenowym nośniku metodą polimeryzacji strąceniowej oraz bez nośnika metodą polimeryzacji w masie. Na podstawie danych dotyczących mechanizmu wdrukowania (m.in. efekt wdrukowania, efektywność kolumny, heterogeniczność miejsc wiązania) oraz parametrów kinetycznych i termodynamicznych związanych z chromatograficznymi właściwościami kolumny, wykazano, że rodzaj polimeryzacji ma wpływ na morfologię polimeru. Dodatkowo stwierdzono, że dzięki otrzymywaniu MIPs na nośniku zwiększa się dostępność miejsc wiążących. W wyniku badań przeprowadzonych przez wspomniany zespół udowodniono, że możliwe jest przygotowanie tanich polipropylenowych ziaren metodą polimeryzacji strąceniowej. Materiał ten może stanowić dogodną alternatywę dla drogich wypełnień kolumn chromatograficznych, opartych na żelu krzemionkowym jako nośniku. Ponadto, ten sam zespół zastosował opracowany materiał do wydzielania pyrimetanilu z wina [19].

W porównaniu do poprzednich autorów, opisujących procedury wydzielania neonikotynoidów, pyretroidów i sulfonopochodnych mocznika z zastosowaniem MIPs, zespół Baggianiego [18] optymalizował procedurę MISPE (ang. *Molecularly Imprinted Solid Phase Extraction*, ekstrakcja do fazy stałej z wykorzystaniem sorbentów z nadrukiem molekularnym) poprzez porównanie dwóch mechanizmów: selektywnej adsorpcji oraz desorpcji. Pierwszy z nich oparty jest na selektywnym zatrzymaniu analitu w miejscach wiążących sorbentu (otrzymanych w wyniku wdrukowania analitu w matrycę polimeru) przez oddziaływania niekowalencyjne, a następnie elucji analitu odpowiednio dobranym rozpuszczalnikiem. Natomiast drugi mechanizm polega na zatrzymaniu analitu oraz substancji interferujących przez hydrofobową matrycę polimeru, elucji interferentów, a następnie wyborze rozpuszczalnika, który zapewni najwyższą efektywność elucji analitu. Przeprowadzone badania pokazały, że najbardziej efektywnym mechanizmem w wydzielaniu pyrimetanilu z wina jest mechanizm oparty na selektywnej desorpcji. Wyniki przedstawiono w Tabeli 1.

4. Podsumowanie

W niniejszej pracy przedstawiono charakterystykę polimerów z nadrukiem molekularnym, a także ich zastosowanie do wydzielania wybranych grup pestycydów z materiału roślinnego. Jak wynika z dokonanego przeglądu literatury, MIPs jako sorbenty były najczęściej stosowane w technikach ekstrakcyjnych: SPE (70 %), MSPD (15 %) oraz SBSE (15 %) w latach 2002-2014.

Liczba publikacji poświęconych zastosowaniu MIPs do wydzielania pestycydów w żywności jest wciąż mała, mimo dużego zainteresowania tymi materiałami. Może to wynikać z faktu, iż opracowanie warunków syntezy materiałów MIPs jest bardzo trudne.

Literatura

1. Vasapollo G., Sole R.S., Mergola L., Lazoi M.R., Scardino L., Scorrano S., Mele G.: *Molecularly Imprinted Polymers: Present and Future Prospective*, International Journal of Molecular Sciences, 2011.
2. Hu Y., Pan J., Zhang K., Lian H., Li G.: *Novel applications of molecularly imprinted polymers in sample preparation*, Trends in Analytical Chemistry, 2013.
3. Gama M. R., Bottoli C.B.G.: *Molecularly imprinted polymers for bioanalytical sample preparation*, Journal of Chromatography B, 2017.
4. Gonzalez G.P., Hernando P.F., Alegria D.: *A morphological study of molecularly imprinted polymers using the scanning electron microscope*, Analytica Chimica Acta, 2006.
5. Schirhagl R.: *Bioapplication of Molecularly Imprinted Polymers*, Analytical Chemistry, 2013.
6. Whitcombe M.J., Kirsch N., Nicholls J.A.: *Molecular imprinting science and technology: a survey of the literature for the years 2004-2011*, Journal of Molecular Recognition, 2014.
7. Ansari S., Karimi M.: *Novel developments and trends of analytical methods for drug analysis in biological and environmental samples by molecularly imprinted polymers*, Trends in Analytical Chemistry, 2017.
8. Sanagi M.M., Salleh S., Ibrahim W.A.W., Naim A.A., Hermawan D., Miskam M., Hussain J., Aboul-Enein H.Y.: *Molecularly imprinted polymer solid-phase extraction for the analysis of organophosphorus pesticides in fruit samples*, Journal of Food Composition and Analysis, 2013.
9. Chen L., Li B.: *Determination of imidacloprid in rice by molecularly imprinted-matrix solid-phase dispersion with liquid chromatography tandem mass spectrometry*, Journal of Chromatography B, 2012.
10. Yang D., Yin W., Cong L., Wang M.: *Synthesis and Characterization of Molecularly Imprinted Polymers for Preconcentration of Clothianidin in Environmental Samples*, Analytical Letters, 2014.
11. Ma G., Chen L.: *Development of magnetic molecularly imprinted polymers based on carbon nanotubes – Application for trace analysis of pyrethroids in fruit matrices*, Journal of Chromatography A, 2014.
12. Ge S., Zhang C., Yu F., Yan M., Yu J.: *Layer-by-layer self-assembly CdTE quantum dots and molecularly imprinted polymers modified chemiluminescence sensor for deltamethrin detection*, Sensors and Actuators B: Chemical, 2011.
13. Gao L., Wang J., Li X., Yan Y., Li C., Pan L.: *A core-shell Surface magnetic molecularly imprinted polymers with fluorescence for λ -cyhalothrin selective recognition*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2014.
14. She Y., Cao W., Shi X., Lv X., Liu J., Wang R., Jiu F., Wang j., Xiao H.: *Class specific molecularly imprinted polymers for the selective extraction and determination of sulfonylurea herbicides in maize samples by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry*, Journal of Chromatography B., 2010.

15. Tang K., Gu X., Luo Q., Chen S., Wu L., Xiong J.: Preparation of molecularly imprinted polymer for use as SPE adsorbent for the simultaneous determination of five sulfonylurea herbicides by HPLC, *Food Chemistry*, 2014.
16. Chen C., Yang L., Zhou J.: Trace Bensulfuron-Methyl Analysis in Tap Water, Soil and Soybean Samples by Combination of Molecularly Imprinted Stir Bar Sorptive Extraction and HPLC-UV, *Journal of Applied Polymer Science*, 2011.
17. Zhu Q.Z., Haupt K., Knapp D., Niessner R.: Molecularly imprinted polymer for metsulfuron-methyl and its binding characteristics for sulfonylurea herbicides, *Analytica Chimica Acta*, 2002.
18. Baggiani C., Baravalle P., Giraudi G., Tozzi C.: Molecularly imprinted solid-phase extraction method for the high-performance liquid chromatographic analysis of fungicide pyrimethanil in wine, *Journal of Chromatography A*, 2007.
19. Baggiani C., Baravalle P., Anfossi L., Tozzi C.: Comparison of pyrimethanil-imprinted beads and bulk polymer as stationary phase by non-linear chromatography, *Analytica Chimica Acta*, 2005.

Zastosowanie polimerów z nadrukiem molekularnym jako sorbentów do wydzielania wybranych pestycydów z żywności

Słowa kluczowe: pestycydy, polimery z nadrukiem molekularnym, sorbenty, żywność

Streszczenie: Pestycydy stanowią potencjalne zagrożenie dla ludzi, ze względu na właściwości toksyczne, zdolność do bioakumulacji oraz nieselektywny mechanizm działania. Szczególne obawy dotyczą spożycia pozostałości pestycydów w uprawach roślinnych. W związku z tym, aby zapewnić bezpieczeństwo konsumentom i chronić ich zdrowie, należy monitorować skażenie produktów spożywczych tymi związkami. Dlatego też oznaczanie pozostałości pestycydów w tkankach roślinnych, zwłaszcza w tkankach roślin jadalnych, jest bardzo istotnym, lecz wymagającym zadaniem. Niskie stężenie tych związków oraz obecność skomplikowanej matrycy mogą utrudniać przeprowadzenie oznaczeń końcowych. Najważniejszym krokiem w procedurze analitycznej jest etap przygotowania próbki, który ma decydujący wpływ na wyniki analizy jakościowej i ilościowej. Selektywność technik ekstrakcyjnych, będących elementem etapu przygotowania próbki, zależy przede wszystkim od rodzaju stosowanego sorbentu. Dlatego tak ważne otrzymywanie jest ziół ekstrakcyjnych, umożliwiających selektywne i ilościowe wydzielenie analitu. W ostatnich latach można zaobserwować wyraźny wzrost zainteresowania nowego rodzaju sorbentami, mianowicie polimerami z nadrukiem molekularnym (ang. *Molecularly Imprinted Polymers*, MIPs). Materiały te stanowią polimery wykazujące zdolność rozpoznania molekularnego, która zapewniona jest poprzez obecność analitu w trakcie syntezy. Charakteryzują się wysoką selektywnością i stabilnością, dzięki czemu znalazły szerokie zastosowanie w chemii analitycznej. Celem artykułu jest omówienie warunków otrzymywania sorbentów MIPs oraz ich zastosowanie do wydzielania wybranych grup pestycydów z żywności.

Application of molecularly imprinted polymers as sorbents for selected pesticides extraction from food samples

Keywords: pesticides, molecularly imprinted polymers, food samples, sorbents

Abstract: Pesticides represent a potential threat to humans. The major concern is from consumption of pesticide residues in food crops. Monitoring of pesticide residues in food products must be pursued in order to ensure the safety of food for consumers and to protect their health. Therefore, determination of pesticides residues in plant tissues, especially in edible plants, is important, but demanding task. Low concentration of these compounds and complex matrix presence can make final analysis impossible. The most important step in analytical procedure is sample preparation step, which influences on results of qualification and quantification analyses. Selectivity of extraction techniques, which are element of sample preparation step, depends on sorbent type. Therefore, it is important to obtain sorbents, which allow the selective and quantitative analyte extraction. In recent years, it was observed increase of new sorbent type, namely Molecularly Imprinted Polymers (MIPs). These materials are polymers which have ability to molecular recognition, ensured by presence of analyte in synthesis. They are characterized by high selectivity and stability, therefore they are widely used in analytical chemistry. The aim of this article is discussion about MIPs synthesis conditions and their application in selected group of pesticides extraction from food samples.

Dawid Lisicki¹, Beata Orlińska²

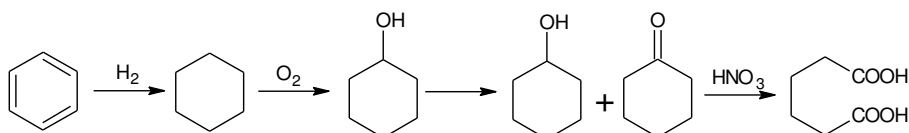
Technologia otrzymywania kwasu adypinowego z cykloheksanonu

1. Wstęp

Kwas adypinowy jest najważniejszym alifatycznym kwasem dwukarboksylowym. Przemysłowo produkuje się go głównie z cykloheksanonu w wyniku utleniania kwasem azotowym(V). Zastosowanie kwasu azotowego(V) jako czynnika utleniającego wiąże się z otrzymywaniem ubocznie znacznych ilości tlenków azotu, głównie trudnego w utylizacji i zagospodarowaniu podtlenku azotu(I). W 2014 r. wyprodukowano 2,3 mln t. kwasu adypinowego, a rynek wyceniono na 6,4 miliarda dolarów [1]. Kwas adypinowy stosuje się głównie do produkcji nylonu 66 (58%) oraz w takich zastosowaniach jak: produkcja wypełniaczy, wosków, dodatków do papieru, kosmetyków, żywności oraz jako półprodukt chemiczny [2]. Europa jest trzecim największym producentem i konsumentem kwasu adypinowego po USA i Chinach. Do głównych producentów wytwarzających ponad 50% kwasu adypinowego zalicza się firmy: Invista (590 tys. t/r.), Rhodia (580 tys. t/r.), Shandong Hali (525 tys. t/r.) oraz Ascend Performance Materials (450 tys. t/r.). Cena kwasu adypinowego waha się od 1700 – 2200 dolarów za tonę w zależności od regionu świata [3, 4].

2. Przemysłowe metody otrzymywania kwasu adypinowego

W skali przemysłowej kwas adypinowy produkowany jest z cykloheksanu w wyniku dwuetapowego utleniania. Surowiec otrzymywany jest z benzenu na drodze uwodornienia (Rys. 1) [5]. W pierwszym etapie, cykloheksan utlenia się powietrzem pierwotnie do wodoronadtlenku cykloheksylu, który rozkłada się do mieszaniny cykloheksanonu i cykloheksanolu. W kolejnym etapie cykloheksanon i/lub cykloheksanol utlenia się wykorzystując kwas azotowy(V) do kwasu adypinowego.

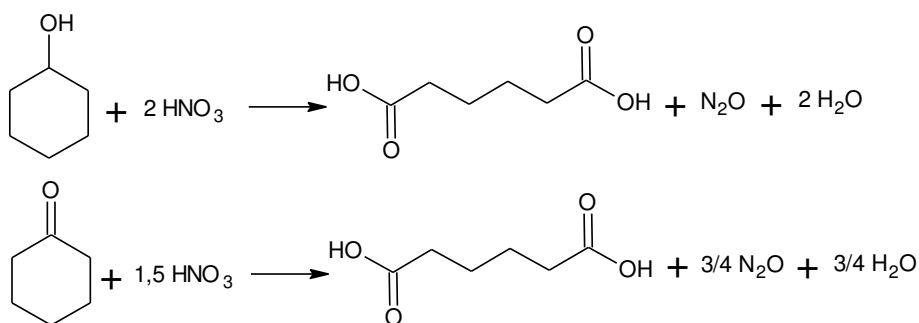


Rysunek 1. Przemysłowa metoda wytwarzania kwasu adypinowego [Opracowanie własne]

¹ Dawid.Lisicki@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <http://techorg.polsl.pl/>

² Beata.Orlińska@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <http://techorg.polsl.pl>

Proces utleniania cykloheksanu powietrzem prowadzi się w fazie ciekłej pod ciśnieniem 0,5-2,0 MPa, w temperaturze 140-180 °C, w obecności 0,01-1 ppm soli kobaltu i żelaza [6]. W skali przemysłowej proces realizowany jest w metodą jedno- lub dwuetapową. W procesie jednoetapowym, w tym samym reaktorze przeprowadza się utlenienie cykloheksanu do wodoronadtlenku cykloheksylu oraz jego rozkład do mieszaniny cykloheksanonu i cykloheksanolu. W wariantcie dwuetapowym, w pierwszym reaktorze utlenia się cykloheksan do mieszaniny zawierającej około 2% wodoronadtlenku cykloheksylu i 2% mieszaniny cykloheksanonu i cykloheksanolu, a w kolejnym przeprowadza się rozkład wodoronadtlenku cykloheksylu do mieszaniny cykloheksanonu i cykloheksanolu [7]. Takie rozwiązanie umożliwia otrzymanie mieszaniny w stosunku masowym 1:1, dzięki selektywnym, katalizatorom rozkładu wodoronadtlenku cykloheksylu do cykloheksanonu i cykloheksanolu. Niedogodnością procesu, jest konieczność prowadzenia utleniania przy niskim stopniu przereagowania surowca wynoszącym 4-8%, ze względu na spadek selektywności reakcji ze wzrostem konwersji. Przyczynia się to do zawracania znacznych ilości nieprzereagowanego cykloheksanu.



Rysunek 2. Utlenianie cykloheksanonu lub cykloheksanolu do kwasu adypinowego
[Opracowanie własne]

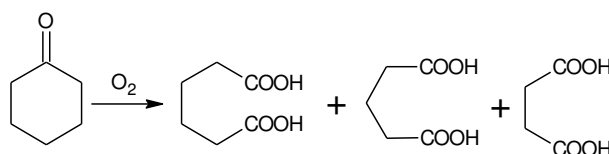
Produkcja kwasu adypinowego polega na utlenianiu 50-60% kwasem azotowym(V) cykloheksanonu lub jego mieszaniny z cykloheksanolem. Proces prowadzi się w fazie ciekłej pod ciśnieniem 0,1-0,4 MPa, zazwyczaj w kaskadzie dwóch reaktorów w temperaturze 60-120°C w obecności homogenicznego katalizatora, którym jest układ $\text{Cu}^{2+}/\text{V}^{5+}$ [8]. Etap ten uważa się za szczególnie niekorzystny ze względów ekologicznych, ponieważ produktem ubocznym jest tlenek azotu(I), uznawany za szkodliwy gaz cieplarniany (Rys. 2) [9]. Ze stechiometrii reakcji wynika, że stosując cykloheksanol jako surowiec, na 100 tys. t. wyprodukowanego kwasu adypinowego otrzymuje się ubocznie 30,1 tys. t. podtlenku azotu. O 25% mniejszą ilość gazu otrzymuje się w przypadku zastosowania jako surowca cykloheksanonu i dlatego większość wytwórni kwasu adypinowego stosuje go jako surowiec. Powoduje to niestety konieczność przerobu cykloheksanolu do cykloheksanonu, w reakcji odwodornienia. Globalnie szacuje się, że w wyniku procesu otrzymywania kwasu adypinowego

z cykloheksanonu powstaje 0.9 mln t/r podtlenku azotu. Obecnie producenci kwasu adypinowego utylizują 80-90% otrzymywanego podtlenku azotu na drodze katalitycznego lub bezkatalitycznego, wysokotemperaturowego rozkładu, co wiąże się jednak z dodatkowymi nakładami energetycznymi [10].

Ze względu na wyżej wymienione wady poszukuje się alternatywnych, przyjaznych dla środowiska technologii otrzymywania kwasu adypinowego, które spełniałyby zasady „zielonej chemii” [11]. Wśród takich metod wytwarzania kwasu adypinowego można wyróżnić jednostopniowe utlenianie cykloheksanu, utlenianie cykloheksanonu i/lub cykloheksanonu powietrzem, utlenianie cykloheksenu nadtlakiem wodoru, utlenianie n-heksanu oraz biomasy [12].

3. Utlenianie cykloheksanonu powietrzem do kwasu adypinowego

Niewątpliwie ciekawe, z technologicznego punktu widzenia, jest zastąpienie kwasu azotowego(V) szeroko dostępnym powietrzem (Rys. 3). Takie rozwiązanie przyczyniłoby się do rozwiązania problemu związanego z emisją podtlenku azotu. Doniesienia patentowe dotyczące tego procesu sięgają lat 30 ubiegłego wieku [13]. W literaturze brak podstawowych założeń technologii.

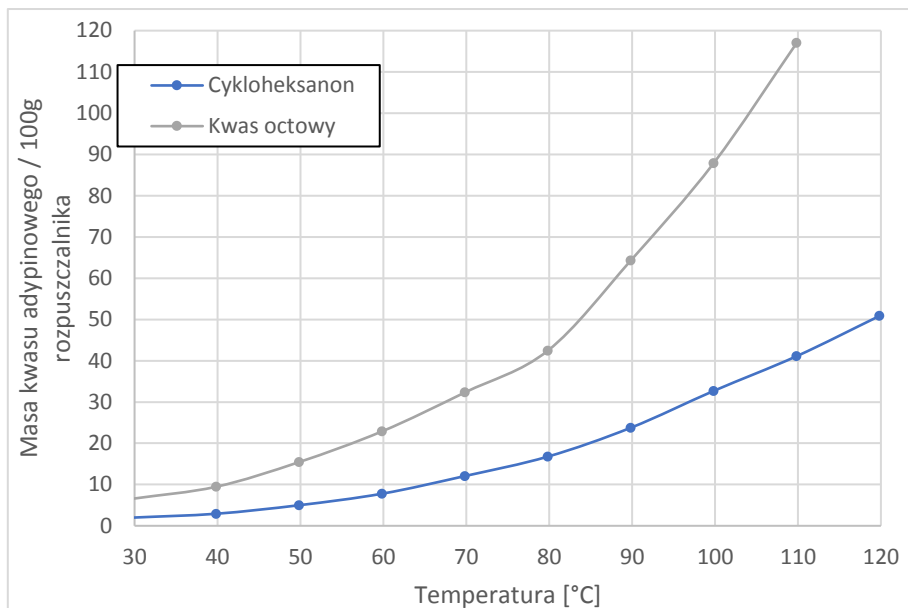


Rysunek 3. Utlenianie cykloheksanonu lub cykloheksanolu do kwasu adypinowego
[Opracowanie własne]

Doniesienia literaturowe wskazują na możliwość utleniania cykloheksanonu tlenem lub powietrzem głównie wobec metali przejściowych Mn(II) (III), Co(II), Cu(I) w postaci octanów, azotanów, acetyloacetonianów i naftenianów w kwasie octowym jako rozpuszczalniku [14]. Katalizatory tego typu dobrze rozpuszczają się w polarnych rozpuszczalnikach i są szeroko stosowane w przemysłowych rozwiązaniach. Opisano także wpływ mieszaniny Mn(III) z różnymi związkami: Ce(III), Cs(II), Sr(II), Sn(II), Co(II), Cr(III), Ag(I), Ca(II), K(I), Gd(III), Y(III), Zn(II), Mn(II), Rb(I), Li(I), La(III), Mg(II), Be(II), Bi(III), Ba(II), Pd(II), Nd(III), Ni(II), Pb(II), Na(I), Cu(II), Fe(II) [15]. Znane są także procesy utleniania prowadzone wobec kompleksów klasterowych Co/Mn[16] oraz katalizatorów o strukturze Mn/TS-1, Mn-HTS [17]. Część z tych katalizatorów nie jest dostępna handlowo i w literaturze brak doniesień o ich przemysłowej aplikacji.

Na rysunku 4 przedstawiono krzywe rozpuszczalności kwasu adypinowego w kwasie octowym oraz cykloheksanonie [18]. Z krzywych wynika, że kwas adypinowy dobrze rozpuszcza się w surowcu oraz bardzo dobrze w kwasie octowym. Przykładowo w temp. 100 °C w cykloheksanonie rozpuszcza się 32 g kwasu adypinowego / 100 g, a w kwasie octowym 88 g kwasu adypinowego / 100 g. Prowadzenie jednak procesu utleniania bez udziału polarnego rozpuszczalnika, w praktyce przemysłowej może być utrudnione ze względu na gęstnienie

mieszaniny reakcyjnej, aż do wytrącanie osadu w postaci kwasu adypinowego. Może to wówczas spowodować problemy z kontaktem fazy ciekłej i gazowej oraz problemy z odbiorem ciepła co w rezultacie spowodowałoby trudności technologiczne.

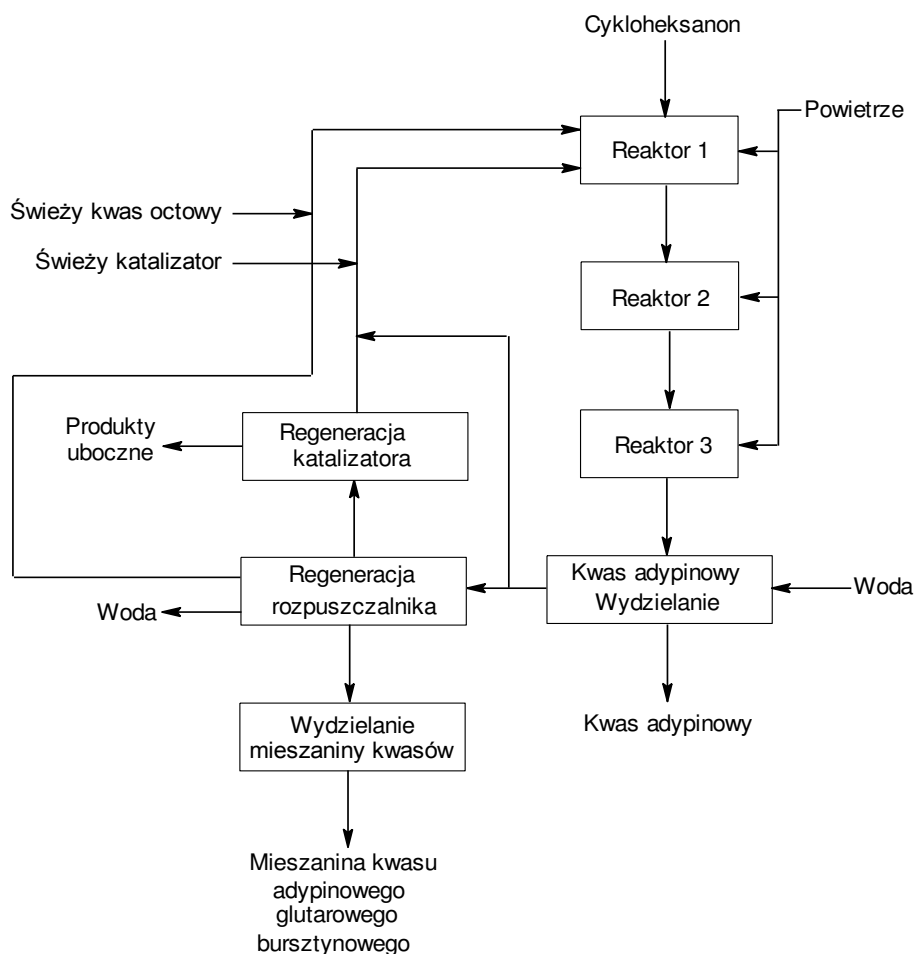


Rysunek 4. Krzywe rozpuszczalności kwasu adypinowego w cykloheksanonie i kwasie octowym [Opracowanie własne na podstawie [18]]

W literaturze przedstawiono sprzeczne informacje dotyczące wpływu temperatury, ciśnienia oraz dodatku wody na przebieg procesu. W pracy [19] obserwowano spadek selektywności do kwasu adypinowego, jeżeli temp. reakcji wynosiła powyżej 70°C, czego nie zaobserwowano w pracy [20]. Podobnie jest w przypadku wpływu wody na proces. Shimizu wraz z współpracownikami [15] wskazują na brak wpływu wody na selektywność kwasu adypinowego, natomiast autorzy pracy [21,22] twierdzą, że dodatek wody poprawia selektywność do kwasu adypinowego. Przyczyną tych różnic może być zastosowanie różnych katalizatorów lub reaktorów, wykonanych z odmiennych materiałów, różnice w czystości stosowanych substratów i substancji pomocniczych.

Główną opisywaną w literaturze wadą procesu jest relatywnie niska, maksymalnie 80% selektywność kwasu adypinowego. Analizując literaturę wywnioskowano, że korzystnie jest prowadzić proces utleniania w obecności octanów Co(II) (0,1% mol.) i Mn(II) (0,1 % mol.) w temp. 70-90°C powietrzem z przepływem, w stosunku objętościowym cykloheksanonu do kwasu octowego wynoszącym około 1:4. Z krzywych rozpuszczalności wynika, że w tych warunkach nie nastąpi wytrącanie kwasu adypinowego, co umożliwi prowadzenie procesu w sposób ciągły. Z literatury wynika, że ciśnienie nie wpływa na selektywność kwasu adypinowego, ale wpływa na szybkość reakcji [15]. W skali

przemysłowej proces najprawdopodobniej byłoby prowadzony pod zwiększonym ciśnieniem 0,5-1,0 MPa, głównie ze względów ekonomicznych. Zwiększenie ciśnienia wiąże się ze wzrostem kosztów aparatury, ale wpływa na zwiększenie szybkości reakcji, dzięki czemu uzyskuje się większą wydajność z jednostki objętościowej reaktora.

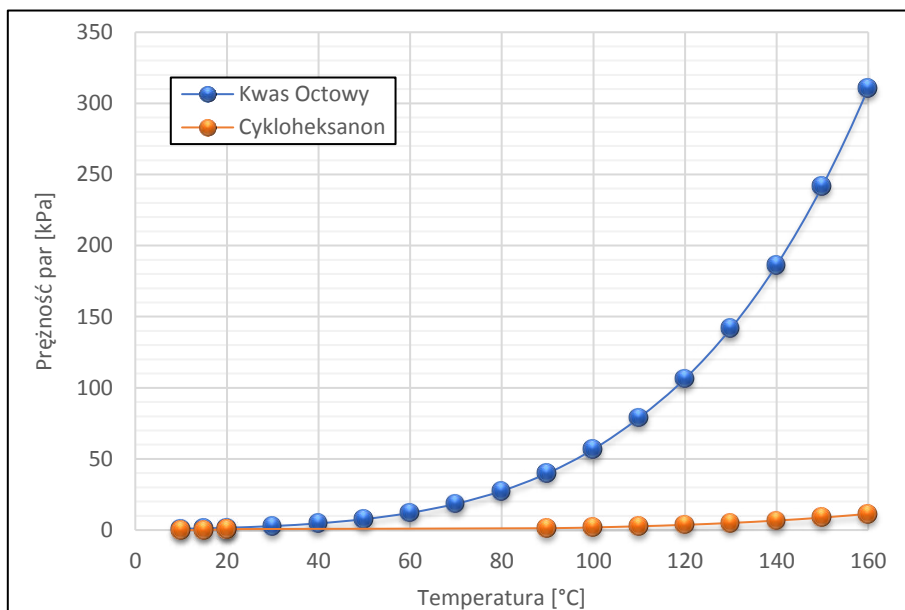


Rysunek 5. Schemat ideowy otrzymywania kwasu adypinowego
[Opracowanie własne na podstawie [15]]

Autorzy pracy [15] zaproponowali schemat blokowy wytwórni kwasu adypinowego z cykloheksanonu (rys. 5). Schemat wydaje się być względnie prosty i ograniczony do niewielkiej ilości operacji jednostkowych, a proponowane rozwiązania są często spotykane w praktyce przemysłowej. Zaproponowano kaskadę trzech reaktorów ciśnieniowych pracujących w różnych temperaturach. Takie rozwiązanie pozwoli na kontrolowanie silnie egzotermicznego procesu. Szacuje się, że ponad 90% cykloheksanonu jest zużywane w 2 pierwszych reaktorach pracujących w temp. 70°C, a pozostała ilość w trzecim reaktorze

pracującym w wyższej temperaturze. W przypadku, gdy stężenie cykloheksanonu w pierwszym reaktorze wynosił 2 mol/dm^3 wówczas otrzymywano by 150 kg kwasu adypinowego z 1 m^3 reaktora w czasie 1 h, dla selektywności 80%. Autorzy obliczyli, że aby osiągnąć zdolność produkcyjną wynoszącą 50 tys. t/r. należy prowadzić proces w reaktorze o objętości 42 m^3 (8000 h). Zaproponowano oczyszczanie kwasu adypinowego poprzez krystalizację. Możliwe, że konieczne będzie prowadzenie nawet 3 stopniowej krystalizacji ze względu na niską selektywność reakcji.

Proces utleniania należy prowadzić powietrzem lub wzbogaconym powietrzem w tlen, przy jak największej konsumpcji tlenu, głównie ze względu na szerokie granice wybuchowości kwasu octowego (DGW = 4,0%, GGW = 19,9%) [23]. Na rysunku 6 przedstawiono prężność par kwasu octowego i cykloheksanonu zależnie od temp. W proponowanej temp. procesu 70-90°C, prężność par kwasu octowego wynosi 18,5–40 kPa [24], a cykloheksanonu poniżej 1,3 kPa [25]. Istotne jest, aby stężenie tlenu w strumieniu gazów opuszczających reaktor wynosiło poniżej 5%, ze względu na tworzącą się mieszaninę wybuchową kwasu octowego z tlenem.



Rysunek 6. Prężność par kwasu octowego i cykloheksanonu w zależności od temperatury [Opracowanie własne na podstawie [24, 25]]

4. Wnioski

Produkcja kwasu adypinowego w wyniku procesu utleniania powietrzem cykloheksanonu w kwasie octowym wydaje się być obiecującą alternatywą do przemysłowej metody wykorzystującej kwas azotowy(V), a zastosowanie tlenu jako czynnika utleniającego rozwiązuje problem utylizacji szkodliwego podtlenu

azotu. Kwas octowy pełniący funkcję rozpuszczalnika oraz katalizatory Co(II) i Mn(II) są powszechnie stosowane w praktyce przemysłowej, ponadto aparaty oraz metody wydzielania i oczyszczania kwasu adypinowego są powszechnie znane. W porównaniu do dotychczas prowadzonych procesów przemysłowych cechujących się wysoką 95% selektywnością, ciągle rosnąca cena kwasu adypinowego, spowodowana między innymi koniecznością utylizowania znacznych ilości podtlenu azotu, może spowodować, że mniej selektywna metoda może zostać wykorzystana w przyszłości w przemyśle.

Literatura

1. <http://www.researchandmarkets.com/reports/3641969/global-markets-for-adipic-acid#relc2>, dostęp 23 czerwca 2017 r.
2. <https://www.ihs.com/products/adipic-acid-chemical-economics-handbook.html>, dostęp 23 czerwiec 2017 r.
3. <http://www.tradekey.com/company/Shandong-Haili-Chemical-Industry-Co-Ltd-7772252.html>, dostęp 23 czerwiec 2017 r.
4. <http://www.tradekey.com/company/Shandong-Haili-Chemical-Industry-Co-Ltd-7772252.html>, dostęp 23 czerwiec 2017 r.
5. J.P. Oppenheim, G.L. Dickerson, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley&Sons, New Jersey 2007 r.
6. Pat. europ. 1720641 B1 (2005).
7. A. Krzysztoforski, Z. Wójcik, Industrial Contribution to the Reaction Engineering of Cyclohexane Oxidation, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1986 r., 25, 894–898.
8. E. Grzywa, J. Molenda, Technologia podstawowych syntez organicznych, t. 2, WNT, Warszawa 2008 r.
9. <http://laboratoria.net/artukul/12580.html>, dostęp 23 czerwca 2017 r.
10. F. Cavani, J.H. Teles.: Sustainability in Catalytic Oxidation: An Alternative Approach or a Structural Evolution?, Chem. Sus. Chem., 2009 r., 2, 6, 508-534.
11. <https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/what-is-green-chemistry/principles/12-principles-of-green-chemistry.html>, dostęp 23 czerwca 2017 r.
12. S. Van de Vyver, R. Roman-Leshkov.: Emerging catalytic processes for the production of adipic acid, Catal. Sci. & Technol., 2013 r., 3, 1465-1479.
13. Pat. USA 2005183 (1935).
14. Pat. USA 3513194 (1970).
15. A. Shimizu, K. Tanaka, H. Ogawa, Y. Matsuoka, M. Fujimori, Y. Nagamori, H. Hamachi, K. Kimura.: An Industrial Process for Adipic Acid Production by the Liquid-Phase Oxidation of Cyclohexanone with Molecular Oxygen, Bull. Chem. Soc. Jpn., 2003, 76, 1996-2001.
16. S. A. Chavan, D. Srinivas, P. Ratnasamy.: Oxidation of cyclohexane, cyclohexanone, and cyclohexanol to adipic acid by a non-HNO₃ route over Co/Mn cluster complexes, Journal of Cat, 2002, 212, 39-45.
17. G. Zou, W. Zhong, L. Mao, Q Xu, J. Xiao, D. Yin, Z. Xiao, S. R. Kirk, T. Shu.: A non-nitric acid method of adipic acid synthesis: organic solvent- and promoter-free oxidation of cyclohexanone with oxygen over hollow-structured Mn/TS-1 catalysts, Green Chem., 2015, 17, 1884-1892.
18. L. Fan, P. Ma, Z. Xiang.: Measurement and correlation for solubility of Adipic Acid in Several Solvents, Chin. J. Chem. Eng., 2007, 15, 1, 110-114.

19. M. Ogawa, M. Kusunoki, M. Kitabake.: Autoxidation of cyclohexanone in the Liquid Phase, *J. Soc. Chem. Ind. Japan* 70, 1967, 1670–1674.
20. S.S. Kamath, S.B. Chandalia.: Liquid Phase Oxidation of Cyclohexanone to Adipic Acid by Air in Acetic Acid Solution, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 1973, 23, 469–478.
21. M. Ogawa.: Catalytic effect of cobalt salt in autoxidation of cyclohexanone, *J. Soc. Chem. Ind. Japan* 71 (1968) 147–151.
22. Y. Kamiya.: Liquid phase oxidation of cyclohexanol/cyclohexanone, *J. Soc. Chem. Ind. Japan* 1971, 74, 1811–1814.
23. http://www.engineeringtoolbox.com/explosive-concentration-limits-d_423.html,
dostęp 23 czerwca 2017 r.
24. [http://app.knovel.com/web/view/graph/show.v/rcid:kpKSAPD005/cid:kt0069VPN1/
viewerType:epgrph/rid:33060961/root_slug:knovel-solvents-
properties/url_slug:eq1-htm/hid:429896533?curve_ids=kr073Y6AD1](http://app.knovel.com/web/view/graph/show.v/rcid:kpKSAPD005/cid:kt0069VPN1/viewerType:epgrph/rid:33060961/root_slug:knovel-solvents-properties/url_slug:eq1-htm/hid:429896533?curve_ids=kr073Y6AD1),
dostęp 23 czerwca 2017 r.
25. [http://app.knovel.com/web/view/graph/show.v/rcid:kpKSAPD005/cid:kt0069VPN1/
viewerType:epgrph/rid:33060961/root_slug:knovel-solvents-
properties/url_slug:eq1-htm/hid:429896703?curve_ids=kr073Y6F36&start=200](http://app.knovel.com/web/view/graph/show.v/rcid:kpKSAPD005/cid:kt0069VPN1/viewerType:epgrph/rid:33060961/root_slug:knovel-solvents-properties/url_slug:eq1-htm/hid:429896703?curve_ids=kr073Y6F36&start=200),
dostęp 23 czerwca 2017 r.

Technologia otrzymywania kwasu adypinowego z cykloheksanonu

Słowa kluczowe: Kwas adypinowy, cykloheksanon, utlenianie, powietrze

Streszczenie: Kwas adypinowy jest nadal bardzo ważnym półproduktem w przemyśle tworzyw sztucznych. Wytwarza się z niego cenne materiały polimerowe, które znajdują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Dotychczasowe metody jego produkcji są bardzo szkodliwe dla środowiska naturalnego. W ostatniej dekadzie pojawiło się wiele publikacji naukowych i patentów, które zawierają doniesienia o nowych możliwościach polegających na zwiększeniu selektywności reakcji, wyeliminowania niekorzystnych ekologicznie produktów ubocznych, czy zastosowanie surowców odnawialnych. W niniejszej pracy przedstawiono podstawowe założenia do technologii otrzymywania kwasu adypinowego z cykloheksanonu z wykorzystaniem powietrza jako czynnika utleniającego.

Technology of adipic acid production from cyclohexanone

Keywords: Adipic acid, cyclohexanone, oxidation, air

Abstract: Adipic acid is a very important intermediate in the plastics industry. It is used for production of valuable polymeric materials useful in many industries. However current industrial methods are considered as harmful to the environment. Recently, new opportunities for increasing reaction selectivity, eliminating of environmentally unfriendly by-products, and using renewable raw materials have been reported in a number of scientific publications and patents. This paper presents the basic assumptions for the production of adipic acid from cyclohexanone using air as an oxidizing agent.

Magdalena Lisińska¹

Złom elektroniczny i jego charakterystyka

1. Wprowadzenie

Współcześnie odpady elektroniczne są ogromnym problemem na całym świecie. Ciągły rozwój bardziej niezawodnych, zaawansowanych i szybszych technologii spowodował obniżenie cyklu życia produktu, czego konsekwencją jest to, iż konsumenci kupują nowsze i bardziej aktualne urządzenia elektroniczne, a jednocześnie odrzucają starsze. Urządzenia, które kiedyś były najlepsze, teraz często uważa się za przestarzałe, porównując z najnowszymi produktami dostępnymi na rynku. Tak więc w konsekwencji stare, bezużyteczne sprzęty elektroniczne zostają wyrzucane. Działania te doprowadziły do zwiększenia wzrostu odpadów elektronicznych na świecie. W 2014 r. całkowita ilość wytwarzanych odpadów elektronicznych wynosiła około 41,8 mln ton w ciągu roku [1, 2]. Odpady elektroniczne zawierają bardzo dużo różnych metali, w tym cennych, takich jak złoto, srebro, pallad, czy platynę. Zróżnicowany skład złomu elektronicznego doprowadził do tworzenia się dużego strumienia odpadów niebezpiecznych, co wiąże się z tym, że mogą one stanowić zagrożenie zarówno dla zdrowia i życia ludzi, a także dla środowiska. Odpady te zawierają metale ciężkie, polimery, różnego rodzaju związki organiczne, zawierające między innymi: brom, chrom, ołów czy rtęć. Odzyskiwanie metali z odpadów elektronicznych może w pewnym stopniu zmniejszyć ogólny popyt na nową produkcję metali. Recykling tych odpadów pomaga także zmniejszyć ilość materiału na składowiskach. Nawet przy wszystkich istniejących korzyściach recyklingowi poddawane jest w pełni tylko 15% wszystkich odpadów elektronicznych [1, 3]. W Polsce obowiązuje następujący podział sprzętu wg Ustawy z dnia 11 września 2015 r. o zużytym sprzęcie elektrycznym i elektronicznym: wielkogabarytowe urządzenia gospodarstwa domowego, małogabarytowe urządzenia gospodarstwa domowego, sprzęt informatyczny i telekomunikacyjny, sprzęt konsumencki i panele fotowoltaiczne, sprzęt oświetleniowy, narzędzia elektryczne i elektroniczne, z wyjątkiem wielkogabarytowych stacjonarnych narzędzi przemysłowych, zabawki, sprzęt rekreacyjny i sportowy, wyroby medyczne, z wyjątkiem wszelkich wyrobów wszczepionych i zainfekowanych, przyrządy do monitorowania i kontroli i ostatnia grupa to automaty wydające [4]. Większość urządzeń elektrycznych i elektronicznych posiada drukowane płytki obwodowe (PCB). Płytki te zawierają wiele pierwiastków, przede wszystkim metali, jednak ich dokładny skład chemiczny zależy od rodzaju płyty oraz jej zastosowania. Do obróbki odpadów

¹Magdalena.Lisinska@polsl.pl, Instytut Technologii Metali, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, Politechnika Śląska

elektronicznych najczęściej stosowane są metody mechaniczne, a także fizyczne. Metody te są proste, a stosowane urządzenia do tego rozdziału odpadów są ekonomicznie opłacalne. Zaletą jest przede wszystkim niska szkodliwość dla środowiska. Inne metody charakteryzują się większym kosztem inwestycyjnym, zagrożeniem powstawania związków niebezpiecznych, stanowiących odpady gazowe, ciekłe i stałe. Wiąże się to z koniecznością ich oczyszczania, co powoduje kolejne koszty związane z aparaturą. Proces technologiczny rozdziału odpadów elektronicznych składa się najczęściej z dwóch etapów. Pierwszym jest zastosowanie metod mechanicznych, a następnie uzyskana frakcja metaliczna poddana zostaje procesom pirometalurgicznym, hydrometalurgicznym bądź biohydrometalurgicznym w celu odzysku danych metali.

2. Złom elektroniczny

Istnieje wiele różnych definicji zużytego sprzętu elektronicznego. Jedna z nich stwierdza, że odpady elektroniczne to szeroka gama urządzeń elektronicznych, począwszy od dużych urządzeń domowych, takich jak klimatyzatory, lodówki, po mniejsze urządzenia np. telefony komórkowe, komputery stacjonarne, laptopy, tablety oraz inne osobiste urządzenia stereofoniczne, które zostały wyrzucone przez użytkowników [5]. W tabeli 1 przedstawiono frakcje materiałów zawarte w odpadach elektronicznych.

Tabela 1. Frakcje materiałów w odpadach elektronicznych

Część	Metale	Tworzywa sztuczne	Mieszanka Metal – Tworzywa sztuczne	Kable	Ekrany CRT i LCD	PCB	Zanieczyszczenia	Inne
%	60,2	15,21	4,97	1,97	11,87	1,71	2,7	1,37

Źródło: [6]

Zużyty sprzęt elektroniczny jest mieszaniną różnorodnych składników takich jak [7]:

- metale podstawowe i specjalne: Fe, Al, Ni, Zn, In, Ga,
- metale szlachetne: Cu, Au, Ag, Pd, Pt,
- substancje niebezpieczne: Hg, Be, Pb, As, Cd, Sb,
- oraz tworzywa sztuczne, szkła, a także ceramika.

Ze względu na rodzaj urządzenia, producentów czy jego przeznaczenie zawartość tych składników jest zróżnicowana. W tabeli 2 zaprezentowano zawartość wybranych metali szlachetnych, podstawowych oraz niebezpiecznych w różnych odpadach elektronicznych. Zużyte telefony komórkowe wykazują największą tendencję wzrostową masy pośród złomu elektronicznego. Zawarte w telefonach komórkowych drukowane płytki obwodowe (PCB) wykazują największą ilość miedzi oraz srebra.

Tabela 2. Zawartość metali w odpadach elektronicznych

Odpady elektroniczne	Masa, %					Masa, ppm		
	Fe	Cu	Al	Pb	Ni	Ag	Au	Pd
Telewizor	28	10	10	1,0	0,3	280	20	10
Płyta PC	7	20	5	1,5	1	1000	250	110
Telefon komórkowy	5	13	1	0,3	0,1	1380	350	210
Odtwarzacz DVD	62	5	2	0,3	0,05	115	15	4
Płytki drukowane	5,3	26,8	1,9	-	0,47	3300	80	-

Źródło: [8]

3. Drukowane płytki obwodowe (PCB)

Obecnie z uwagi na coraz bardziej złożony charakter produktów, w większości urządzeń elektronicznych zawarte są płytki drukowane, które są głównym nośnikiem metali szlachetnych, ale również metali specjalnych. Dotyczy to przede wszystkim urządzeń gospodarstwa domowego, telefonów komórkowych, komputerów zarówno przenośnych jak i stacjonarnych, ale również tabletów, odtwarzaczy mp3, mp4 itd. Płytki te uznaje się za istotny surowiec wtórny, ze względu na swą zawartość. Obwód drukowany to płytka z materiału izolacyjnego, która zbudowana jest z tworzywa sztucznego zespolonego z wypełnieniem o charakterze nieorganicznym, zawierająca także połączenia elektryczne i punkty lutownicze. Materiałami stosowanymi do produkcji PCB są laminaty szklano-epoksydowe bądź materiały kompozytowe, które zawierają dodatkowo warstwę filcu szklanego lub papieru. Innymi elementami płyty są m.in. tranzystory, układy scalone, cewki, przyłącza elektryczne, styki i inne. Włókno szklane oraz żywice i miedź stanowi 90% płyty elektroniki, których wspólny stosunek wagowy to 1:1:1 [9]. Skład chemiczny PCB zależy od rodzaju płyty oraz jej zastosowania. Płytki te wymagają zastosowania właściwych technologii przerobu przy jednoczesnym usunięciu substancji toksycznych z zachowaniem zasad ochrony środowiska, a także przy maksymalnym odzysku wartościowych składników. Typowy skład PCB pochodzących z różnych źródeł podano w Tabeli 3.

Tabela 3. Skład drukowanych płytek obwodowych

Materiały	Zawartość (w % wagowych i ppm)			
	Shuey i Taylor	Kim i inni	Iji i Yokoyama	Ewasteguide.info
Metale (maksymalnie 40%)				
Cu/%	20	15,6	22	6,9
Al/%	2	-	-	14,2
Pb/%	2	1,35	1,55	6,3
Zn/%	1	0,16	-	2,2
Ni/%	2	0,28	0,32	0,85
Fe/%	8	1,4	3,6	20,5
Sn/%	4	3,24	2,6	1,0
Sb/ppm	0,4	-	-	20
Au/ppm	1000	420	350	20
Ag/ppm	2000	1240	-	200
Pd/ppm	50	10	-	-
Ge/ppm	-	-	-	20
As/ppm	-	-	-	10
Ti/ppm	-	-	-	200
In/ppm	-	-	-	20
Ta/ppm	-	-	-	200
Co/ppm	-	-	-	200
Se/ppm	-	-	-	20
Ga/ppm	-	-	-	10
Ceramika (maksymalnie 30%)				
SiO ₂	15	41.86	30	24,9
Al ₂ O ₃	6	6.97		
Tlenki litowców i berylowców	6	CaO 9.95		
Tytaniany i miki	3	-		
Tworzywa sztuczne (maksymalnie 30%)				
Polietylen	9.9	-	Łącznie wszystkie tworzywa sztuczne 16%	Ogółem wszystkich tworzyw sztucznych 23% wag.
Polipropylen	4.8	-		
Poliestry	4.8	-		
Epoksydy	4.8	-		
Polichlorek winylu	2.4	-		
Politetrafluoroeten	2.4	-		
Nylon	0.9	-		

Źródło: [5, 10÷13]

Rozróżnia się dwa rodzaje PCB (FR-4 i FR-2), które są wykorzystywane m.in. w telefonach komórkowych oraz komputerach. PCB typu FR-4 wykonane są z wielowarstwowego włókna szklanego pokrytego miedzią, z kolei typ FR-2 jest wykonany z pojedynczej warstwy z włókna szklanego bądź papieru celulozowego, czy z materiału fenolowego, który jest również powleczony warstwą miedzi. Typy PCB FR-4 stosowane są w małych urządzeniach elektronicznych np. telefonach komórkowych, a FR-2 używane są do większych urządzeń np. komputerów i telewizorów [5].

4. Metody odzysku metali szlachetnych ze złomu elektronicznego

Ze złomów elektronicznych można odzyskać surowce w postaci m.in. cennych metali szlachetnych takich jak: platyna, złoto, srebro, rod czy pallad. Jednak najczęściej odzyskuje się stal około 50% zawartości, miedź i jej stopy od 15 do 45%, aluminium od 10 do 30% [14]. Głównymi technikami recyklingu odpadów elektronicznych są metody pirometalurgiczne, hydrometalurgiczne w połączeniu ze wstępną obróbką mechaniczną. Jednak w ostatnim czasie większość działań związanych z odzyskiem z odpadów elektronicznych cennych metali koncentruje się na technikach hydrometalurgicznych i biohydrometalurgicznych, które są bardziej precyzyjne, przewidywalne oraz łatwe do kontrolowania w porównaniu do metod pirometalurgicznych [5]. Wstępne przetwarzanie odpadów elektronicznych dotyczy zazwyczaj ręcznego demontażu, usuwania z nich niebezpiecznych substancji i oddzielania różnych materiałów tj. metali, szkła i tworzyw sztucznych, kineskopów, płytek drukowanych. Jednak najcięższe do przetworzenia są obudowy z tworzyw sztucznych, zawierające mieszaninę wielu polimerów. Przerób takiego typu materiałów ogranicza się do ich rozdrabniania [14]. Oddzielanie metali od tworzyw sztucznych czy szkła odbywa się przy pomocy procesów separacji magnetycznej i grawitacji. Potem następuje przetwarzanie uzyskanego produktu metodami przedstawionymi w tabeli 4.

4.1. Przemysłowe procesy odzysku metali szlachetnych ze złomu elektronicznego

Tradycyjnymi technologiami odzysku metali szlachetnych na skalę przemysłową są metody pirometalurgiczne, czego przykładem jest zakład Umicore w Belgii. Prowadzi on wysoko wydajną przeróbkę różnych frakcji odpadów elektronicznych. Firma stosuje metodę jednoczesnego przetapiania oraz rafinacji. Metoda koncentruje się głównie na odzysku metali szlachetnych, a także ponownemu wprowadzeniu na rynek wielu różnych metali (takich jak Ag, Au, Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Cu, Pb, Ni, Sn i inne), ze zużytych katalizatorów z przemysłu samochodowego, petrochemicznego i innych produktów ubocznych z przemysłu metali nieżelaznych. Jednym z największych na świecie zakładów, który odzyskuje metale szlachetne jest właśnie huta Umicore. W procesie tym przerabianych jest 200 różnych typów materiałów wsadowych (350 tys. t/rocznie). Materiałem wsadowym do procesu są drukowane płytki obwodowe, wielowarstwowe ceramiczne okładki kondensatorów, frakcje bogate w cenne metale szlachetne, które pochodzą z rozdrabniania drukowanych płytek obwodowych, a także nadmiarowe czy przestarzałe materiały, które pochodzą ze zużytego sprzętu elektronicznego po usunięciu z nich baterii. Odpowiedni dobór optymalnych procesów dla danego materiału, możliwy jest poprzez poddanie materiału wsadowego wstępnej analizie na zawartość w nim metali szlachetnych. Proces firmy Umicore realizowany jest w dwóch głównych ciągach, z czego pierwszy to procesy, które związane są z metalami szlachetnymi, natomiast drugi z metalami podstawowymi. Pierwszym etapem prowadzącym do odzysku metali szlachetnych dla większości odpadów elektronicznych jest przetapianie. Do tego

procesu wykorzystywana jest lanca IsaSmelt, która jest zatopiona w ciekłym metalu, wyposażona w system kontroli emisji gazów. Metale szlachetne rozpuszczane są w miedzi, w trakcie gdy większość metali skoncentrowana jest w żużlu razem z tlenkami. Miedź ługowana jest kwasem siarkowym (VI), która przechodzi do roztworu (CuSO_4) razem z pozostałościami metali szlachetnych. Otrzymana miedź kierowana jest do procesu elektorafinacji. Produktem są katody o zawartości miedzi 99,99%, natomiast metale szlachetne poddawane są dalszemu oczyszczaniu [7].

Tabela 4. Metody odzysku metali szlachetnych z odpadów elektronicznych

Pirometalurgiczna
• Polega na topieniu materiału w piecu wysokotemperaturowym do uzyskania mieszaniny oczekiwanych metali, które kolejno są oczyszczane przy użyciu elektorafinacji, • Dzięki temu procesowi możliwe jest odzyskanie m.in. miedzi, złota, srebra, • Zaletą jest szybkość reakcji ze względu na wysoką temperaturę, czy łatwość w rozdzielaniu wartościowych substancji z odpadów, • Wadą jest duży poziom zapotrzebowania na energię, utrata Fe i Al w żużlu, wytwarzanie dioksyn, furanów i lotnych metali, które zagrażają środowisku oraz życiu i zdrowiu ludzi.
Hydrometalurgiczna
• Polega na ługowaniu metali z odpadu, ze wstępnej obróbki, określonymi roztworami chemicznymi, w celu uzyskania rozpuszczenia metali szlachetnych w roztworze, • Stosowane są różne środki ługujące do wytrącania konkretnych metali z odpadów elektronicznych, do najczęstszych należą HNO_3, H_2SO_4, HCl, woda królewska, tiomocznik, cyjanki, NaCl, • Proces bardziej dokładny, przewidywalny, łatwy do nadzorowania i co ważne mniej energochłonny, • Metoda powolna, czasochłonna, wymaga dokładnego ługowania, wykorzystuje się dużą ilość różnego typu chemikaliów, wysoka toksyczność procesu oraz poniesione koszty, duża ilość wytwarzanych ścieków.
Biohydrometalurgiczna
• Przyjazny dla środowiska proces, w którym używane są drobnoustroje do wypłukiwania metalu, • Najczęściej stosowanym mikroorganizmem do ługowania miedzi jest bakteria <i>Thiobacillus Ferrooxidans</i>, • Następuje zmniejszenie zużycia chemicznego, niski koszt eksploatacji, bardziej ekologiczna metoda i łatwiej można kontrolować ścieki, • Proces powolny i nie w pełni rozwinięty w celu wysoce złożonego wykorzystania odpadów elektronicznych.

Źródło: [1÷3, 5, 15÷17]

Kolejną z metod pirometalurgicznych stosowanych do odzysku metali szlachetnych z odpadów elektronicznych jest proces Noranda, który jest stosowany w Quebecu, w Kanadzie. Metoda ta polega na otrzymywaniu miedzi

z koncentratów oraz metali szlachetnych ze złomów. Przetwarzanych jest rocznie ok. 100 tysięcy ton odpadów, co stanowi około 14% całkowitej przepustowości. Materiały wsadowe zanurzone są w kąpeli metalicznej w temperaturze 1250°C przedmuchiwanej powietrzem wzbogaconym w tlen. Żużel jest chłodzony oraz mielony by przed jego usunięciem odzyskać jak najwięcej metali. Metale szlachetne zbierane są w ciekłej miedzi, która jest przetwarzana w konwertorze miedzi, w celu uzyskania większej czystości. Podobnie jak w metodzie Umicore miedź odlewa się w anody (o czystości 99,1% i 0,9% Au, Ag, Pt, Pd) i poddaje procesowi elektorafinacji [5].

Inna metoda pirometalurgiczna odzysku metali z odpadów elektronicznych jest stosowana w Ltd. Boliden Ronnskar Smelter w Szwecji. Rocznie tą metodą przerabianych jest 100 tys. ton odpadów z elektroniki. Złom elektroniczny jest materiałem wsadowym, wprowadzanym w różnych etapach procesu, w zależności od jego czystości. Złom o niskiej jakości jest ładowany do pieca Kaldo, z kolei złom zawierający duże ilości miedzi zostaje wprowadzany bezpośrednio do procesu konwertorowego. Materiał wsadowy ze złomem elektronicznym mieszany jest z koncentratami ołowiovymi. Piec Kaldo wytwarza stopy miedzi, z których odzyskiwane są metale, takie jak Cu, Ag, Au, Pd, Ni, Se, i Zn oraz pyły zawierające Pb, Sb, In i Cd. Emisja gazów jest poddawana obróbce, w celu wytworzenia kwasu siarkowego (VI) [5].

5. Podsumowanie

Na świecie coraz większym problemem stają się odpady elektroniczne. Znaczna ilość tych odpadów co roku jest dodawana do światowych zasobów odpadów. Rozwój technologiczny spowodował, że przewidywana długość życia urządzeń elektronicznych staje się coraz to krótsza, zwłaszcza w przypadku małych urządzeń elektronicznych takich jak telefony komórkowe, tablety czy małe laptopy. Skutkiem tego około 1 mln urządzeń zostanie wyrzuconych w ciągu 4-5 lat na świecie. Fakty te powinny być traktowane jako zachęta do recyklingu odpadów elektronicznych, który ma duże znaczenie dla środowiska. Oprócz cennych metali szlachetnych zużyty sprzęt elektroniczny posiada także substancje toksyczne, które stanowią poważne zagrożenie dla ludzkiego zdrowia, a także środowiska. Metale szlachetne w odpadach elektronicznych skoncentrowane są przede wszystkim w obwodach drukowanych, obwodach zintegrowanych itp. Różnorodność materiałowa tych elementów sprawia, że nie ma uniwersalnej metody przerobu tego rodzaju odpadów. Do odzysku metali szlachetnych z elektroniki wykorzystuje się tradycyjne metody pirometalurgiczne, czego przykładem jest huta Umicore w Belgii. Oprócz metod pirometalurgicznych, a także hydrometalurgicznych, biohydrometalurgicznych, posiadających zalety i wady poszukuje się nowych rozwiązań, które mogłyby udoskonalić bądź zastąpić już istniejące oraz praktykowane na świecie procesy. Naukowcy ciągle dążą do opracowania nowych technik, bardziej ekonomicznych i przyjaznych środowisku. Recykling złomu elektronicznego ze względu na zawartość metali

szlachetnych i innych jest więc atrakcyjną oraz realną opcją, zarówno jeśli chodzi o środowisko naturalne, a także ekonomię.

Literatura

1. Kumar A., Holuszko M., Croce D.: E-waste: An overview on generation, collection, legislation and recycling practices, *Resources, Conservation and Recycling*, 122, 2017, s.32-42.
2. Balde K., Wang F., Huisman J., Kuehr R.: *The Global E-Waste Monitor*. United Nations University, IAS – SCYCLE, Bonn, Germany, 2015.
3. Heacock M., Kelly C.B., Asante K.A., Birnbaum L.S., Bergman Å.L., Bruné M.: E-waste and harm to vulnerable populations: a growing global problem. *Environ. Health Perspect.*, 124 (5), 2015, s. 550-555.
4. Ustawa z dnia 11 września 2015r. o zużyтым sprzęcie elektrycznym i elektronicznym (Dz.U. z 2015r. poz. 1688).
5. Khaliq A., Rhamdhani M. A., Brooks G., Masood S.: Metal Extraction Processes for Electronic Waste and Existing Industrial Routes: A Review and Australian Perspective, *Resources* 3, 2014, s. 152-179.
6. Ari V.: A Review of Technology of Metal Recovery from Electronic Waste, *Book Chapter 6*, (2016), s.122-158.
7. Willner J., Fornalczyk A.: Złom elektroniczny jako źródło metali szlachetnych, *Przemysł chemiczny* 90/(11), 2011, s. 517-521.
8. Cui J., Roven H. J.: *Electronic waste, Waste: A handbook for Management*, Elsevier, 2011, s. 281-296.
9. Woynarowska A., Żukowski W.: *Współczesne metody recyklingu odpadów elektronicznych*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków, 2012.
10. Shuey S.A., Taylor P.: A Review of Pyrometallurgical Treatment of Electronic Scrap, In *Proceedings of the SME Annual Meeting*, Denver, CO, USA, February 2004, s. 23–25.
11. Kim B.S., Lee J.C., Seo S.P., Park Y.K., Sohn H.Y.: A process for extracting precious metals from spent printed circuit boards and automobile catalysts, *JOM* 2004, 56, s. 55–58.
12. Iji M., Yokoyama S.: Recycling of printed wiring boards with mounted electronic components, *Circuit World* 1997, 23, s. 10–15.
13. http://ewasteguide.info/valuable_materials_in_e_waste, 05.06.2017 r.
14. Fornalczyk A., Willner J., Francuz K., Cebulski J. : E-waste as a source of valuable metals, *Arch. Mater. Sci. Eng* 63, 2013, s. 87-92.
15. Namias J.: *The Future of Electronic Waste Recycling in the United States: Obstacles and Domestic Solutions*. Columbia University, New York, United States, 2013.
16. Veit H.M., Juchneski N.C. de F., Scherer J.: Use of gravity separation in metals concentration from printed circuit board scraps. *Revista Escola de Minas* 67 (1), 2014, s. 73–79.
17. Bosecker K.: Bioleaching: metal solubilization by microorganisms, *FEMS Microbiol. Rev.* 20 (3–4), 1997, s. 591–604.

Złom elektroniczny i jego charakterystyka

Słowa kluczowe: złom elektroniczny, drukowane płytki obwodowe, odzysk metali szlachetnych, recykling

Streszczenie: Jednym z szybko rozwijających się strumieni odpadów na świecie są odpady elektroniczne, zarówno pod względem ilości, ale także ich wpływu na środowisko. Powodem tego jest ciągły postęp technologii. W odpadach elektronicznych zawarte są m.in. metale szlachetne, które są cennym do pozyskania źródłem surowców, zapewniającym znaczne korzyści dla wielu gałęzi przemysłu. Jednak z uwagi na występowanie w złomie elektronicznym niebezpiecznych substancji, wymagane jest zastosowanie odpowiedniej metody recyklingu. Niniejszy artykuł przedstawia charakterystykę złomu elektronicznego, a także możliwości jego dalszego przerobu.

Electronic scrap and its characteristics

Keywords: Electronic scrap, printed circuit boards, recovery precious metals, recycling

Abstract: Electronic waste is one of the rapidly growing waste streams in the world, both in terms of quantity and their environmental impact. The main reason is the constant advancement of technology. Electronic waste includes precious metals, which are a valuable source of raw materials to acquire, providing many benefits to many industries. However, due to the presence of hazardous substances in electronic scrap, a suitable recycling method is required. This article describes the characteristics of electronic scrap, as well as the possibility of further processing.

Radosław Lubera¹, Mateusz Zaczek²

Nowoczesna koncepcja mobilności miejskiej oparta na systemie carsharingowym

1. Wstęp

Ciągle postępujące procesy urbanizacyjne obserwowane na większości terenów miejskich w Polsce sprawiają, że konieczne jest przedsięwzięcie działań prowadzących do powstawania nowych i rozwijania już istniejących koncepcji mobilności miejskiej. Niekorzystne zjawiska takie, jak nadmierna kongestia, wzrastające zużycie energii oraz nieefektywne wykorzystanie powierzchni miasta ze względu na powszechność posiadania osobowych środków transportu powoduje zasadność prowadzenia rozważań w zakresie wykorzystania współdzielenia samochodów na obszarach silnie zurbanizowanych. Prace koncepcyjne mające doprowadzić do praktycznego wykorzystania koncepcji carsharingu uruchomiono po raz pierwszy na terenie Polski w Warszawie. Klient indywidualny na szeroką skalę mógł z niego skorzystać jednak dopiero na przełomie sierpnia i września 2016 roku za sprawą przedsiębiorstwa Traficar w Krakowie. Niniejszy artykuł ma na celu przybliżenie tematyki carsharingu, jako jednej ze współcześnie stosowanych koncepcji mobilności miejskiej.

2. Carsharing – istota koncepcji

Carsharing to ciągle innowacyjny system, polegający na współkorzystaniu z samochodów, należących do miasta, firmy prywatnej, instytucji, czy też grupy osób, spośród których każda rezerwuje czas dostępu do samochodu. Taka koncepcja umożliwia użytkownikowi systemu korzystanie z zalet polegających m. in. na podziale stałych kosztów utrzymania pojazdu (takich, jak amortyzacja, czy ubezpieczenie samochodu) w ramach grupy osób korzystających z samochodów. Użytkownicy carsharingu mogą pobierać dedykowane pojazdy z parkingów i zwracać je tam po zakończeniu podróży. Usługa będąca przedmiotem niniejszego artykułu gwarantuje zatem dostęp do samochodu, bez konieczności jego posiadania [1].

Efektem wdrażania systemów carsharingowych na terenach miejskich jest efektywniejsze wykorzystanie zasobów, w szczególności w odniesieniu do przestrzeni miejskiej. System „pay-as-you-drive” motywuje dodatkowo do jak najrzadszego użytkowania samochodu i wykorzystywania środków transportu przyjaznych środowisku. Zjawisko to prowadzi to do zmniejszenia zużycia

¹ Radoslaw.Lubera@polsl.pl, Instytut Zarządzania, Administracji i Logistyki, Wydział Organizacji i Zarządzania, Politechnika Śląska, <http://woiz.polsl.pl/>

² Mateusz.Zaczek@polsl.pl, Instytut Zarządzania, Administracji i Logistyki, Wydział Organizacji i Zarządzania, Politechnika Śląska, <http://woiz.polsl.pl>

energii, redukcji hałasu, a także zmniejszenia emisji lokalnych zanieczyszczeń (m.in. CO₂). Doświadczenia administrujących funkcjonującymi za granicą systemów carsharing wskazują wyraźnie na fakt, iż jest to innowacyjne rozwiązanie pozwalające na redukcję liczby samochodów występujących w gospodarstwach domowych, redukcję pasażero-kilometrów przejechanych poszczególnymi samochodami, wzrost częstotliwości użytkowania środków transportu zbiorowego oraz innego rodzaju pro-ekologicznych środków transportu miejskiego. Carsharing to również instrument wykorzystywany do ograniczania miejsc parkingowych w realizowanych inwestycjach lub do zmniejszenia uciążliwości problemów związanych z parkowaniem na obszarach miejskich [2].

Leksykalnie, „carsharing” to obecnie powszechnie przyjęty termin w nomenklaturze międzynarodowej. Wywodzi się on z języka angielskiego i oznacza po prostu „praktykę dzielenia się samochodem w celu odbywania regularnych podróży” [3].

2.1. Czy carsharing to po prostu wypożyczalnia samochodów?

Prowadząc dywagacje na temat carsharingu z pozycji laika, nie trudno odnieść wrażenia, że nie różni się on zbyt wiele od tradycyjnego korzystania z wypożyczalni samochodów. Natomiast różnic pomiędzy systemem carsharingowym a tradycyjnymi wypożyczalniami samochodów należy doszukiwać się w kilku obszarach. Podstawowe różnice zarysowano w Tabeli 1.

Tabela 1. Tradycyjna wypożyczalnia samochodów a system carsharingowy

Tradycyjna wypożyczalnia samochodów	Carsharing
• Ograniczone godziny pracy placówki • Wymaganie zaangażowania obsługi wypożyczalni na etapie wypożyczenia oraz zwrotu • Opłata uiszczana zazwyczaj za dobę użytkowania • Konieczność zwracania pojazdu w miejsce jego pobrania • Konieczność ponoszenia dodatkowych opłat w postaci kosztów paliwa oraz ubezpieczenia pojazdu	• Dostęp do samochodów 24h na dobę • Proces w pełni zautomatyzowany, obsługiwany dzięki wykorzystaniu aplikacji niewymagającej wsparcia osób obsługujących system • Opłata uiszczana za liczbę godzin użytkowania pojazdu (w niektórych przypadkach nawet naliczanie minutowe) • Liczne punkty odbioru/zwrotu pojazdów zlokalizowane na obszarze działania systemu, na ogół skomunikowane z siecią transportu publicznego • Koszty paliwa i ubezpieczenie wliczone w cenę usługi

Źródło: [Opracowanie własne na podstawie [4]]

3. Modele organizacji systemu carsharingowego

System carsharingowy powstawał na różnych kontynentach, co wpływa na różnice w jego zorganizowaniu w poszczególnych krajach. Twórcą oraz

operatorem systemu może być podmiot prywatny, jednostka publiczna lub użytkownicy zorganizowani w formie spółki, spółdzielni lub grupy funkcjonującej ad hoc. Autorzy Raportu: Transit Cooperative Research Programme “Car-sharing. Where and how it succeeds”, stwierdzili że istnieje kilka modeli systemu carsharingowego, biorąc pod uwagę model w jakim system funkcjonuje oraz strukturę organizacyjną podmiotu. W ramach tej struktury wyróżniono w Tabeli 2. trzy główne typy organizacji systemów carsharing [5].

Tabela 2. Modele organizacji systemu carsharingowego

Nastawiony na zysk (for - profit)	Nie nastawiony na zysk (non – profit)	Spółdzielczy
System jest uruchamiany i obsługiwany przez komercyjne podmioty działające w celu osiągnięcia profitu. Przykładami takich podmiotów mogą być przedsiębiorstwa funkcjonujące jedynie, jako operatorzy systemu carsharing, tacy jak Zipcar, StattAuto, GoGet, producenci samochodów np. BMW, Toyota, Daimler lub też firmy wypożyczalnie samochodów oferujące carsharing, jako dodatkową jedną z dodatkowych usług np. Hertz, WeCar.	System jest zwykle uruchamiany przez organizacje lokalne lub podmioty kwalifikujące się do sektora publicznego np. urzędy miast lub agencje transportowe. W celu spełnienia założeń społecznych związanych z dostarczaniem alternatywy dla użytkowników samochodów prywatnych i wpływaniem na zmianę niewłaściwych rozwiązań komunikacyjnych. Przykładem tego typu systemu jest: yelo w La Rochelle, Autobleue w Nicei, City CarShare, w San Francisco.	System jest zarządzany przez osoby, które wykupując udziały w organizacji przyłączają się do zarządzania przedsięwzięciem. W praktyce udziały te funkcjonują, w podobny sposób jak podlegająca zwrotowi kaucja pobierana przez operatorów for-profit oraz non-profit. Przykładem systemu spółdzielczego może być system Cooperative Auto Network działający w Vancouver lub uruchomiony w 1987 r. szwajcarski Mobility, działający jako spółdzielnia 17 osób współdzielących jeden samochód.

Źródło: [Opracowanie własne na podstawie [5]]

Modelem aktualnie coraz częściej stosowanym, oprócz trzech wyżej wymienionych, jest funkcjonowanie systemu zgodnie z zasadą „Peer-to-Peer”, w ramach której flota pojazdów jest udostępniania przez prywatnych właścicieli osobom trzecim, na krótki okres czasu. System ten przypomina komercyjne rozwiązania carsharingowe, z tą różnicą, że tradycyjna flota pojazdów zastąpiona jest flotą wirtualną, którą tworzą samochody prywatnych właścicieli uczestniczących w programie. W celu sprawnej wymiany informacji, o osobach oferujących pojazdy i użytkownikach chcących je wypożyczyć, uruchamiane są specjalne portale internetowe oraz aplikacje na telefony komórkowe. Przykładami tego typu systemów są: RelayRides, Wheel, Getaround (USA), Peer2Peer Carsharing (Hiszpania), P2P (Niemcy) [6].

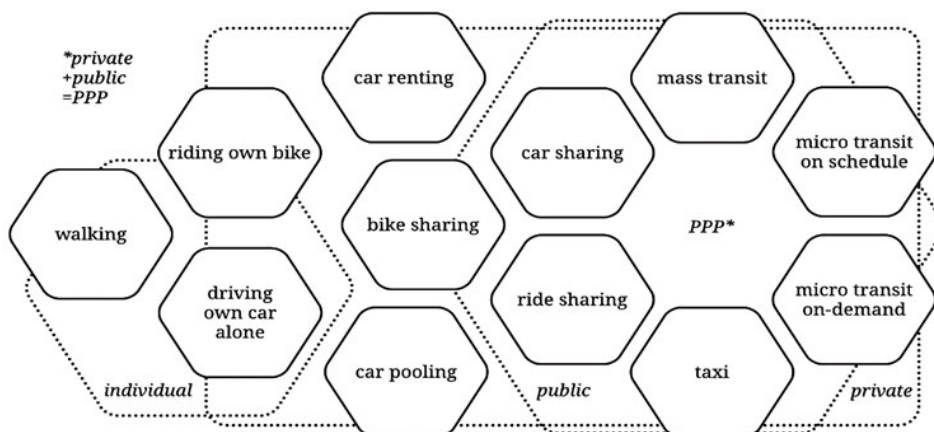
4. Modele finansowania systemu carsharingowego

Pod względem finansowania systemu wyróżnić można modele:

Tabela 3. Modele finansowania systemu carsharingowego

Model prywatny	System został uruchomiony oraz funkcjonuje w oparciu o fundusze prywatne. Rozwiązanie stosowane przez większość organizacji nastawionych na zysk (for-profit).
Model publiczny	System został uruchomiony oraz funkcjonuje w oparciu o fundusze publiczne należące do miasta. Finansowanie projektu polega przede wszystkim na zakupie, organizacji, utrzymaniu floty i infrastruktury towarzyszącej, ale również na prowadzeniu administracji projektu oraz przeprowadzaniu prac badawczych. Rozwiązanie stosowane przez większość organizacji nie nastawionych na zysk (non-profit).
Model partnerstwa publiczno-prywatnego (PPP)	Partnerstwo publiczno-prywatne jest formą współpracy pomiędzy sektorem prywatnym publicznym, w celu realizacji określonych założeń projektu lub świadczenia usług tradycyjnie dostarczanych tylko przez sektor publiczny. Uznaje się, że w PPP obie strony osiągają korzyści, odpowiednie do stopnia realizowanych przez nie zadań. Przez umożliwienie każdej ze stron prowadzenie działań zgodnych z specyfikacją ich sektora, publiczne usługi oraz infrastruktura są realizowane w sposób najbardziej efektywny ekonomicznie. Głównym celem PPP jest, kształtowanie takich stosunków między stronami, aby ryzyko ponosiła ta strona, która najlepiej potrafi je minimalizować.

Źródło: [Opracowanie własne na podstawie [5]]



Rysunek 1. Umiejscowienie carsharingu w sektorach indywidualnym, publicznym i prywatnym.

Źródło: [7]

Wszystkie modele finansowania systemów carsharingowych są stosowane w mniejszym lub większym stopniu, jednak z doświadczeń operatorów zajmujących się tym problemem w krajach Europy Zachodniej wynika, że carsharing w całości umiejscawiany jest zarówno w sektorze publicznym, jak i w sektorze PPP. Jego dokładne ulokowanie obrazuje Rysunek 1.

5. Założenia do praktycznego zastosowania koncepcji carsharingu

Struktura systemu carsharingowego zorientowana jest na szeroko pojęty komfort cywilizacyjny, przyszłość systemu logistycznego miasta jako całości, a także zrównoważony rozwój oraz problematykę ochrony środowiska. Systemy oparte o ideę carsharingu już dzisiaj są popularne w dużych miastach europejskich, takich jak: Berlin, czy Paryż. Usługa mobilna przyjmuje różne formy, co umożliwia wprowadzenie klasyfikacji carsharingu uwzględniającej **dwa jego podstawowe rodzaje**[8]:

- station model - z wykorzystaniem sztywno ustalonych miejsc odbioru i odstawiania pojazdów,
- free-floating model - czyli carsharing z uwzględnieniem swobodnego odstawiania pojazdu w dowolnym miejscu precyzyjnie określonego terenu miasta,

Proponowana na potrzeby niniejszego artykułu koncepcja, opiera się na wykorzystaniu samochodów elektrycznych. Decyzja dotycząca wyboru **sposobu napędzania samochodów** uwzględniać powinna analizę czynników środowiskowych, takich jak np. aktualny stan jakości powietrza oraz poziom hałasu obserwowany w mieście. W przypadku wysokiego poziomu uciążliwości czynników środowiskowych dla komfortu życia i zdrowia mieszkańców oraz znacznego stopnia szkodliwości dla środowiska, naturalnym rozwiązaniem wydaje się wykorzystanie pojazdów elektrycznych, których eksploatacja nie powinna pogłębiać obserwowanych problemów [9].

Kolejnym aspektem w obszarze którego należałoby prowadzić rozważania jest **sposób ładowania akumulatorów** (w przypadku wykorzystania pojazdów elektrycznych; w innym wypadku - sposób tankowania samochodów). Kierując się w dalszym ciągu kryterium zrównoważonego rozwoju i dbałości o środowisko naturalne, warto położyć nacisk na energię odnawialną, która może być wytwarzana np. odnawialnych źródeł energii. Potencjalnym rozwiązaniem mogą być terminale ładujące zasilane dzięki panelom fotowoltaicznymi.

Kolejnym elementem systemu wymagającym zdefiniowania jest jego **użytkownik**. Jedną z możliwości ukonstytuowania modelu danego systemu zakłada, że użytkownikiem może być każdy mieszkaniec miasta lub terenów przyległych do miasta objętego systemem. Usługa e-mobilności może być również dostępna dla osób przyjezdnych, turystów oraz mieszkańców bardziej odległych miast i wsi. Każdy użytkownik systemu musi spełniać pewne warunki umożliwiające mu korzystanie z usługi. Do przykładowych wymagań stawianych użytkownikowi należą [10]:

- odpowiedni wiek użytkownika - np. ukończone co najmniej 18 lat,

- posiadanie aktualnego prawa jazdy - np. od co najmniej dwóch lat,
- konieczność dysponowania dowodem osobistym w celu ewentualnego potwierdzenia tożsamości użytkownika,
- znajomość regulaminu (wiedza niezbędna dla użytkownika infrastruktury systemu usług e-mobilności),
- posiadanie karty użytkownika - umożliwiającej kontakt z klientem i wydawanej podczas rejestracji do systemu usług.

Ustalając sposób funkcjonowania systemu należy wskazać również obowiązujący **sposób rezerwowania pojazdu**. Zgodnie z proponowaną koncepcją - rezerwacji pojazdu można dokonać on-line, dzięki dedykowanej aplikacji na smartfony lub bezpośrednio przy pulpicie kontaktowym umieszczonym na stacji wypożyczania samochodu. Rezerwacja pojazdu wymaga podania numeru karty użytkownika, która zawiera dane niezbędne do identyfikacji klienta oraz komunikowania się z nim w celu uregulowania zapłaty. Usługobiorca zobowiązany jest do podania daty odbioru pojazdu, a także okresu czasowego, w którym przewiduje korzystanie z usługi. W wyznaczonym miejscu, użytkownik przykładą kartę i wprowadza hasło utworzone w trakcie rezerwacji pojazdu. Dodatkowy środek zabezpieczający to wymaganie potwierdzenia, że klient posiada ważne prawo jazdy i nie znajduje się pod wpływem alkoholu, czy środków oburzających. Po zakończeniu identyfikacji usługi, jeden z terminali informuje użytkownika o dostępności pojazdu z wykorzystaniem sygnałów świetlnych. Klient przykładą kartę użytkownika do czytnika RFID w miejscu gniazda ładowania EV, odłącza kabel elektryczny i może w pełni korzystać z usługi. Chcąc rozpocząć użytkowanie wypożyczonego samochodu, klient zobowiązany jest do zweryfikowania stanu pojazdu i w razie zauważenia awarii - niezwłocznego poinformowania administratora systemu [11].

Jeśli chodzi o **procedurę zwrotu pojazdu**, użytkownik jest zobligowany do oddania pojazdu przed upływem czasu podanego w trakcie rezerwacji. Prawidłowy zwrot pojazdu zakłada umieszczenie samochodu na stacji wypożyczenia oraz podłączenie go do terminala ładującego. Szyby oraz drzwi pojazdu winny być zamknięte, co dzieje się automatycznie po wylogowaniu się z systemu. Jeżeli doszło do ewentualnego wypadku lub kolizji powstałej z winy użytkownika, może on zostać obciążony dodatkowymi kosztami.

5.1. Klasyfikacja pojazdów ze względu na źródło energii zasilającej

W zależności od potrzeb użytkowników, dostępnych technologii i strategii rozwoju rynku, producenci samochodów oferują zróżnicowane rodzaje pojazdów zasilanych alternatywnymi źródłami energii [12].

Tabela 4. Klasyfikacja pojazdów ze względu na źródło energii zasilającej

Typ pojazdu	Specyfikacja
Pojazd hybrydowy	Samochód wyposażony w silnik spalinowy oraz jeden lub kilka silników elektrycznych. Silniki elektryczne wykorzystują energię odzyskiwaną podczas hamowania oraz nadwyżki energii wytwarzanej w wyniku pracy silnika spalinowego. Energia ta jest magazynowana w akumulatorach/bateriach, zazwyczaj litowo-jonowych. Przykłady: Toyota Prius, Lexus CT 200h.
Pojazd elektryczny	Pojazd typu „plug-in hybrid” (Plug-in Hybrid Electric Vehicle – PHEV), wyposażony w silnik elektryczny i spalinowy, które pracują równolegle. W przeciwieństwie do pojazdu hybrydowego, akumulator w pojazdach plug-in hybrid można doładowywać korzystając z zewnętrznego źródła zasilania. Przykłady: Chevrolet Volt, BYD Tang.
	Pojazd wyposażony w silnik elektryczny i, dodatkowo, w silnik spalinowy (Range Extended Electric Vehicle – REEV), który może w razie potrzeby wytworzyć energię konieczną do naładowania akumulatora zapewniającego napęd elektryczny. Przykład: BMW i3 REx.
	Pojazd wyposażony wyłącznie w silnik elektryczny i zasilany akumulatorem (Battery Electric Vehicle - BEV), Przykłady: Tesla S, Nissan Leaf.
	Pojazd elektryczny z ogniwami paliwowymi (Fuel Cell Electric Vehicles – FCEV), zasilanymi wodorem. Przykłady: Toyota Mirai, Honda Clarity.
Pojazd zasilany LPG	Pojazd z napędem na płynny gaz ziemny (ang. Liquefied Petroleum Gas)
Pojazd zasilany CNG	Pojazd z napędem na sprężony gaz ziemny (ang. Compressed Natural Gas)

Źródło: [Opracowanie własne na podstawie [12]]

6. Podsumowanie

Ciągły rozwój polskich miast wiąże się z szeregiem problemów cywilizacyjnych, z powodu których przemieszczanie się w ich obrębie staje się uciążliwe. Niejednokrotnie wyzwaniem staje się trywialny, co dziennie napotykan problem parkowania prywatnych, czy też służbowych samochodów. Wywołany jest on nieefektywnym wykorzystaniem pojazdów, które aktywnie użytkowane są przeciętnie przez raptem kilka minut w ciągu dnia. Kolejnym aspektem, którego uciążliwość może wzrastać w przyszłości jest szkodliwość tradycyjnych środków transportu miejskiego dla środowiska. Rozwiązanie dla powyżej zarysowanych problemów stanowić może nowoczesna koncepcja mobilności miejskiej oparta o systemy carsharingowe, której przybliżenie było celem niniejszego artykułu.

Literatura

1. Rudnicki A. z zespołem: Innowacje na rzecz zrównoważonego transportu miejskiego. Doświadczenia z realizacji projektu Unii Europejskiej CIVITAS-CARAVEL, PiT Kraków 2010.

2. Döring T., Aigner B.: E-mobility: realistic vision or hype – an economic analysis, w Przegląd Elektrotechniczny (Electrical Review, R. 87 NR 3/2011.
3. https://en.oxforddictionaries.com/definition/car_sharing [dostęp: 16.05.2017 r.].
4. www.pl.wikipedia.org/wiki/Car-sharing (dostęp: 21.02.2014).
5. Transit Cooperative Research Programme: Car-sharing. Where and how it succeeds. Transpiration Research Board, 2005.
6. <http://p2pcarsharing.us.com> (dostęp: 22.05.2015).
7. Mobility and the Sharing Economy: Potential to Facilitate the First- and Last-Mile Public Transit Connections.
8. Katzev R., Car Sharing: A New Approach to Urban Transportation Problems, Analyses of Social Issues and Public Policy, Vol. 3, No. 1, 2003, pp. 65—86.
9. Chaouachi A., Framework for Electric Vehicles and Photovoltaic Synergies, Catalin Felix Covrig, Gianluca Fulli, 2016.
10. Litman T., Evaluating Carsharing Benefits, Victoria Transport Policy Institute 17 September, 2015.
11. Kugler M., Osswald S., Frank Ch., Lienkamp M., Assessment of Electromobility in Non-Urban Environments, Institute of Automotive Technology, Technische Universität München, Garching b. München, Germany.
12. Thiel Ch., Krause J., Dilara P.: Electric vehicles in the EU from 2010 to 2014 - is full scale commercialisation near?, JRC Science and Policy Report, Publications Office of the EU, 2015.

Nowoczesna koncepcja mobilności miejskiej oparta na systemie carsharingowym

Słowa kluczowe: carsharing, mobilność miejska, elektromobilność, ekonomia współdzielenia

Streszczenie: Niniejszy artykuł ma na celu wprowadzenie czytelnika do tematyki nowoczesnej koncepcji mobilności miejskiej, jakim jest zastosowanie koncepcji carsharingu. Jego autorzy wskazali na leksykalne pochodzenie terminu, po czym zasygnalizowali podstawowe elementy różniące analizowaną koncepcję od wykorzystania tradycyjnych wypożyczalni samochodów. W artykule wskazano również modele organizacji systemu carsharingu, a także modele jego finansowania. Ponadto zaprezentowano propozycje założeń do praktycznego wdrożenia systemu carsharingu na terenach miejskich.

The modern concept of urban mobility based on car-sharing system

Keywords: carsharing, urban mobility, electromobility, sharing economy

Abstract: This article is aimed on introducing to the subject of modern concept of urban mobility, which is the application of carsharing's concept. Article's authors pointed the lexical origin of the term, and then signaled basic elements that are different for analyzed concept of carsharing and the use of traditional car rental. The article also presents models of carsharing's organization, as well as models of its financing. Additionally, there were presented some assumptions' proposals for the practical implementation of the carsharing system in urban areas.

Magdalena Markiton¹, Karolina Matuszek², Piotr Latos³

Przemysłowe zastosowania cieczy jonowych

1. Budowa i właściwości cieczy jonowych

Ciecze jonowe (ang. *Ionic Liquids*, *ILs*) są innowacyjnymi solami o szerokim spektrum zastosowań. Jak każda sól, także ciecze jonowe są zbudowane z kationu i anionu, jednakże jony te charakteryzują się specyficzną budową. Kation cieczy jonowej musi być organiczny, duży i niesymetryczny, natomiast anion może być zarówno organiczny jak i nieorganiczny i nie ma znaczenia jego rozmiar. Przykłady najczęściej występujących jonów w cząsteczkach cieczy jonowych przedstawiono na rysunku 1.

W klasycznych solach jak np. chlorku sodu, kation i anion są symetryczne i mają zbliżone rozmiary, przez co występują między nimi duże oddziaływania elektrostatyczne. Jony w tego typu soli tworzą uporządkowaną i silną sieć krystaliczną, dzięki czemu związek jest ciałem stałym o wysokiej temperaturze wrzenia. Niesymetryczność i wielkość jonów w cieczy jonowej zaburzą regularną sieć krystaliczną, w konsekwencji czego związki te charakteryzują się niską temperaturą topnienia. Według definicji ciecze jonowe są to sole, których temperatura topnienia jest niższa od 100 °C, ale wiele z nich jest już cieczami w temperaturze pokojowej (tak zwane niskotemperaturowe ciecze jonowe, ang. *Room Temperature Ionic Liquids*, *RTILs*). Ciecze jonowe charakteryzują się wieloma innymi właściwościami np. niską prężnością par, niepalnością, stabilnością termiczną, przewodnictwem elektrycznym, dużą pojemnością cieplną, zdolnością rozpuszczania różnego typu związków chemicznych, a także projektowalnością właściwości poprzez połączenie ze sobą odpowiedniego kationu i anionu. Szacuje się, że teoretycznie istnieje 10^{18} kombinacji kation – anion [1].

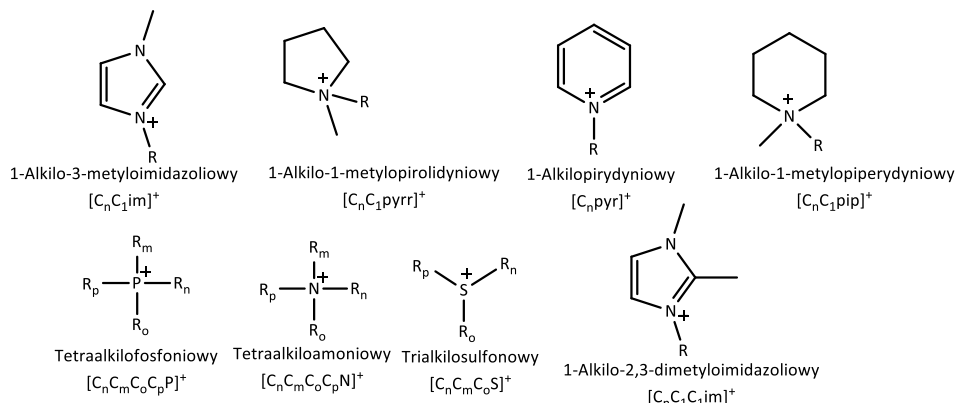
Ze względu na liczne zalety ciecze jonowe w ostatnich latach cieszą się ogromnym zainteresowaniem w środowisku naukowym, co obrazuje wykres liczby rekordów wyszukanych w chemicznej bazie danych SciFinder® po wpisaniu zapytania *Ionic Liquids* (rysunek 2). Jeden z artykułów przeglądowych z zakresu tej tematyki, autorstwa Thomasa Weltona, był cytowany już ponad 10 000 razy [2].

¹ Magdalena.Markiton@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <http://strona.polsl.pl/>

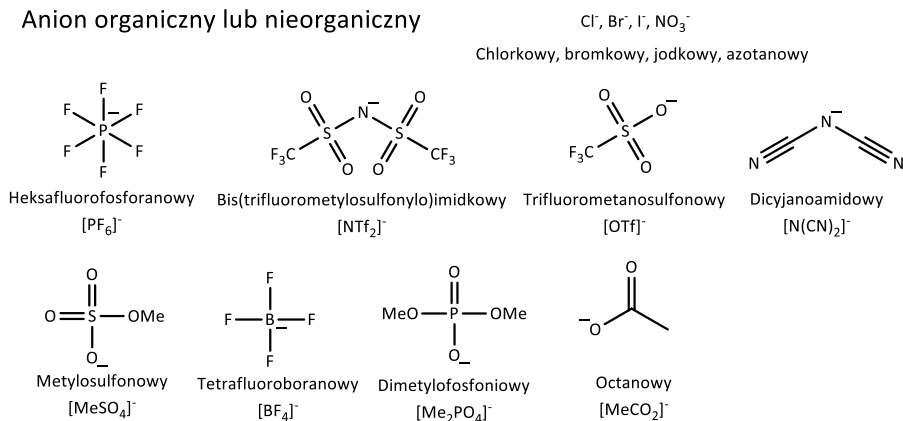
² Karolina.Matuszek@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <http://strona.polsl.pl/>

³ Piotr.Latos@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <http://strona.polsl.pl/>

Kation organiczny

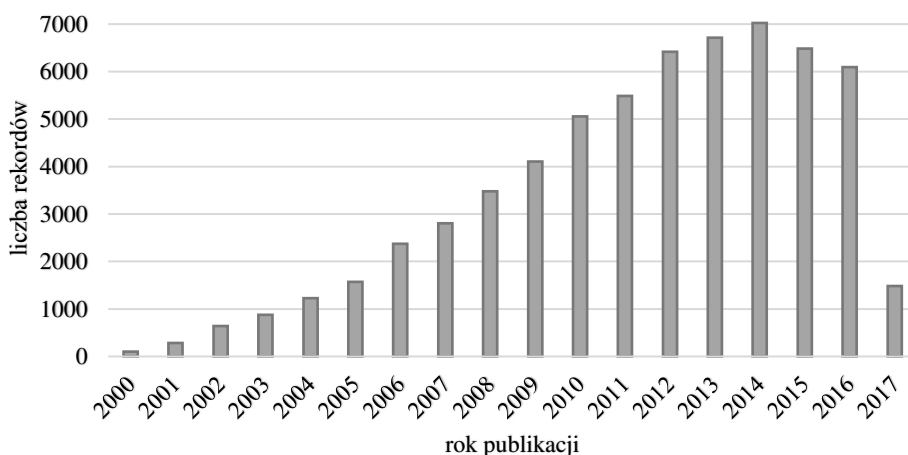


Anion organiczny lub nieorganiczny



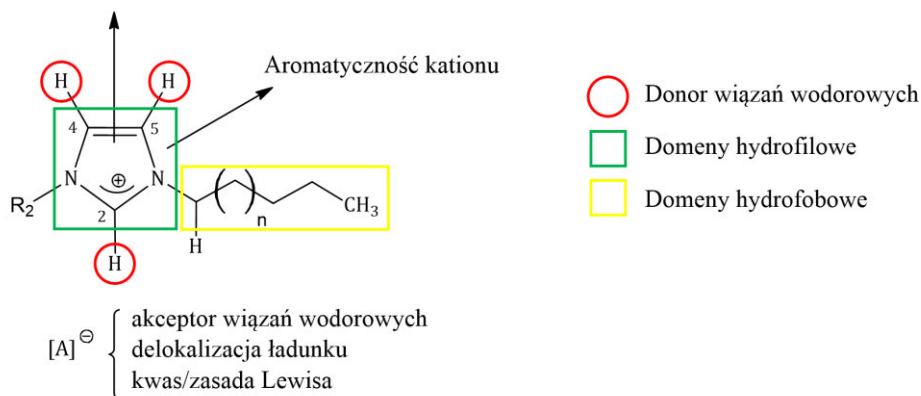
Rysunek 1. Przykłady kationów i anionów, z których mogą być zbudowane ciecze jonowe
[Opracowanie własne na podstawie [3]]

Charakterystyczna budowa cieczy jonowych sprawia, że mogą one mieć zróżnicowane właściwości fizyczne i chemiczne. Na przykładzie jednego z najczęściej stosowanych kationów (dialkiloimidazoliowego, rysunek 3) można zaobserwować obecność w cząsteczce domen hydrofilowych, hydrofobowych oraz donorów wiązań wodorowych, które odpowiadają za oddziaływania elektrostatyczne, oddziaływania π - π oraz rozpuszczalność w cieczach jonowych zarówno związków polarnych, jak i niepolarnych. Anion cieczy jonowej może z kolei pełnić rolę akceptora wiązań wodorowych, a także posiadać właściwości kwasowo-zasadowe [4].



Rysunek 2. Wykres liczby rekordów wyszukanych w bazie danych SciFinder® zawierających wyrażenie *Ionic Liquids*; stan na 1.04.2017 [Opracowanie własne]

Oddziaływania elektrostatyczne

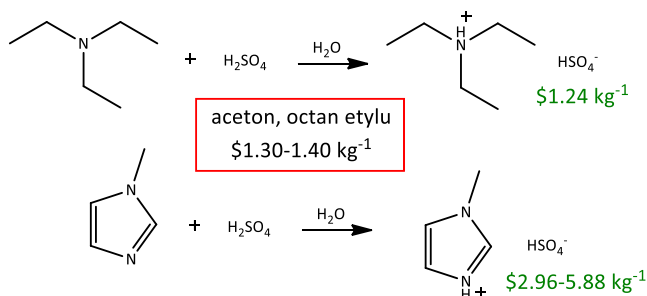


Rysunek 3. Możliwe oddziaływania cieczy jonowej związane z jej budową [4]

1.1. Koszty produkcji cieczy jonowych

Istnieje powszechne przekonanie, że ciecze jonowe są związkami drogimi. Faktycznie, niektóre mogą charakteryzować się wysoką ceną, zwłaszcza te, w których jednym z etapów otrzymywania jest reakcja czwartorzędowania aminy związkiem alkilowym. Ponadto duże koszty generować może również procedura oczyszczania cieczy jonowej. Istnieją jednak bardzo tanie rozwiązania. W prestiżowym czasopiśmie *Green Chemistry* opublikowano w 2014 roku artykuł, w którym naukowcy zamodelowali w symulatorze procesowym Aspen® wielkotonażową (144 tys. t/rok) instalację do produkcji prostych cieczy jonowych opartych o kwas siarkowy(VI) (rysunek 4). W reaktorze typu zbiornikowego z mieszałem umieszcza się aminę, a następnie wkrapla roztwór kwasu

siarkowego(VI) w wodzie. Odparowująca z reaktora woda odbiera ciepło reakcji. Następnie ciecz jonowa poddawana jest osuszeniu, a odparowana woda zawracana jest do procesu. Naukowcy wykazali, że zależnie od użytej do procesu aminy można otrzymać ciecz jonową w cenie porównywalnej z klasycznymi rozpuszczalnikami organicznymi takimi jak aceton czy octan etylu [5].



Rysunek 4. Przykład tanich cieczy jonowych, opartych o kwas siarkowy(VI) [5]

2. Zastosowania cieczy jonowych w przemyśle chemicznym

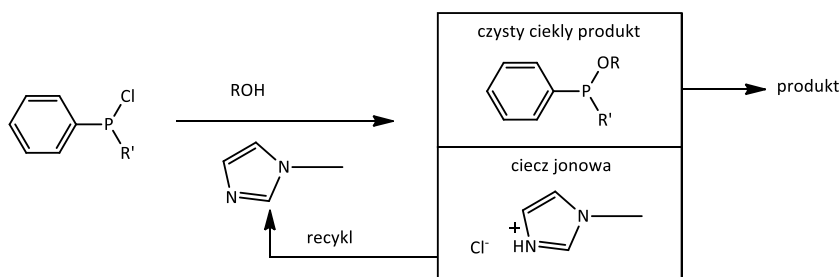
W konsekwencji wielu zalet, a przede wszystkim możliwości projektowalności pod kątem konkretnego przeznaczenia, ciecze jonowe mają bardzo szerokie zastosowania w wielu dziedzinach nauki i przemysłu m. in. W elektrochemii, medycynie, biotechnologii, przemyśle rafineryjnym i oczywiście chemicznym. W tabeli 1 przedstawiono badane w skali pilotowej oraz skomercjalizowane na skalę przemysłową procesy wykorzystujące ciecze jonowe. W procesach chemicznych ciecze jonowe mogą pełnić różnorakie funkcje, jednak najczęściej pełnią rolę katalizatora i/lub rozpuszczalnika reakcji.

Tabela 1. Zastosowanie cieczy jonowych w przemyśle chemicznym

Firma	Proces	Funkcja IL	Skala
BASF	oczyszczanie kwasów	dodatek	przemysłowa
	destylacja ekstrakcyjna	ekstrahent	pilotowa
	chlorowanie	roztwarzalnik	przemysłowa
IFP	dimeryzacja olefin	roztwarzalnik	pilotowa
Degussa	hydrosilacja	roztwarzalnik	pilotowa
	homogenizacja	dodatek	przemysłowa
Arkema	fluorowanie	roztwarzalnik	pilotowa
Chevron Phillips	oligomeryzacja olefin	katalizator	pilotowa
Scionix	galwanotechnika	elektrolit	pilotowa
Eli Lilly	rozszczepienie eterów	katalizator	pilotowa
Air Products	magazynowanie gazów	stabilizator	pilotowa
Iolitec	oczyszczanie cieczy	dodatek	przemysłowa
Linde	kompresja cieczy	tlócenie cieczy	pilotowa

Źródło: [6]

Pierwszą firmą, która zastosowała ciecz jonową w wielkotonażowym procesie przemysłowym, był BASF – światowy potentat branży chemicznej, który w 2002 roku wdrożył proces otrzymywania alkoksyfenylofosfin (proces BASIL™). W procesie tym powstaje ubocznie kwas solny, który jest wiązany poprzez dodatek do mieszaniny reakcyjnej 1-metyloimidazolu, w wyniku czego tworzy się *in situ* chlorek 1-metyloimidazoliowy. W ten sposób nie dość, że łatwo wychwytuje się uciążliwy produkt uboczny to znacznie upraszcza się węzeł wydzielania produktu – mieszanina poreakcyjna jest dwufazowa: jedną fazę stanowi ciecz jonowa, którą można zawrócić do węzła reakcji, a drugą czysty produkt (rysunek 5). Zastosowanie cieczy jonowej pozwoliło na zmianę konstrukcji reaktora ze zbiornikowego o pojemności 20 m³ do kilkunastocentymetrowego reaktora wtryskowego, dzięki czemu osiągnięto 100-krotnie większą zdolność produkcyjną, a wydajność wzrosła z 50 do 98% [7].

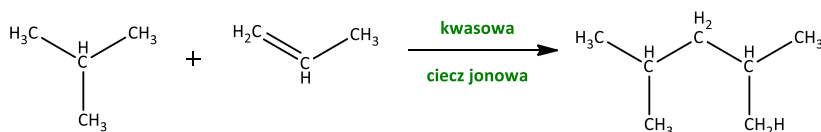


Rysunek 5. Produkcja dietoksyfenylofosfiny według technologii firmy BASF [7]

W 2011 roku firma Petronas przy współpracy z jednym z największych ośrodków badających ciecze jonowe na świecie – Queens University Ionic Liquid Laboratory Research Centre w Belfaście (*QUILL*) wdrożyła proces usuwania różnych form rtęci z gazu ziemnego za pomocą chloromiedzianowej cieczy jonowej osadzonej na stałym nośniku (proces Hycapure Hg™). Rtęć wylapywana jest w wyniku utleniającego rozpuszczania i kompleksowania do cieczy jonowej tworząc jej stabilny anion. Pozwala to na usunięcie nawet do 20 % masowych rtęci. Opisany proces oczyszczania gazu ziemnego jest przykładem wzorowej współpracy pomiędzy jednostką naukową, a przemysłem, gdyż opracowanie technologii od skali laboratoryjnej poprzez pilotową aż do wielkotonażowej instalacji zajęło tylko 4 lata. Instalacja ta działa obecnie już w kilku rafineriach firmy Petronas [8].

W 2016 roku firma Honeywell UOP ogłosiła wdrożenie nowej technologii produkcji wysokooktanowych składników benzyn z zastosowaniem kwasowych cieczy jonowych jako katalizatorów (proces ISOALKY™). Technologia została opracowana przez firmę Chevron U.S.A. Inc.. Zastosowanie cieczy jonowej pozwala na eliminację dotychczas stosowanego katalizatora czyli wysoce toksycznego i korozyjnego kwasu fluorowodorowego, co przekłada się na wzrost bezpieczeństwa procesu i jakości produktu. Ponadto zastosowanie cieczy jonowej pozwala na kilkusetkrotne mniejsze zużycie katalizatora oraz otrzymywanie

produktów z wysokimi wydajnościami i selektywnościami w temperaturze poniżej 100 °C (rysunek 6) [9].



Rysunek 6. Schemat reakcji alkilowania izobutanu propylenem [Opracowanie własne]

Znane są również instalacje pilotażowe wykorzystujące ciecze jonowe. Firma IFP (*Institut Français du Pétrole*) zaproponowała modernizację technologii Dimersol. Proces ten polega na dimeryzacji propenu lub butenów do odpowiednich rozgałęzionych heksenów lub oktenów. Opracowana przez firmę IFP nowa technologia Difasol wykorzystuje chloroglinianową ciecz jonową jako rozpuszczalnik, w której rozpuszcza się substrat i katalizator niklowy, a nie rozpuszcza się produkt. Dlatego też podczas reakcji tworzy się układ dwufazowy, co pozwala na łatwe wydzielenie produktu oraz proste zawrócenie fazy katalitycznej (roztwór + katalizator) do następnego cyklu [10].

Inny przykład możliwości przemysłowego zastosowania cieczy jonowych to pilotażowa instalacja alkilowania benzenu etylenem. Zastosowanie chloroglinianowych cieczy jonowych pozwoliło na 100-krotny wzrost szybkości tej reakcji [11].

3. Podsumowanie

Ciecze jonowe, choć intensywnie badane w ciągu ostatniego dziesięciolecia, nadal są jedną z najbardziej perspektywicznych grup związków. Ich unikatowe właściwości, a także mnogość kombinacji kation-anion pozwalają dobrać odpowiednią ciecz do konkretnego zastosowania, dzięki czemu nowe możliwości aplikacyjne tych soli są wciąż bardzo szerokie. Równocześnie coraz więcej dotąd opisanych pomysłów jest przenoszonych na skalę pilotową, a nawet przemysłową. Na ogół wdrożenie procesu z udziałem cieczy jonowych przynosi spektakularne korzyści względem klasycznych rozwiązań. Należy więc spodziewać się dalszego, intensywnego rozwoju tematyki cieczy jonowych w aspekcie ich przemysłowego zastosowania.

Literatura

1. T. L. Greaves, C. J. Drummond, *Chem Rev.*, 2008, 108(1), 206.
2. T. Welton, *Chem. Rev.*, 1999, 99, 2071.
3. H. Niedermeyer, J. P. Hallett, I. J. Villar-Garcia, P. A. Hunt, T. Welton *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 7780.
4. H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan. *Appl. Catal. A.*, 2009, 373, 1.
5. L. Chen, M. Sharifzadeh, N. M. Dowell, T. Welton, N. Shah, J. P. Hallett, *Green Chem.*, 2014, 16, 3098.
6. P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.

7. M. Freemantle, *Chem. Eng. News.*, 2003, 81, 9.
8. M. Abai, M. P. Atkins, A. Hassan, J. D. Holbrey, Y. Kuah, P. Nockemann, A. A. Oliferenko, N. V. Plechkova, S. Rafeen, A. A. Rahman, R. Ramli, S. M. Shariff, K. R. Seddon, G. Srinivasan, Y. Zou, *Dalton Trans.*, 2015, 44, 8617.
9. https://www.uop.com/?press_release=honeywell-uop-introduces-ionic-liquids, dostęp 15.05.2017.
10. <http://www.ionicliquid.org/en/application/2014-04-24/26.html>, dostęp 15.05.2017.
11. N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem Soc Rev.*, 2008, 37(1), 123.

Przemysłowe zastosowania cieczy jonowych

Słowa kluczowe: ciecze jonowe, przemysł chemiczny, nowoczesne procesy chemiczne, nowe technologie przemysłowe

Streszczenie: Ciecze jonowe są innowacyjnymi związkami, zbudowanymi z dużego, organicznego kationu i organicznego lub nieorganicznego anionu. Taka budowa sprawia, że na skutek zaburzenia symetryczności sieci krystalicznej ciecze jonowe posiadają niską temperaturę topnienia (poniżej 100 °C). Innymi właściwościami tych soli są niska prężność par, niepalność, stabilność termiczna, przewodnictwo elektryczne, duża pojemność cieplna, zdolność rozpuszczania różnego typu związków chemicznych, a także projektowalność właściwości poprzez połączenie ze sobą odpowiedniego kationu i anionu. Wszystkie te cechy sprawiają, że ciecze jonowe od wielu lat cieszą się niesłabnącym zainteresowaniem środowisk naukowych. Jednakże w ostatnich latach zaobserwowano także wzrost zainteresowania przemysłu zastosowaniem cieczy jonowych w charakterze dodatków, rozpuszczalników czy katalizatorów w procesach chemicznych. Największe firmy chemiczne takie jak BASF, Honeywell i Perstorp opracowały technologie z zastosowaniem cieczy jonowych w takich procesach jak otrzymywanie alkoksyfenylofosfin, oczyszczanie gazu ziemnego oraz alkilowanie izobutanu. Przewiduje się dalszy wzrost liczby procesów opartych o ciecze jonowe wdrażanych do praktyki przemysłowej.

Industrial application of ionic liquids

Keywords: ionic liquids, chemical industry, modern chemical processes, new chemical technologies

Abstract: Ionic liquids are the innovative chemical compounds, which are built of large, organic cation and organic or inorganic anion. This special structure causes a disturbance in the symmetry of the crystal lattice, in the consequence of what the ionic liquids has low melting point (below 100 °C). Ionic liquids are characterized also by a low volatility, incombustibility, possibility of dissolution of a wide range of chemical compounds and a design capability of properties by a combination of the proper cation and anion. All these features make ionic liquids an object of the interest of the scientists for many years. However, recently there has been observed an increase of interest of the industry as well, where ionic liquids can play a role of additives, solvents or catalysts in many chemical processes. The biggest chemical companies such as BASF, Honeywell and Perstorp has developed technologies, which use ionic liquids (alkoxyphenylphosphin production, purification of natural gas and alkylation of isobutane). A further increase of the number of the processes based on ionic liquids implemented to the industrial practice are postulated.

Paweł Mońka¹

Analiza systemów magazynowania energii współpracującego z Krajowym Systemem Elektroenergetycznym

1. Wstęp

Sektory elektroenergetyczny krajów wysokorozwiniętych, w tym również polski, wchodzi w etap znaczących przemian [1, 2]. Dokonywane zmiany spowodowane są nowymi wyzwaniami stawianymi nowoczesnej energetyce, natomiast te z kolei są następstwem ciągłego rozwoju cywilizacji całego Świata. Ciągły postęp przyczynia się do znaczącego wzrostu zużycia energii. Najdoskonalszym, w obecnych czasach, nośnikiem energii, którego zużycie przekłada się na wielkość i potęgę gospodarki oraz jakość życia jej mieszkańców jest elektryczność. Skutkiem niepohamowanego zużycia energii elektrycznej są kurczące się zasoby paliw kopalnych. Dlatego też, coraz to większa rzesza państw mając na uwadze kurczące się zasoby paliw konwencjonalnych oraz również stan środowiska naturalnego {ukierunkowuje sektor energetyczny na wykorzystywanie odnawialnym źródłom energii. Największą wadą odnawialnych źródeł energii jest ich zmienność i nieprzewidywalność. Ma to istotne znaczenie w kontekście obecnych systemów elektroenergetycznych, które pracują zgodnie z zasadą, że energia elektryczna dostarczana do systemu (wyprodukowana) musi być bezzwłocznie z niego odebrana (skonsumowana). Rozwiązaniem problemów nowoczesnego systemu elektroenergetycznego, w tym również nowoczesnej energetyki opartej o OZE są technologie magazynowania energii.

2. Charakterystyka systemu elektroenergetycznego

System elektroenergetyczny to zbiór wzajemnie powiązanych elementów służących do:

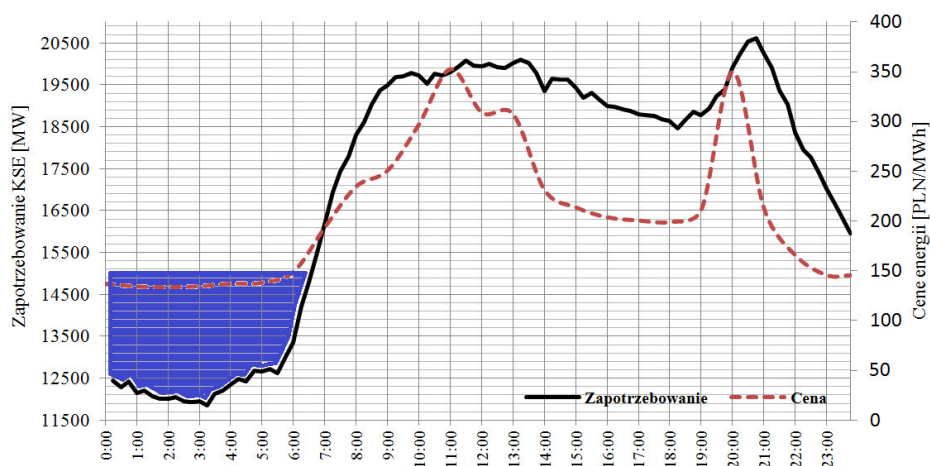
- wytwarzania,
- przekształcania,
- przesyłania,
- rozdziału,
- akumulowania,
- użytkowania energii elektrycznej,

a także elementów niezbędnych do sterowania jego pracą, połączonych ze sobą funkcjonalnie w celu realizacji ciągłej dostawy energii elektrycznej odbiorcom.

¹ Pawel.Monka@polsl.pl, Instytut Maszyn i Urządzeń Energetycznych, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, <http://imiue.polsl.pl/>

Ze względu na niewielkie możliwości magazynowania energii elektrycznej, cała bieżąca produkcja energii jest natychmiast konsumowana [2].

Rysunek 1 przedstawia wahania zapotrzebowania na moc w Krajowym Systemie Elektroenergetycznym w dniu 22 kwietnia 2014 r. i wynikające z nich zmiany ceny energii elektrycznej. Dobowe wahania cen energii o 100 zł na MWh i więcej pozwalają zastosować z zyskiem magazyny energii elektrycznej MEE. Praca MEE na wahanich cen energii elektrycznej polega na transferze energii z dolin zapotrzebowania do szczytów, czyli zakupie energii po najniższych cenach w czasie jej nadpodaży i sprzedaży po najwyższych cenach w momentach największego popytu [3].



Rysunek 1. Wykres krajowego dobowego zapotrzebowania na energię i jej cenę w dniu 22 kwietnia 2014 roku, zgodnie z danymi Krajowego Systemu Elektroenergetycznego [3]

3. Charakterystyka wytwarzania energii z odnawialnych źródeł energii

Jednostki wytwórcze, które generują energię elektryczną w oparciu o odnawialne źródła energii charakteryzują się nie tylko brakiem emisji substancji szkodliwych do atmosfery, ale również niskim kosztem wytwarzanej elektryczności, ze względu na fakt darmowej energii napędowej. Brak kosztów paliwowych nie tylko wpływa na niskie koszty operacyjne, ale także przyczynia się do zachowania zasobów surowcowych dla przyszłych pokoleń. Należy nadmienić, iż paliwa kopalne mogą zostać wykorzystane nie tylko w charakterze nośnika energii, ale również substratu w reakcjach chemicznych.

Główną wadą OZE jest niska efektywność wykorzystania wytworzonej energii elektrycznej.

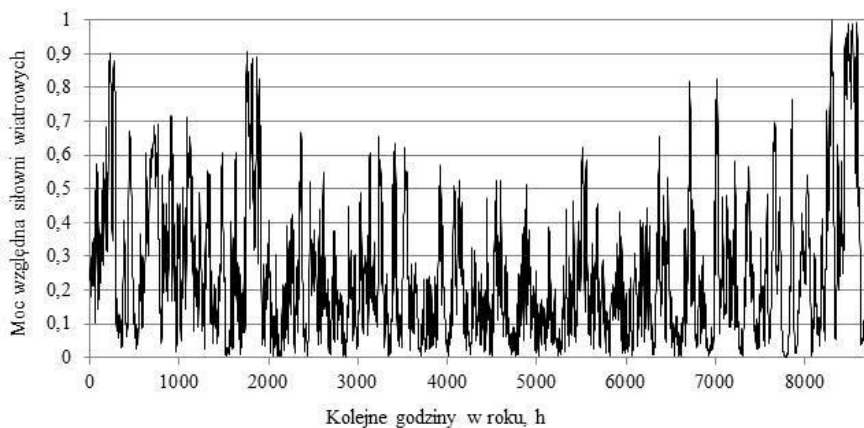
Jest to wynikiem nieprzewidywalnych zmian w ilości generowanej energii nałożonych na zmienne w czasie zapotrzebowanie sieci elektroenergetycznej. Charakterystyki sieci zmienia się w czasie, zarówno w okresie dobowym jak i sezonowym. Należy uwzględnić, że często odwrotnie do podaży.

Największe trudności w prognozowaniu uzyskiwanych mocy sprawiają energetyka wiatrowa oraz słoneczna. Główną trudność sprawia prognozowanie warunków atmosferycznych (mających bezpośredni wpływ na generację), które prócz pewnych zauważalnych trendów wydają się być trudno przewidywalne.

Jednym z głównych zadań systemu elektroenergetycznego jest nieprzerwana dostawa energii elektrycznej wysokiej jakości do odbiorcy. Zadanie to nie może być spełnione tylko w oparciu o źródła odnawialne. Każda potencjalna zmiana w mocy osiąganey przez elektrownie wiatrowe czy słoneczne musi mieć (dla zapewnienie mocy u odbiorcy) pokrycie w jednostkach konwencjonalnych. Utrzymanie źródeł konwencjonalnych w stanie wirującej oraz ciepłej rezerwy generuje znaczne koszty, które należy mieć na uwadze mówiąc o opłacalnym wykorzystaniu OZE. Paradoksalnie regulacja bloków energetycznych do mniejszych obciążeń w celu kompensacji nadwyżek z źródeł odnawialnych prowadzi do spadku ich sprawności, a w efekcie większej emisji substancji szkodliwych, niż miałyby to miejsce w przypadku pracy przy mocy nominalnej.

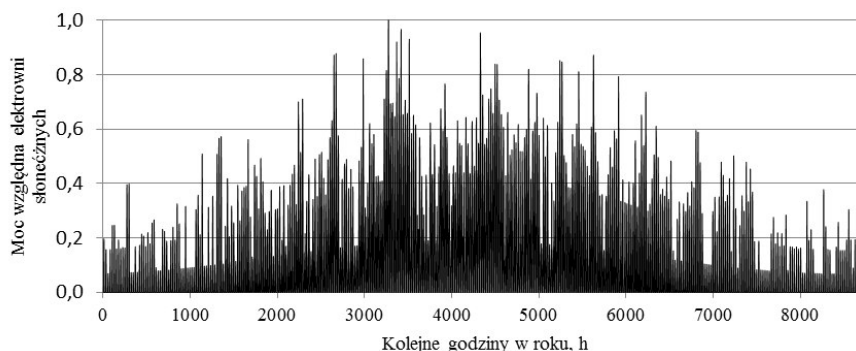
Przyczyny największych problemów instalacji OZE, czyli zmienność i nieprzewidywalność zostały ukazane na Rysunku 2. i 3. Przedstawiają one względną produkcję energii elektrycznej przez elektrownię wiatrowe oraz słoneczne w ciągu roku. Analizując wykresy niemożliwym jest doszukanie się okresowości przebiegu przedstawionych krzywych. Jedyną prawidłowość, którą można odczytać z poniższych wykresów to fakt, że elektrownie wiatrowe generują więcej mocy w okresie zimowym, natomiast elektrownie słoneczne w letnim. Z przedstawionych danych jasno wynika, iż analizowane technologie wykorzystania OZE nie cechują się przewidywalnym zachowaniem.

Na uwagę zasługuje również fakt, iż w okresie kilku godzin moc generowana przez elektrownie wiatrowe (również słoneczne) może zmienić się o 80-90%. W przełożeniu na moc zainstalowaną w Polsce (3,833 GW) odpowiada to obniżeniu produkcji o około 3,07-3,45 GW.



Rysunek 2. Zależność względnej mocy siłowni wiatrowych w funkcji kolejnych godzin w roku
[Opracowanie własne na podstawie danych URE]

Naprzeciw przedstawionych wad jednostek wytwórczych bazujących na OZE wychodzi koncepcja magazynowania energii [4]. Główną funkcją magazynów z punktu widzenia sieci elektroenergetycznej jest stabilizacja jej pracy, bez względu na gwałtowne zmiany warunków atmosferycznych. Dodatkowym czynnikiem przyłączania do sieci magazynów energii jest możliwość obniżenia cen energii. Dziać się to będzie dzięki magazynowaniu energii (nie tylko z OZE) w dolinach obciążeń oraz oddawaniu w szczytach. Koncepcja ta możliwa jest w wyniku różnic w cenach energii – bardzo tania w dolinach i droga w szczytach.



Rysunek 3. Zależność względnej mocy elektrowni słonecznych w funkcji kolejnych godzin w roku
[Opracowanie własne na podstawie danych URE]

4. Sposoby magazynowania energii

Jednoznacznie można stwierdzić, iż magazynowanie energii elektrycznej jest konieczne w nowoczesnym systemie elektroenergetycznym. Trudno jest dokładnie określić wytyczne, jakimi powinna charakteryzować się instalacja do magazynowania energii. Jako podstawa do tworzenia norm krajowych i unijnych oraz odniesienie do sporządzania specyfikacji przetargowych służy Biała Księga (Electrical Energy Storage - White Paper) [4] opublikowana w grudniu 2011r. przez Międzynarodową Komisję Elektrotechniczną IEC (International Electrotechnical Commission) [5]. IEC jest globalną organizacją opracowującą i publikującą międzynarodowe normy z zakresu technik elektrycznych i elektronicznych oraz dziedzin z nimi związanych. Biała księga uporządkowuje zagadnienia dotyczące magazynowania energii z uwzględnieniem dostępnych instalacji oraz najpopularniejszych kierunków ich rozwoju i zastosowań.

Opracowując nową technologię, należy mieć na uwadze specyfikę działania i własności, jakie musi spełnić. Dlatego też, potrzeba budowy instalacji magazynowania energii elektrycznej wynika głównie z następujących powodów kształtowanych m.in. przez system elektroenergetyczny [4, 6]:

- konieczności zachowania równowagi pomiędzy popytem a podażą,
- zmiennego zapotrzebowania na elektryczność w czasie,
- różnorodności form wytwarzania elektryczności,
- lepsze wykorzystanie mocy zainstalowanej w odnawialnych źródłach energii,

- potrzeby koncentracji energii w danym miejscu i czasie,
- poprawa jakości energii,
- lepsza sprawność zarządzania systemem wytwórczym i przesyłu,
- wymaganej wysokiej sprawności przetwarzania energii,
- konieczności ochrony środowiska naturalnego,
- względów ekonomicznych.

Uwzględniając przytoczone przesłanki, jakie powinny spełniać systemy magazynowania energii, instalacje te powinny charakteryzować się następującymi cechami [4, 6]:

- dużą wydajnością energetyczną pojedynczego cyklu,
- wysoką gęstością energii i pojemnością właściwą,
- łatwością ładowania i rozładowania magazynu oraz dużą liczbą ich cykli,
- akceptowalnym czasem przechowywania energii pomiędzy cyklami,
- możliwością prostej i wysokosprawnej konwersji energii,
- efektywnością ekonomiczną,
- bezpieczeństwem dla środowiska.

Obecnie można wyróżnić sześć głównych kierunków rozwoju systemów magazynowania energii [4, 7]:

- konieczności ochrony środowiska naturalnego,
- względów ekonomicznych.
- energetyka odnawialna,
- energetyka konwencjonalna,
- inteligentne sieci,
- sieci wewnętrzne,
- budownictwo pasywne i inteligentne,
- transport.

Pomimo, że systemy magazynowania energii będą spełniać podobne funkcje, to ich konstrukcja może się różnić zależności od gałęzi przemysłu, dla jakiej są predysponowane.

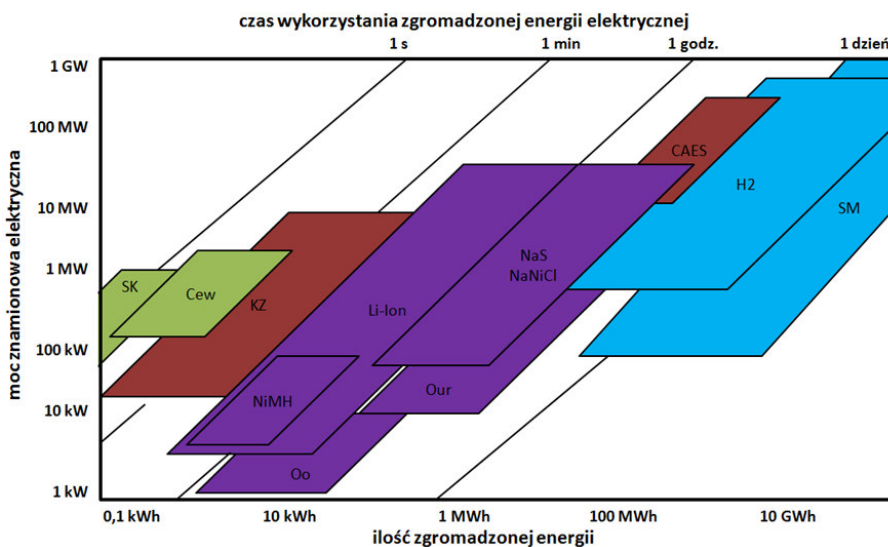
Systemy magazynowania energii elektrycznej				
MECHANICZNA	ELEKTRYCZNA	CIEPLNA	CHEMICZNA	ELEKTROCHEMICZNA
• Elektrownie szczytowo -pompowe (EI_SP), • Sprężone powietrze (CAES), • Kóło zamachowe (KZ),	• Superkondensator (SK), • Cewka magnesu nadprzewodzącego (Cew),	• Magazynowanie ciepła utajonego - stopione sole / gorące powietrze /woda (A-CAES)	• Wodór (H₂) • Syntezowany metan (SM) • Ogniwo paliwowe (OP)	• Ogniwa wtórne: - Ołowiowe (Oo), - NiCd, - Li-Ion, - NaS, - NaNiCl - NiMH, - Me-Air, • Ogniwa przepływowe: - utleniająco-redukcyjne (Our), - hybrydowe (Oh).

Rysunek 4. Klasyfikacja systemów magazynowania energii elektrycznej wg formy energii [4, 7].

Mechaniczne magazyny energii ze względu na pokaźne rozmiary są wykorzystywane w instalacjach stacjonarnych, na przykład w energetyce. Ogniwa

wtórne i baterie znalazły zastosowanie między innymi w małych przedmiotach użytku codziennie (zegarki, telefony komórkowe) ze względu na swoją kompaktowość. Natomiast akumulatory energii w pojazdach powinny charakteryzować się wysoką gęstością energii. Umożliwiającą zgromadzenie żądanej ilości energii w stosunkowo małej objętości. W transporcie zastosowanie znajdują ogniwa wtórne i zbiorniki wodoru. Na rysunku 4 została ukazana graficzna klasyfikacja systemów magazynowania energii wraz z przykładami technologii w poszczególnych podgrupach.

Ważną cechą instalacji magazynowania energii jest maksymalna osiągalna moc oraz ilość energii, jaką jest w stanie zakumulować. Te dwie cechy determinują o wykorzystaniu instalacji w odpowiednich gałęziach przemysłu. Magazyn energii współgrający ze źródłami wytwórczymi musi charakteryzować się nie tylko dużą mocą, ale co ważniejsze, stosunkowo wysoką wartością zaabsorbowanej energii. Do opisanych celów idealnie najdą się elektrownie szczytowo-pompowe oraz magazyny sprężonego powietrza CAES (Compressed Air Energy Storage). Zbiorniki do przechowywania wodoru, może mogą charakteryzować się wysoką teoretyczną osiąganą mocą, ale ze względu na małą objętość właściwą wodoru, praktycznie trudno było by wybudować dostatecznie duży zbiorniki, który spełnił by oczekiwania stawiane przez energetykę. By uniknąć wysokich kosztów inwestycyjnych związanych z budową takowych zbiorników, można wykorzystać ukształtowanie geologiczne Ziemi. Do magazynowania wodoru mogą z dużej skutecznością posłużyć naturalne kawerny solne oraz jamy i niecki po wydobywaniu ropy naftowej i gazu ziemnego. Rozwiązanie takie wpłynie nie tylko na drastyczne powiększenie możliwości magazynujących instalacji, ale również na aspekt ochrony środowiska.



Rysunek 5. Porównanie mocy znamionowej, ilości zgromadzonej energii i czasu wykorzystania zgromadzonej energii dla różnych technologii magazynowania energii elektrycznej [4, 5].

Instalacje współpracujące z odnawialnymi źródłami energii czy w pojazdach powinny charakteryzować się szybkim ładowaniem magazynu. Krótki czas ładowania uzależniony jest od maksymalnej mocy instalacji. Gdyż to ten parametr określa maksymalną możliwą do zakumulowania ilość energii w określonym przedziale czasu.

Na rysunku 5 zostały przedstawione różne technologie magazynowania energii z uwzględnieniem mocy znamionowej, ilości zakumulowanej energii i czasu wykorzystania zgromadzonej energii. W tabeli 1 zamieszczone dane techniczne poszczególnych technologii magazynowania. Można zauważyć, iż najtańszą i jednocześnie najbardziej żywotną technologią są cewki magnesów nadprzewodzących. Charakteryzują się jednak stosunkowo niską osiąganą mocą, co deklasuje je w zastosowaniu dla energetyki. Analogicznymi parametrami, lecz posiadającą zdecydowanie większą moc opisać można magazyny sprężonego powietrza oraz technologie do magazynowania wodoru.

Tabela 1. Dane techniczne poszczególnych technologii magazynowania energii elektrycznej

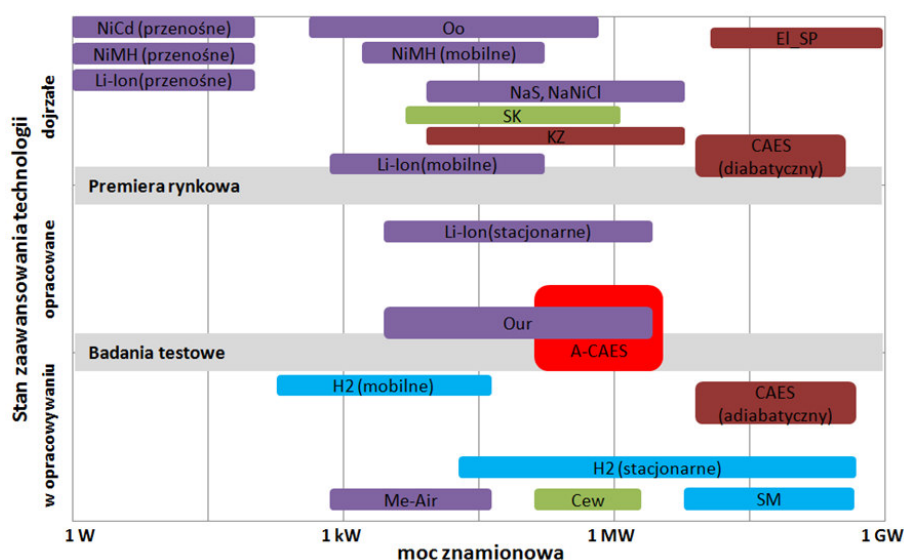
Technologia	Moc	Czas działania (opróżnienia)	Efekt., %	Czas życia	Koszt, \$/kW
CAES	15-400 MW	2-24 h	42-54	35 lat	600-750
El. szczyt-pomp.	0,25-1 GW	12 h	80-87	30 lat	2700-3300
Koło zamachowe	700-1600 kW	15 sek. - 15 min	93	20 lat	3695-4313
Superkondensator	10 MW	do 30 sek.	90	do 500 tys. cykli	1500-2500
Cewka magnesu nadprzewodz.	1-3 MW	1-3 sek.	90	do 30 tys. cykli	380-490
Cewka magnesu nadprzewodz.	100-200 MW	100 sek. (1 MWh) 0,5-1 h (100 MWh) 5-10 h (GWh)	90	do 30 tys. cykli	700-2000
Ogniwo Oo	3-20 MW	10 sek. - kilka godz.	75-80 (DC) 70-75 (AC)	4-8 lat	1740-2580
Ogniwo Li-Ion	5 MW	15 min - kilka godz.	90 (DC)	15 lat	4000-5000
Ogniwo NaS	35 MW	8 h	80-85 (DC)	15 lat	1850-2150

Źródło: [4, 8]

W systemach energetycznych wielu krajów dostępne są magazyny energii elektrycznej w postaci elektrowni szczytowo-pompowych. Nie oznacza to wcale, że takowe systemy są innowacyjne w świetle kwestii poruszanych w niniejszej pracy. Również nie można stwierdzić, iż zostały spełnione wszystkie wymagania stawiane przez system elektroenergetyczny wymienione na początku rozdziału.

Aby zmienić powyższe stwierdzenie i przekształcić krajową energetykę w dobrym kierunku należy nie tylko rozbudować system magazynowania do skali podyktowanej przez moce wytwórcze, ale również zróżnicować posiadane technologie umożliwiające akumulowanie energii.

W chwili obecnej komercyjnie dostępnych, dojrzałych technologii, które sprostałyby wymogom systemu energetycznego jest nie wiele. Do grupy nielicznych można zaliczyć, wspomniane już elektrownie szczytowo-pompowe, ale także koła zamachowe i baterie akumulatorów. Dwie ostatnie technologie mogą napotkać problemy związane z eksploatacją oraz żywotnością. Do perspektywicznych, rozwijanych w najbliższych latach można zaliczyć magazyny sprężonego powietrza oraz kawerny magazynujące wodór. Na rysunku 6 przedstawiono zaawansowanie techniczne i wdrożeniowe technologii magazynowania energii elektrycznej.



Rysunek 6. Dojrzałość techniczna poszczególnych technologii magazynowania energii elektrycznej [4, 7].

Możliwą alternatywą dla magazynowania elektryczności jest przesyłanie jej do rejonów gdzie jest na nią aktualnie zapotrzebowanie czy też występują niedobór źródeł wytwórczych. Przy pomocy sieci wysokiego napięcia możliwe jest przesłanie energii na dystansie kilkuset kilometrów. W celu przesyłu na większe odległości, konieczne jest ograniczenie strat energii poprzez zastosowanie linii wysokiego napięcia prądu stałego.

Inna alternatywą, wspomnianą w pracy, może być dobrze rozbudowany system inteligentnych sieci. Dzięki nim możliwe jest efektywniejsze zarządzanie energią i wygładzanie charakterystyk krótkoterminowego dobowego zapotrzebowania na elektryczność. Poprzez automatyczne planowanie zużycia energii przez niektóre urządzenia takie jak pralki, pompy ciepła czy też ładowanie samochodów elektrycznych.

Przewidywany potencjał rozwoju magazynów energii elektrycznej w sektorze energetyki jest bardzo duży. W głównej mierze za sprawą rozwoju rozproszonych źródeł energii (w tym odnawialnych źródeł energii) i inteligentnych technologii w sieciach elektroenergetycznych. Trzeba również pamiętać o wzrastającym udziale samochodów elektrycznych w branży motoryzacyjnej. Liczne badania europejskie jak i informacje płynące z rynku, wykazują duże oczekiwania odnośnie rozbudowy systemów magazynowania energii. To nie tylko za sprawą efektywniejszego wykorzystania energii, ale również wobec rozwijanej obaw odnośnie stabilnego funkcjonowania sieci elektroenergetycznych. Magazyny mogą stanowić rezerwowe źródło energii w sytuacjach awarii źródeł konwencjonalnych oraz być jednostkami podstawowymi podczas dobowych wzrostach obciążenia.

Nie wszystkie wymienione w rozdziale technologie magazynowania energii znajdują zastosowanie w systemie elektroenergetycznym. Uwzględniając charakter pracy i potrzeby branży energetycznej, należy się spodziewać rozwoju i wdrożenia takich technologii jak magazyny sprężonego powietrza i wodoru.

Zastosowanie magazynów energii przyniesie korzyści nie tylko wytwórcą energii czy operatorom sieci, ale również odbiorcą końcowym niezależnie od ich pozycji na rynku. Dlatego korzyści z magazynowania energii odczują nie tylko duże przedsiębiorstwa czy inne podmioty, ale również zwykli obywatele. O ostatecznym wyborze technologii, miejsca i skali rozbudowy systemu magazynowania energii powinny zdecydować nie tylko przesłanki płynące z sektora energetyki, ale również analizy ekonomiczne jak i dojrzałość techniczna poszczególnych rozwiązań.

5. Podsumowanie

W niniejszym artykule przedstawiono i przeanalizowano koncepcje magazynów energii elektrycznej. Skupiono się zarówno na kwestiach dostępności i dojrzałości różnych technologii jak i specyficznych parametrów pracy podyktowanymi uwarunkowaniami nowoczesnego systemu elektroenergetycznego. W pracy opisano i wskazano optymalne struktury magazynów energii elektrycznej w celu zapewnienia prawidłowego funkcjonowania układu jak i integracji z systemem elektroenergetycznym. Finalnie wskazano trzy technologie magazynowania energii, które, mimo że spełniają określone założenia, pracują w odmienny dla każdego układu sposób. Wyłonione technologie: elektrownie szczytowo-pompowe, magazyny sprężonego powietrza oraz magazyny wodoru mają techniczne i ekonomiczne przesłanki żeby zostać komercyjnie wdrożone do systemu elektroenergetycznego.

W celu podjęcia ostatecznej decyzji w kwestii wyboru optymalnej struktury układu magazynowania energii należy m.in. przeanalizować warunki środowiskowe, do których trzeba zaliczyć budowę i dostępność naturalnych magazynów (kawern, zbiorników), sieci elektroenergetycznych i gazowych oraz uwarunkowania i preferencje odbiorców energii elektrycznej.

W ramach rozbudowy energetyki wiatrowej, rozwojowi inteligentnych sieci jak i kurczących się zasobów paliw pierwotnych można wnioskować, że magazyny energii staną się ważną i konieczną częścią nowoczesnego systemu elektroenergetycznego.

Literatura

1. Shin-ichi Inage: Prospects for Large-Scale Energy Storage in Decarbonised Power Grids, International Energy Agency, 2009.
2. Electrical Energy Storage White Paper, International Electrotechnical Commission, Grudzień 2011.
3. X1 Mońka P., Dekarz K.: Wpływ wykorzystania akumulatorów sprężonego powietrza (CAES) na stabilną pracę systemu elektroenergetycznego, Współczesne Problemy Energetyki 2015, Gliwice 2015.
4. 7International Electrotechnical Commission, Electrical Energy Storage - White Paper, Genewa 2011r.
5. 8International Electrotechnical Commission, www.iec.ch/, stan na dzień 15.05.2015.
6. 4Siwek A.J.; Metody magazynowania energii elektrycznej i jej możliwości zastosowań w procesach konwersji odnawialnych źródeł energii; Wyd. AGH, Kraków 2000.
7. 5Hajdrowski K .; Magazynowanie energii elektrycznej; Energia Elektryczna nr 11/2012.
8. 9International Energy Agency, Prospects for Large-Scale Energy Storage in Decarbonised Power Grids, Paryż 2009.

Analiza systemów magazynowania energii współpracującego z Krajowym Systemem Elektroenergetycznym

Słowa kluczowe: magazynowanie energii, układy magazynowania energii, Krajowy System Elektroenergetyczny, KSE

Streszczenie: Strategia dekarbonizacji gospodarki zmierza do zmniejszenia udział paliw kopalnych w technologiach wytwarzania elektryczności, ciepła oraz w transporcie. W rezultacie zwiększa się udział źródeł odnawialnych (OZE) oraz innych alternatywnych nośników energii w bilansie energetycznym. W efekcie opracowywane są rozwiązania mające na celu poprawę niezawodności i stabilności pracy Krajowego Systemu Elektroenergetycznego (KSE). Jednym z proponowanych rozwiązań, dla sprostania opisanym wyzwaniom są magazyny energii elektrycznej (MEE). W pracy znalazły się opisy systemu elektroenergetycznego, specyfiki wytwarzania energii elektrycznej z OZE oraz MEE, z szczególnym uwzględnieniem systemów magazynowania wykorzystujących podziemne składowanie wodoru. W pracy skupiono się na wyłonieniu optymalnej struktury systemu magazynu energii wraz infrastrukturą towarzyszącą w celu zapewnienia prawidłowego funkcjonowania układu jak i integracji z systemem elektroenergetycznym.

Analysis of energy storage systems cooperating with the National Power System

Keywords: Energy storage system, National Power System

Abstract: The strategy of decarbonisation of the economy is aimed at reducing the share of fossil fuels in the technologies of producing electricity, heat and transport. As a result, the share of renewable and alternative energy sources in the energy balance increases. As a result, solutions are being developed to improve the reliability and stability of the work of the National Power System. One of the proposed solutions to meet these challenges is the energy storage system. The work included descriptions of the power system, the specificity of generating electricity from renewable energy sources and energy storage system, with particular emphasis on storage systems using underground hydrogen storage. The work focused on identifying the optimal structure of the hydrogen storage system along with the accompanying infrastructure to ensure proper functioning of the system as well as integration with the power system.

Szymon Pawlak¹

Wyznaczenie czasów realizacji operacji produkcyjnych, elementem procesu harmonogramowania

1. Wstęp

Rosnące wymogi gospodarki rynkowej sprawiają, że o ewentualnej efektywności gospodarczej, zapewniającej możliwość generowania zysków decyduje sposób podejmowania decyzji dotyczących kolejnych kroków postępowania procesowego, realizowanego w trakcie planowania wybranych procesów produkcyjnych. W przypadku przedsiębiorstw produkcyjnych skuteczność oraz efektywność czynności związanych z planowaniem oraz sterowaniem procesem produkcyjnym decyduje, o jakości organizacji procesu wytwarzania a zarazem racjonalnym wykorzystaniu posiadanych zasobów produkcyjnych. Zakres a także stopień szczegółowości procesu planowania zależy bezpośrednio od sytuacji zakładu produkcyjnego, poziomu jego organizacji oraz zakresu prac produkcyjnych. Proces planowania procesów produkcyjnych nie może być realizowany według przypadkowych reguł, których zastosowanie nie zapewnia zrealizowania zakładanego celu produkcyjnego, dlatego też stosowane są ustandaryzowane metody i algorytmy postępowania, których wykorzystanie umożliwi przewidywanie następstw przyczynowo-skutkowych decydujących o końcowym bilansie zysków oraz ewentualnych strat generowanych przez wybrane przedsiębiorstwo produkcyjne [1].

Proces planowania produkcji, zapewniający wykonanie zakładanego procesu technologicznego przy jednoczesnej minimalizacji kosztów w wielu przypadkach sprowadza się do budowy harmonogramu prac produkcyjnych. W takim przypadku harmonogramowanie zazwyczaj definiowane jest jako działania mające na celu określenie podziału w danym przedziale czasu oraz przestrzeni dostępnych w określonym momencie zasobów produkcyjnych w jak najlepszy sposób, zapewniających stabilizację a w przypadku produkcji seryjnej powtarzalność uzyskiwanych wyników. W wielu przypadkach plan produkcji (harmonogram) ulega licznym modyfikacjom, które wynikają z konieczności wprowadzanych zmian i korekt we wcześniej zaplanowanych obciążeniach stanowisk produkcyjnych. Występujące opóźnienia spowodowane są między innymi zmianą priorytetu w planie produkcji, błędnym określeniem teoretycznego czasu realizacji poszczególnych operacji technologicznych czy awariami urządzeń produkcyjnych [1].

¹ Szymon.Pawlak@polsl.pl, Katedra Inżynierii Produkcji, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, Politechnika Śląska, <http://www.polsl.pl/>

2. Model planowania produkcji

Wszystkie zlecenia (pochodzące od klientów zewnętrznych oraz wewnętrzne zakładu produkcyjnego) zawierają dane dotyczące rozpatrywanego procesu technologicznego. Umożliwiają one zbudowanie między innymi harmonogramu prac produkcyjnych pozwalających na zaplanowanie produkcji. Zbudowanie harmonogramu prac produkcyjnych wiąże się w sposób bezpośredni z możliwością określenia czasu trwania procesu produkcyjnego oraz teoretycznego poziomu zapasów umożliwiających zrealizowanie planu prac produkcyjnych w wyznaczonym wcześniej czasie [2].

Podczas przyjęcia nowego zamówienia (zewnętrznego lub wewnętrznego) dokonywana zostaje rezerwacja poszczególnych zasobów materiałowych oraz produkcyjnych zapewniających realizację rozpatrywanego zamówienia. W następnej kolejności analizowany zostaje proces produkcyjny i zdefiniowana zostaje marszruta prac produkcyjnych zgodna z technologicznym podejściem produkcji. Jednocześnie analizie poddawany zostaje czas trwania poszczególnych operacji wchodzących w skład procesu produkcyjnego i na tej podstawie określany zostaje czas zajęcia poszczególnych stanowisk produkcyjnych biorących udział w procesie produkcji - budowany jest tak zwany harmonogram obciążenia stanowisk produkcyjnych oraz pracowników produkcyjnych zaangażowanych w prace produkcyjne przy analizowanym zamówieniu. Oba wykonane harmonogramy zostają porównane w celu znalezienia ewentualnych rozbieżności czasowych uniemożliwiających wykonanie zlecenia produkcyjnego. Wystąpienie rozbieżności informuje, że w danym czasie (przeznaczonym na produkcję) dana maszyna nie ma przydzielonego operatora. W przypadku dużej ilości kolizji czasowych możliwym jest przeniesienie danej operacji na inne stanowisko produkcyjne (zmiana marszruty procesu), co w sposób bezpośredni równoznaczne jest ze zmianą czasów realizacji poszczególnych operacji technologicznych jak i całego procesu wytwarzania.

Następnym etapem niezbędnym do zrealizowania w ramach algorytmu planowania produkcji jest określenie wąskich gardeł. Wąskie gardła procesu produkcyjnego definiowane zostają na podstawie czasów realizacji operacji produkcyjnej wykonywanej na poprzedzającym go stanowisku produkcyjnym. Po zdefiniowaniu występujących ograniczeń (wąskich gardeł produkcji) niezbędnym jest ich oznaczenie w celu zakomunikowania, że w wybranym przedziale czasu niemożliwym jest korzystanie z tego stanowiska i planowania jego obciążenia w przypadku otrzymania na przykład innego zlecenia produkcyjnego, którego realizacja planowana jest w tym samym czasie. Na etapie sterowania procesem produkcyjnym określone są różnego rodzaju warianty, których wdrożenie może mieć miejsce w przypadku otrzymania nowego zlecenia produkcyjnego będącego priorytetem dla analizowanego zakładu produkcyjnego [2].

Na etapie planowania sporządzany zostaje harmonogram uwzględniający całkowite wykorzystanie wszystkich zdolności produkcyjnych zakładu produkcyjnego określonych jako ograniczenia a następnie dopasowaniu odpowiedniego przepływu produkcji na wszystkich pozostałych stanowiskach

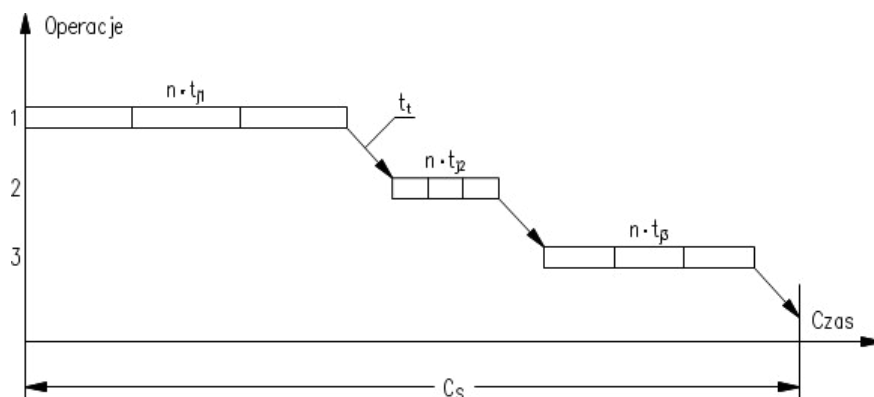
produkcyjnych do rytmu prac innych stanowisk. Najczęściej stosowane są trzy rodzaje przepływów elementów pomiędzy poszczególnymi stanowiskami w ramach procesu produkcyjnego: przepływ szeregowy, równoległy oraz szeregowo-równoległy.

2.1. Przepływ szeregowy

Założeniem przy wdrożeniu do procesu produkcyjnego przepływu szeregowego jest maksymalne wykorzystanie każdego stanowiska roboczego. Cała partia elementów przeznaczonych do obróbki zostaje wykonana na jednym stanowisku produkcyjnym i dopiero po wykonaniu wszystkich niezbędnych elementów przesyłana zostaje na kolejne stanowisko, rys. 1. Takie działanie powoduje występowanie zahamowania przepływu produkowanych elementów, czego konsekwencją jest tworzenie się licznych zapasów międzyoperacyjnych oraz przerw w czasie trwania produkcji. Występowanie zjawiska przestoju prac wytwórczych negatywnie wpływa na poziom wykorzystania zasobów produkcyjnych oraz zmniejsza wydajność zakładu. Mimo dużej ilości wad, system szeregowego przepływu produkowanych elementów posiada najmniej wygórowane wymagania, których spełnienie pozwala na jego skuteczne zastosowanie w praktyce. Przerwy w trakcie trwania produkcji uważane powszechnie za marnotrawstwo czasu, w niektórych przypadkach stanowić mogą rezerwę czasową, pozwalającą na elastyczną zmianę terminu wykonania wybranych zadań produkcyjnych, czyli inaczej modyfikację pierwotnie zaplanowanego harmonogramu wytwarzania [3-5].

Założenia:

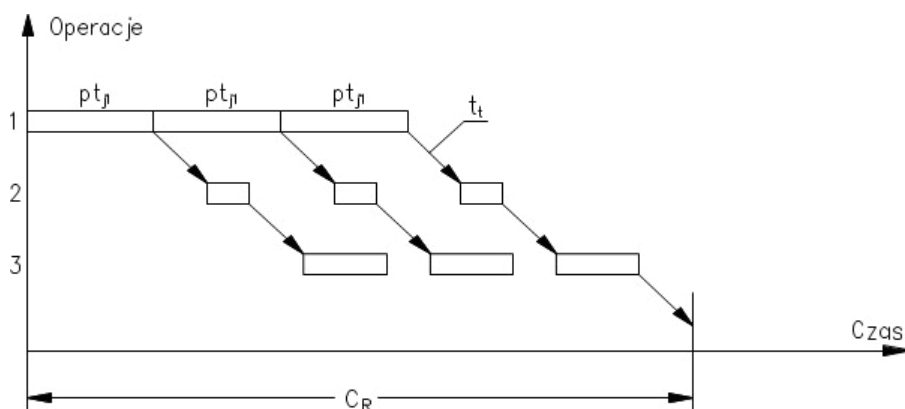
m – liczba operacji, t_j – czas jednostkowy operacji, n – wielkość partii produkcyjnej, p – wielkość partii transportowej, t_t – czas operacji transportowej, C_s , C_r , C_{sr} – całkowity czas trwania systemu szeregowego, równoległego, szeregowo równoległego



Rysunek 1. Przepływ szeregowy [6]

2.2. Przepływ równoległy

W przypadku systemu równoległego, wykonywany element zaraz po zakończeniu określonej operacji, zostaje niezwłocznie przetransportowany na kolejne stanowisko robocze, na stanowisku tym realizowane są dalsze działania zmierzające do wykonania elementu finalnego. Stanowisko przyjmujące element powinno być gotowe do natychmiastowego podjęcia realizacji zadanej operacji, rys. 2. Gdy czas trwania poszczególnych operacji jest równy bądź, jest wielokrotnością pewnej ilości operacji odbywających się w krótszych seriach czasowych można stwierdzić, że zastosowany przepływ równoległy realizuje zasadę ciągłości przepływu elementów. W innych przypadkach występuje konieczność przestojów maszyn, których rytm pracy zdeterminowany jest czasem trwania poprzedzającego go zadania produkcyjnego. W celu zmniejszenia strat związanych z przestojami poszczególnych stanowisk, podejmowane powinny być próby mające na celu wyrównanie rytmów pracy wszystkich jednostek produkcyjnych lub też minimalizacji występujących odstępów czasowych powstających pomiędzy realizowanymi operacjami [3-5].



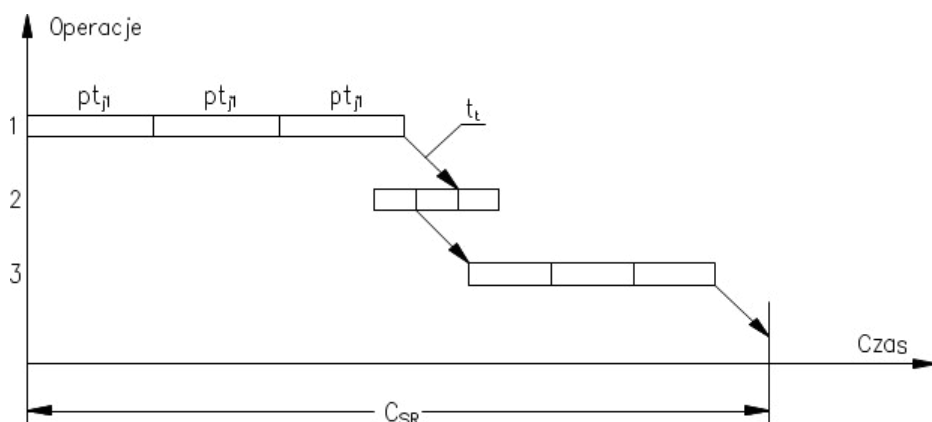
Rysunek 2. Przepływ równoległy [6]

2.3. Przepływ szeregowo-równoległy

Podstawową cechą systemu szeregowo-równoległego jest połączenie dwóch wcześniej przedstawionych systemów, w sposób umożliwiający prowadzenie produkcji nieprzerwanie przy jednoczesnym zmniejszeniu stopnia generowanych zapasów międzyoperacyjnych. W tym celu, stanowisko oczekujące na wykonanie procesu obróbki nie czeka na realizację całej partii elementów produkowanych na stanowisku poprzedzającym, a zaczyna pracę najwcześniej jak jest to możliwe. W przypadku tym występuje konieczność synchronizacji zadań polegająca (w zależności od rozpatrywanego przypadku) na niezwłocznym przystąpieniu stanowiska do zadania lub też na jego opóźnieniu, rys. 3 [4].

Opracowanie dokładnego harmonogramu uwzględniającego usytuowanie w czasie poszczególnych operacji bazuje w głównej mierze na teoretycznej synchronizacji czasu ich pracy. Skrupulatnie przygotowany harmonogram,

pozwalający na uzyskanie przepływu szeregowo-równoległego jest trudny do wdrożenia. Zdarzenia losowe, takie jak np.: nieterminowe dostawy materiałów, awarie maszyn czy błędy popełnione przez personel produkcyjny, mogą powodować wydłużenie czasu danej operacji, co wiąże się w sposób bezpośredni z ryzykiem kolidowania zadań rzeczywistych ze zdarzeniami zaplanowanymi w harmonogramie. Brak pełnej synchronizacji zdarzeń wynikający z powstałego opóźnienia lub ewentualnego braku możliwości podjęcia operacji w dokładnie wyznaczonym terminie, uniemożliwia wdrożenie poprawnie funkcjonującego przepływu szeregowo-równoległego.



Rysunek 3. Przepływ szeregowo-równoległy [6]

Zachowanie ciągłości prac w ramach procesu technologicznego jest możliwe przy zastosowaniu naprzemiennego wytwarzania partii różnych produktów, których technologia wykonania różni się od siebie. Harmonogram prac produkcyjnych układany jest dla wybranego stanowiska produkcyjnego, będącego pewnego rodzaju stymulatorem produkcji, a pozostałe stanowiska są uzależnione i w pewnym stopniu przyporządkowanie pracy stymulatora będącego wzorcem.

3. Metody definiowania czasu trwania operacji technologicznych

Czas wykonania poszczególnych operacji wchodzących w skład procesu produkcyjnego w większości przypadków wyznaczany zostaje w oparciu o wiedzę dotyczącą czasu trwania prac niezbędnych do zrealizowania zaplanowanego planu operacji technologicznych wchodzących w skład procesu produkcyjnego z uwzględnieniem wybranej metody i warunków pracy. Do podstawowych metod pozwalających na określenie teoretycznego czasu trwania procesu produkcyjnego zaliczają się [7]:

- metody analityczno-pomiarowe:
 - chronometraż,
 - obserwacja migawkowa,
 - fotografa dnia pracy,

- metody analityczno-obliczeniowe:
 - metody normatywów elementarnych,
 - normowanie za pomocą normatywów technologicznych,
- metody analityczno-porównawcze:
 - metody porównania i szacowania.

Metody analityczno-pomiarowe umożliwiają określenie czasów przygotowawczo-zakończeniowych oraz jednostkowych wybranych operacji technologicznych. Jedną z podstawowych norm pozwalających na wyznaczenie czasu jest chronometraż, umożliwia on określenie czasu głównego, a także pomocniczego – będącego jednocześnie fundamentalnym składnikiem czasu jednostkowego oraz przygotowawczo-zakończeniowego operacji technologicznej wchodzącej w skład wybranego procesu produkcyjnego. Czas (na podstawie, którego określony zostaje teoretyczny czas trwania operacji produkcyjnej) pozyskiwany zostaje na podstawie wielokrotnych pomiarów czasu trwania operacji. W celu uzyskania dokładnych wyników pozwalających na zdefiniowanie prawidłowych czasów mających odzwierciedlenie w rzeczywistości produkcyjnej, niezbędnym jest wdrożenie i zastosowanie standaryzacji pracy. Wszystkie czynności wykonywane w ramach realizacji prac produkcyjnych powinny odbywać się w jednakowy lub też bardzo zbliżony sposób [7].

Zastosowanie metod analityczno-obliczeniowych umożliwia określenie czasu jednostkowego oraz przygotowawczo-zakończeniowego dla wybranego procesu produkcyjnego. Metody analityczno-obliczeniowe z wykorzystaniem ruchów elementarnych umożliwiają określenie wielu różnych wariantów ręcznych przebiegów dotyczących realizacji wybranych prac produkcyjnych. Metoda ruchów elementarnych pomimo bardzo dużej pracochłonności jej przygotowania, charakteryzuje się dość dużą dokładnością wyznaczania czasów teoretycznych trwania operacji produkcyjnych i w wielu przypadkach stosowana jest do doskonalenia analizowanego procesu produkcyjnego pod kątem minimalizacji czasu trwania procesu oraz poprawy ergonomii ruchów pracowników.

Metody analityczno-porównawcze pozwalają na określeniu czasu jednostkowego. Zastosowanie tej metody polega na wcześniejszym opracowaniu szczegółowego katalogu prac będących odwzorowaniem analizowanego procesu produkcyjnego i czynności wchodzących w jego skład. W rezultacie sporządzenia prac charakteryzujących się dużym podobieństwem możliwym jest określenie teoretycznego czasu trwania procesu w stosunku do innych prac o podobnej złożoności technologicznej [7].

Podjęcie decyzji dotyczącej wyboru metody normowania czasu pracy wymaga wcześniejszej, szczegółowej analizy wybranego procesu produkcyjnego. Brane pod uwagę powinny zostać takie aspekty jak: wielkość produkcji, złożoność procesu produkcyjnego czy wymagana dokładność realizacji czasowej.

W większości przypadków metody analityczno-obliczeniowe oraz analityczno-pomiarowe stosowane są przy produkcji seryjnej, natomiast metody analityczno-porównawcze przy produkcji jednostkowej lub małoseryjnej.

4. Czynniki decydujące o wielkości niedoszacowania czasu trwania procesu produkcyjnego

W procesach produkcyjnych czynniki organizacyjne oraz technologiczne determinują długość czasu niezbędną do zrealizowania wybranej operacji technologicznej oraz pojawienia się ewentualnego niedoszacowania czasu trwania procesu produkcyjnego (opóźnienia). Występujące opóźnienia powodować mogą zaburzenia w planowanym harmonogramie, co w sposób bezpośredni decyduje o poprawności etapu planowania procesu wytwarzania. Wpływ poszczególnych czynników powodujących występowanie opóźnień w procesie produkcji jest bardzo utrudniony, wynika to ze złożoności procesów produkcyjnych oraz trudności trudności w przewidywaniu toku prac produkcyjnych zwłaszcza przy produkcji o niewielkim stopniu automatyzacji. Wykorzystanie metod pozwalających na zdefiniowanie teoretycznego czasu trwania procesu produkcyjnego, nie pozwala na dokładne zdefiniowanie czasu trwania procesu wytwarzania i jego odzwierciedlenie w rzeczywistości produkcyjnej. Otrzymany czas w wyniku zastosowania metod normowania czasu pracy umożliwia określenie tylko i wyłącznie szacowanego czasu niezbędnego do zrealizowania operacji produkcyjnej, dotyczących realizacji wybranych czynności wykonanych w idealnych i niezmiennych warunkach produkcyjnych.

W celu dokonania identyfikacji wybranych czynników organizacyjnych oraz technologicznych decydujących o występowaniu niedoszacowania teoretycznego czasu realizacji operacji produkcyjnej, niezbędnym jest zwrócenie szczególnej uwagi na hipotetyczne przyczyny powstawania opóźnień i związanych z nimi skutków. W tabeli 1 przedstawione zostały podstawowe czynniki wynikowe oraz przyczynowo-skutkowe decydujące w największej mierze o poziomie niedoszacowania czasu trwania procesu wytwarzania.

Tabela 1. Wybrane czynniki przyczynowo-skutkowe i wynikowe wpływające na czas trwania procesu produkcyjnego

CZYNNIKI PRZYZYNOWO-SKUTKOWE	CZYNNIKI WYNIKOWE
Ilość operacji w procesie produkcyjnym, ilość pracowników, poziom złożoności operacji, rodzaj stanowiska produkcyjnego i jego organizacji, poziom automatyzacji linii produkcyjnej, rodzaj przepływu oraz transportu między operacyjnego, wielkość partii produkcyjnej oraz szeroki asortyment wykonywanych obiektów	Brak powtarzalności, brak czasu na przeprowadzenie długoterminowych badań, zmienna wydajność pracowników spowodowana zmęczeniem lub monotonią, zdarzenia losowe (awarie wadliwe, materiały/półfabrykaty)

Źródło: [Opracowanie własne]

Proces mający na celu identyfikację ewentualnych przyczyn wpływających negatywnie na czas trwania procesu produkcyjnego, powinien odbyć się już na etapie planowania procesy wytwarzania (przed zbudowaniem ostatecznego harmonogramu prac produkcyjnych). W przypadku identyfikacji czynników

powodujących opóźnienie wybranych operacji w trakcie trwania procesu produkcyjnego (występujących na skutek np. awarii urządzeń technologicznych), niezbędna jest natychmiastowa korekta harmonogramu i ponowne obliczenie czasu trwania operacji produkcyjnych jak i całego procesu wytwarzania. Wystąpienie nieprzewidzianych opóźnień spowodować może wystąpienie zaburzeń rytmu pracy stanowisk produkcyjnych a w konsekwencji przestoje półfabrykatów będących w toku procesu produkcyjnego.

5. Podsumowanie

Proces harmonogramowania produkcji jest podstawą umożliwiającą na usystematyzowanie wszystkich procesów produkcyjnych realizowanych w zakładzie produkcyjnym, szczegółowe zaplanowanie niezbędnych czynności produkcyjnych a także uzyskania danych związanych ze zdolnością produkcyjną przedsiębiorstwa. Duża różnorodność oraz złożoność procesów produkcyjnych oraz operacji technologicznych decyduje o poziomie występowania niedoszacowania czasu trwania operacji produkcyjnych. Prawidłowe czynności związane z planowaniem oraz kierowaniem procesu planowania produkcji pozwalają na opracowanie modelu, który definiuje poszczególne etapy produkcji zmierzające do osiągnięcia zaplanowanego celu – całkowitego planu procesu produkcji.

Niezbędną czynnością w trakcie trwania procesu produkcyjnego jest określenie czasu realizacji poszczególnych operacji wchodzących w skład procesu produkcyjnego. W szczególności należy zwrócić uwagę na potencjalne czynniki wpływające na ewentualny poziom opóźnień poszczególnych prac produkcyjnych względem czasu teoretycznego wyznaczonego metodami analitycznymi. Dokładne doszacowanie i uwzględnienie ewentualnych opóźnień pozwala na zbudowanie dokładniejszego planu prac produkcyjnych – odzwierciedlającego rzeczywistość produkcyjną.

Literatura

1. Janczarek M., Kęsy M.: Zarządzanie procesami produkcyjnymi w przedsiębiorstwie, Lubelskie Towarzystwo Naukowe, Lublin 2011.
2. Trojanowska J., Pająk E.: Planowanie i sterowanie produkcją wieloasortymentową, Polskie Towarzystwo Zarządzania Produkcją, Opole 2012.
3. Lisowski B., Kozłowski R.: Podstawowe zagadnienia zarządzania produkcją. Oficyna ekonomiczna, Kraków 2006.
4. Pawlak Sz., Nowacki K. Wpływ parametrów procesu produkcji na koszt i czas trwania produkcji, Polskie Towarzystwo Zarządzania Produkcją, Opole 2017.
5. Pająk E.: Zarządzanie produkcją. Produkt, technologia, organizacja. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2006r.
6. http://www.ioz.pwr.wroc.pl/pracownicy/chlebus/pliki/Zadania/CYKL_PRODUKCJI.pdf (dostęp 22.12.2016 r.).
7. Kutschenrejter-Praszkiewicz I.: Wybrane zagadnienia planowania procesu produkcyjnego, Innowacje w zarządzaniu i inżynierii produkcji, Polskie Towarzystwo Zarządzania Produkcją. Opole 2017.

Wyznaczenie czasów realizacji operacji produkcyjnych elementem procesu harmonogramowania

Słowa kluczowe: proces produkcyjny, harmonogramowanie procesów produkcyjnych, metody normowania czasu pracy.

Streszczenie: Harmonogramowanie procesów produkcyjnych pozwala na definiowanie czasu trwania procesu wytwarzania. W celu zbudowania poprawnie funkcjonującego harmonogramu produkcyjnego niezbędnym jest, dokonanie identyfikacji i korekty ewentualnych rozbieżności występujących na etapie definiowania czasu trwania operacji technologicznych. Dokładność wykonania zaplanowanego algorytmu postępowania na etapie przygotowania produkcji, decyduje o jej efektywności.

Determining duration of production operations as part of the scheduling process

Keywords: Production process, scheduling production process, methods of working time regulation

Abstract: Scheduling production processes allows you to define the duration of the manufacturing process. In order to build a properly functioning production schedule, it is necessary to identify and correct any discrepancies that occur at the stage of defining the duration of technological operations. The accuracy of the implementation of the planned algorithm at the stage of production preparation determines its effectiveness.

Michał Pitas¹

Wpływ dodatkowego obciążenie stropów na odporność dynamiczną budynku murowanego

1. Wstęp

Bezpieczne użytkowanie obiektów budowlanych wymaga odpowiedniego zabezpieczenia na możliwe do wystąpienia oddziaływania w trakcie ich eksploatacji. Jednym z istotnych wpływów na obiekty zlokalizowane w rejonach GZW oraz LGOM są drgania gruntu powodowane eksploatacją górniczą [1]. Konieczne jest zatem odpowiednie przystosowanie do przejścia tych dodatkowych obciążeń już w trakcie projektowania w przypadku budynków nowych, bądź zastosowania odpowiednich zabiegów konstrukcyjnych w przypadku budynków istniejących.

Odpowiedź budowli na obciążenie dynamiczne, uzależniona jest od charakterystyki dynamicznej zarówno konstrukcji jak i obciążenia, a także od ich wzajemnej korelacji. Na podstawie prowadzonych obserwacji [2, 3] wyznaczono parametry charakteryzujące wstrząsy występujące w obszarach GZW i LGOM. Natomiast charakterystyka dynamiczna konstrukcji budynku jest indywidualna, determinowana rozkładem sztywności i mas jego elementów. W artykule przedstawiono wyniki analizy wpływu zmiany obciążenia stropów budynku na jego odporność dynamiczną.

2. Budowa modeli obliczeniowych

2.1. Analizowany budynek i jego model

Jako przedmiot analizy obrano budynek mieszkalny o wymiarach w rzucie poziomym 12,9x8,7 m, z dwiema kondygnacjami nadziemnymi oraz kondygnacją piwniczną. Konstrukcję nośną budynku stanowią ściany murowane z cegły pełnej o grubości 0,38 m, i 0,25 m (kolejno w części piwnicznej i nadziemnej). Ławy fundamentowe, nadproża oraz wieńce obwodowe wykonane są z betonu zbrojonego [4]. Dla potrzeb analizy dynamicznej, wykorzystując MES zbudowano dwie grupy modeli obliczeniowych: modele A i modele B w zależności od rodzaju zastosowanych stropów. Przeanalizowano dwa rodzaje konstrukcji stropów (oraz stropodachu). Pierwszy z nich (modele A) to drewniany strop belkowy oparty na ścianach poprzecznych budynku, w którym belki zostały zamodelowane jako niezależne element prętowe pomijając poprzez to sztywność przestrzenną stropu. Jako alternatywę przyjęto strop żelbetowy (modele B)

¹ Michał.Pitas@polsl.pl, Katedra Teorii Konstrukcji Budowlanych, Wydział Budownictwa, Politechnika Śląska, <http://polsl.pl/Wydzialy/RB/RB5/Strony/rb5.aspx>

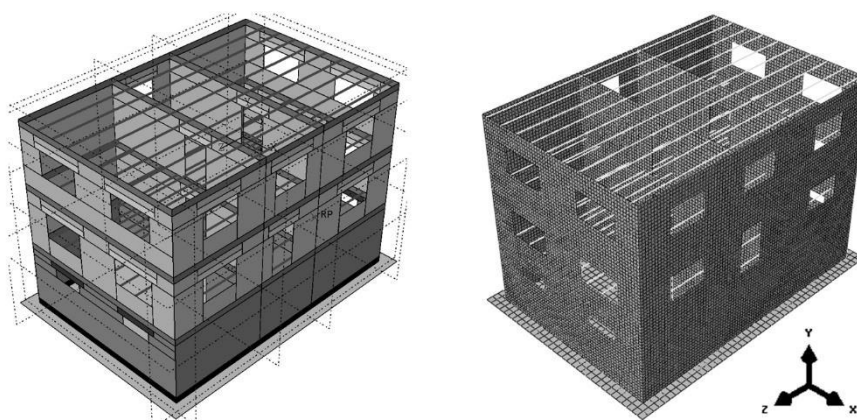
w postaci płyty opartej wzdłuż wszystkich swoich krawędzi. Analizując wpływ zmiany obciążenia stropów na odporność dynamiczną obiektu uzmienniono całkowitą masę stropu (definiowaną jako sumę ciężaru własnego oraz długotrwałej części obciążenia zmiennego) w zakresie od 50 kg/m^2 do 550 kg/m^2 w modelach A oraz od 150 kg/m^2 do 550 kg/m^2 w modelach B, z przyrostem obciążenia równym 100 kg/m^2 , co skutkowało utworzeniem 6 modeli A oraz 5 modeli B.

Tabela 1. Zestawienie parametrów materiałowych

Materiał	Moduł Younga [GPa]	Współczynnik Poissona [-]	Gęstość [kg/m^3]	Log. dekr. tłumienia [-]
Beton	20	0,17	2500	0,2
Drewno	5	0,05	900	0,1
Mur	2	0,20	1800	0,3

Źródło: [Opracowanie własne na podstawie [4]]

Obliczenia numeryczne wykonano z zastosowaniem MES przy wykorzystaniu środowiska programu Abaqus. Elementy konstrukcyjne (poza belkami stropowymi zamodelowanymi jako elementy prętowe – rys. 1) odwzorowano przy użyciu elementów powłokowych w przestrzeni trójwymiarowej, stosując podstawową siatkę czworokątnych ES (elementów skończonych) o wymiarach $0,15 \times 0,15 \text{ m}$ (rys. 1). W modelu uwzględniono podatność podłoża gruntowego poprzez zadanie parametrów kontaktu pomiędzy powierzchnią fundamentów a sztywną powłoką w poziomie posadowienia – nadając mu sztywność odpowiadającą wartości współczynnika pionowej podatności podłoża $C_y = 80 \text{ MN/m}^3$, oraz stosując podatne podpory poziome (na powierzchniach bocznych ław fundamentowych oraz ścian piwnicy) przyjmując za [5] parametr $C_x(z) = 0,7 \cdot C_y$.

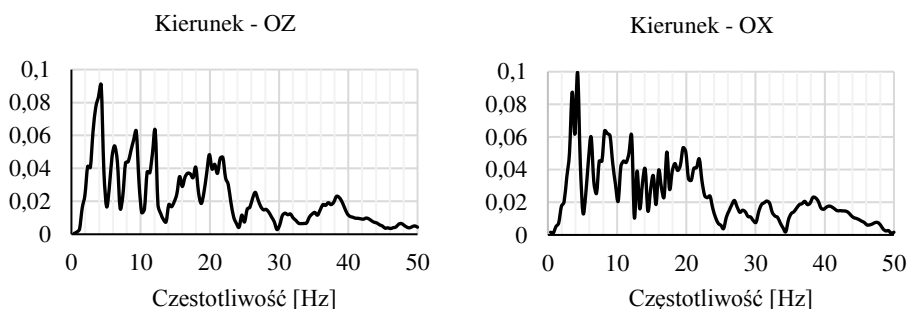


Rysunek 1. Od lewej: model numeryczny (model A), podział obiektu na elementy skończone [Opracowanie własne]

2.2. Obciążenie

Przygotowane modele obliczeniowe zostały obciążone ciężarem własnym, długotrwałą częścią obciążeń zmiennych (uwzględnionych przez zwiększenie masy stropów) oraz wstrząsem górniczym, który wprowadzono w postaci zarejestrowanego akceleroogramu. Sygnał wymuszenia dynamicznego przyłożono na dwóch wzajemnie prostopadłych kierunkach, odpowiadających osiom OX i OZ globalnego układu odniesienia (rys. 1). Maksymalna amplituda przyspieszenia w zastosowanym sygnale wymuszenia na kierunku OX (tj. normalnym do ściany podłużnej budynku) wynosi $a_{x,max}=2082 \text{ mm/s}^2$, natomiast na kierunku OZ $a_{z,max}=1329 \text{ mm/s}^2$.

Wykorzystując transformaty Fouriera do stosowanych sygnałów (rys. 2) można zauważyć, iż dominujące składowe częstotliwości drgań zawierają się w przedziale od 3 do 12 Hz.



Rysunek 2. Rezultaty szybkiej transformaty Fouriera sygnału wymuszenia
[Opracowanie własne]

2.3. Parametry pełnej analizy dynamicznej

Pełną analizę dynamiczną modeli przeprowadzono z wykorzystaniem metody całkowania równań ruchu zaimplementowanej w oprogramowaniu Abaqus. Czas trwania wymuszenia poddano dyskretyzacji przyjmując krok czasu $\Delta T=0,005 \text{ s}$, zgodny z krokiem rejestracji wymuszenia oraz ustalonym krokiem zapisu wyników. Odwołując się do sztywnościowo-bezwładnościowego modelu tłumienia [6], w zależności od zastosowanego materiału zdefiniowano parametry tłumienia, przyjmując $\alpha_B=0$ oraz wyznaczając β_K na podstawie pierwszej częstotliwości drgań własnych (f_1) modeli, uzyskanych w wyniku przeprowadzonych analiz modalnych.

$$[C] = \alpha_B \cdot [B] + \beta_K \cdot [K] \quad (1)$$

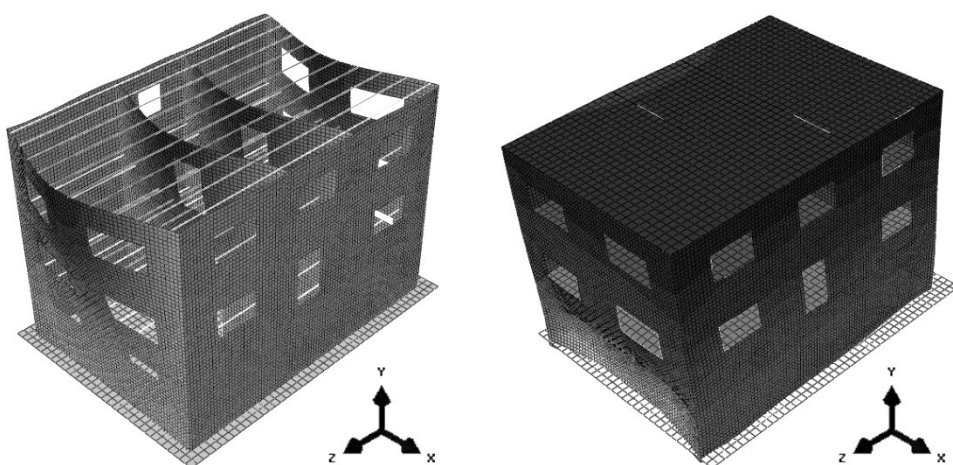
gdzie: $[B]$, $[C]$, $[K]$ – odpowiednio macierze bezwładności, tłumienia, sztywności układu; α_B , β_K – współczynniki wyznaczane z zależności:

$$\beta_K \cdot f_1 + \frac{\alpha_K}{f_1} = 2 \cdot \xi \quad (2)$$

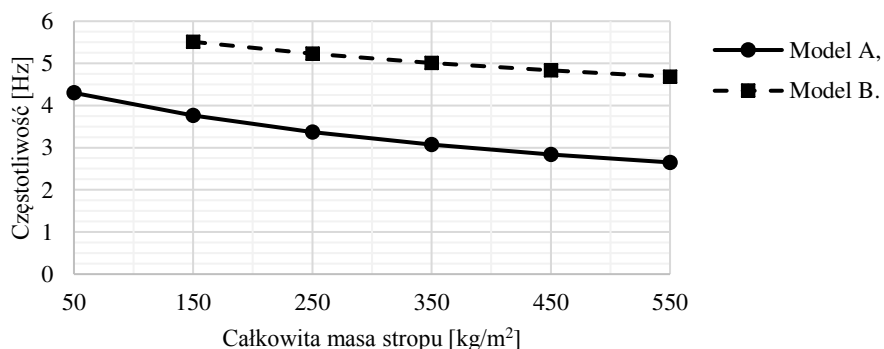
gdzie: f_1 – pierwsza częstotliwość drgań własnych [rad/s], ξ – ułamek tłumienia krytycznego.

3. Wyniki analizy modalnej

Jako rezultat przeprowadzonych analiz modalnych 11 modeli (w tym 6 z drewnianymi stropami i 5 z żelbetowymi) otrzymano wartości częstotliwości drgań własnych i ich postaci. W rozważanych przypadkach pierwsza wartość częstotliwości drgań własnych odpowiada giętnej postaci drgań na kierunku zgodnym z osią OZ, na kolejnych miejscach występuje postać giętna na kierunku OX, następnie postaci skrętne.



Rysunek 3. Pierwsza postać drgań własnych: od lewej: model A, model B
[Opracowanie własne]



Rysunek 4. Wartości pierwszej częstotliwości drgań własnych
[Opracowanie własne]

W zależności od przyjętej konstrukcji stropów: drewniane belkowe – modele A, płyta żelbetowa – modele B, postacię drgań przyjmują różne formy (rys. 3). Strop żelbetowy stanowi sztywną tarczę, która zapewnia współpracę wszystkich ścian znajdujących się po jej obwodzie. Natomiast w przypadku drewnianego stropu belkowego powstające w ich płaszczyźnie poziome siły bezwładności przekazywane są punktowo jedynie na ściany poprzeczne, na których opierają się belki stropowe.

Wartości częstotliwości drgań własnych f_1 (rys. 4) zawierają się w przedziałach od 2,65 Hz do 4,30 Hz – modele A, oraz od 4,68 Hz do 5,51 Hz – modele B. Porównując otrzymane wyniki z wartościami uzyskanymi ze wzorów empirycznych [7] odwołujących się do współczynnika pionowej podatności podłoża – wzór (3): $f_1=4,22$ Hz lub wysokości budynku $f_1=3,76$ Hz – wzór (5), $f_1=7,17$ Hz – wzór (6), wyniki analizy modalnej przyjmuje się za wiarygodne.

$$f_1 = \frac{\sqrt[3]{C_z}}{0,98} \quad (3)$$

$$f_1 = \frac{1}{0,5 \cdot H^{3/4}} \quad (4)$$

$$f_1 = \frac{1}{0,015 \cdot H} \quad (5)$$

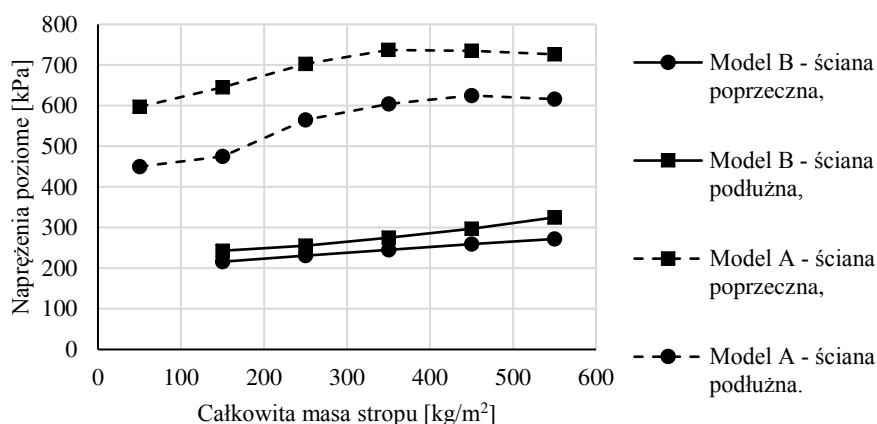
gdzie: H – wysokość budynku w metrach mierzona od poziomu posadowienia.

Zgodnie z przewidywaniami, wraz ze wzrostem całkowitej masy stropów maleją wartości częstotliwości drgań własnych. Zależność ta w przybliżeniu ma charakter liniowy. Należy jednak zwrócić uwagę, iż modele A okazały się być bardziej wrażliwe. Zmiana masy stropów ze 150 do 550 kg/m² w przypadku modeli A skutkuje spadkiem wartości f_1 o 1,11 Hz (tj. o 29%), podczas gdy w przypadku modeli B spadek ten jest równy tylko 0,83 Hz (tj. 15%).

4. Wyniki pełnej analizy dynamicznej

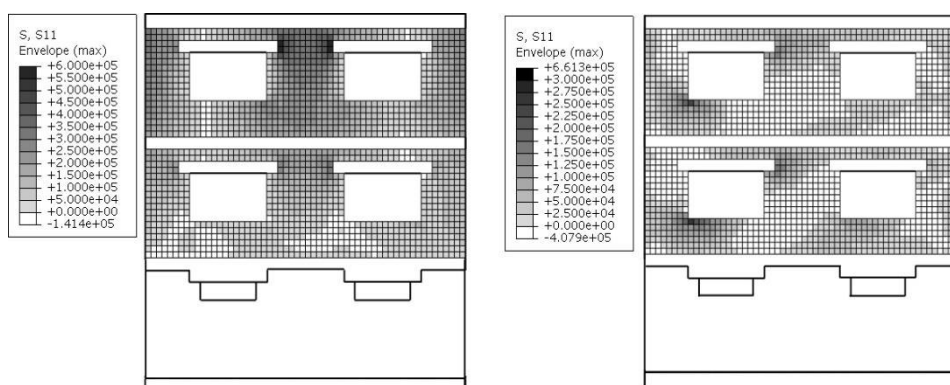
W rezultacie przeprowadzonych analiz dynamicznych otrzymano wartości przemieszczeń węzłów konstrukcji oraz mapy naprężeń w każdym z kroków czasowych. Z uwagi na charakter pracy ścian poprzecznych w modelach z drewnianymi stropami, tj. na kierunku normalnym do płaszczyzny ściany zrezygnowano z określania globalnego kąta odkształcenia postaciowego. Obierając za przedmiot analizy ściany kondygnacji nadziemnych przyjęto jednocześnie za miarodajne kryterium maksymalnego poziomego naprężenia rozciągającego [7].

Analizując wyniki uzyskane na podstawie modeli B można stwierdzić, że wraz ze wzrostem całkowitej masy stropów, w sposób liniowy wzrastają wartości maksymalnych naprężeń w elementach konstrukcyjnych. Zwiększenie masy poszczególnych kondygnacji skutkuje powstawaniem proporcjonalnie większych sił bezwładności, co przekłada się na wartości naprężeń.



Rysunek 5. Wartości maksymalnych poziomych naprężeń rozciągających w ścianie murowej
[Opracowanie własne]

W przypadku modeli ze stropami belkowymi (modele A) zależność ta nie jest tak jednoznaczna. Wzrost wartości naprężeń towarzyszy wzrostowi całkowitej masy stropów do 350 kg/m^2 , następnie dochodzi do zmiany tej tendencji i spadku wartości naprężeń. Zależność tę należy wiązać z uzależnieniem odpowiedzi budynku na obciążenie dynamiczne od wzajemnej relacji pomiędzy charakterystykami dynamicznymi wymuszenia i obiektu. Modele A o stropach cięższych niż 350 kg/m^2 charakteryzują się częstotliwościami drgań własnych $f_1 < 3 \text{ Hz}$, które nie pokrywają się z dominującymi składowymi częstotliwościami drgań zastosowanego obciążenia dynamicznego.



Rysunek 6. Mapy naprężeń poziomych: od lewej: model A, model B
[Opracowanie własne]

Należy również odnotować, iż pomimo identycznych mas stropów kolejnych par modeli A i B wyraźnie większe wartości naprężeń poziomych (w nadziemnych częściach ścian szczytowych) odnotowano w obiektach z drewnianymi stropami. Niezależna praca pojedynczych belek skutkuje

zgięciową pracą ścian poprzecznych oraz powstawaniem maksymalnych wartości naprężeń rozciągających w środku rozpiętości tych ścian w poziomie ostatniej kondygnacji. Modele z żelbetowymi stropami wykazują zdecydowanie większą sztywność przestrzenną, a maksymalne wartości naprężeń rozciągających odnotowano w filarkach międzyokiennych ścian parteru (rys. 6). Średnio, zwiększenie obciążenia o 150 kg/m^2 , skutkuje wzrostem naprężeń rozciągających w miejscach najbardziej wyężonych o $20,5 \text{ kPa}$.

5. Wyniki pełnej analizy dynamicznej

Przeprowadzone analizy pozwalają jednoznacznie stwierdzić, iż zmiana obciążenia stropów w znaczący sposób wpływa na charakterystykę dynamiczną budynku. Wzrostowi masy całkowitej stropów odpowiada spadek wartości częstotliwości drgań własnych. Odpowiedź budynku na obciążenie dynamiczne również jest ściśle związane z rozkładem mas. Im większa masa stropów, tym na skutek działania obciążenia dynamicznego generowane są większe siły bezwładności, a co za tym idzie wzrost wartości naprężeń w konstrukcji. Istnieje jednak realna szansa, iż zmiana obciążenia konstrukcji na tyle wpłynie na jej charakterystykę dynamiczną, że ta zacznie odbiegać albo pokrywać się z dominującymi składowymi częstotliwościami wymuszenia, co wpływa na odpowiedź konstrukcji – zmianę jej wyężenia.

Literatura

1. Mrozek D.: Nieliniowa analiza numeryczna dynamicznej odpowiedzi uszkodzonych budynków. Rozprawa doktorska, Politechnika Śląska, Wydział Budownictwa, Gliwice 2010.
2. Kwiatek J.: Obiekty budowlane na terenach górniczych. Wydawnictwo Głównego Instytutu Górniczego, Katowice 2007.
3. Praca zbiorowa pod red. Kwiatek J.: Ochrona obiektów budowlanych na terenach górniczych, Wydawnictwo Głównego Instytutu Górniczego, Katowice 1997.
4. Pitas M.: Analiza numeryczna wpływu elementów konstrukcji budynku na jego charakterystykę dynamiczną. Rozprawa magisterska, Politechnika Śląska, Wydział Budownictwa, Gliwice 2016.
5. Müller F. P.: Baudynamik. Beton-Kalender, Teil II, 1978.
6. Chmielewski T., Zembaty Z.: Podstawy dynamiki budowli, Wydawnictwo Arkady, Warszawa 1998.
7. Tąbara T.: Odporność dynamiczna obiektów w warunkach wstrząsów górniczych. Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Kraków 2012.

Wpływ dodatkowego obciążenie stropów na odporność dynamiczną budynku murowanego

Słowa kluczowe: dodatkowe obciążenie stropów, odporność dynamiczna, analiza modalna, MES.

Streszczenie: W referacie zamieszczono wyniki analizy wpływu zwiększenia obciążenia stropów budynku na jego odporność dynamiczną. Analizę przeprowadzono z wykorzystaniem trójwymiarowego modelu budynku mieszkalnego wykonanego z zastosowaniem MES. Uwzględniono 2 typy stropów: drewniany belkowy, płytę żelbetową.

Influence of additional load on floors of the masonry building dynamic resistance

Keywords: additional load on floors, dynamic resistance, modal analysis, FEM.

Abstract: The paper consists results of analysis of the impact of an increasing load floors on buildings dynamic resistance. The analysis was performed on three-dimensional model of a residential building using FEM. It includes two types of ceiling: wooden beam, reinforced concrete slab.

Dominik Rabsztyn¹, Klaudiusz Klarecki²

Analiza parametrów modelu hydraulicznej linii długiej (HLD) pod kątem tłumienia pulsacji ciśnienia

1. Wstęp

Rozwój nowoczesnych układów hydrostatycznych nie jest związany jedynie ze zwiększeniem gęstości przenoszonej mocy oraz podniesieniem sprawności wybranych elementów układu hydraulicznego ale obejmuje także zmniejszenie poziomu emisji drgań (o źródłach mechanicznych lub hydraulicznych) [2, 5, 6, 7, 9]. Drgania wynikające z pulsacji ciśnienia, spowodowane nierównomiernym natężeniem przepływu cieczy hydraulicznej z pompy do układu, powodują przyspieszone zużycie elementów roboczych, ograniczenie dokładności pozycjonowania odbiorników oraz zwiększoną emisję hałasu [3, 4, 8]. Dlatego też uzasadnione jest poszukiwanie metod (najlepiej pasywnych) minimalizujących pulsację ciśnienia, spowodowaną nierównomiernością natężenia przepływu pompy.

W artykule przedstawiono badania modelowe wpływu parametrów hydraulicznej linii długiej (HLD) na tłumienie pulsacji ciśnienia, spowodowanej nierównomiernością wydajności pompy zębatej o zazębieniu wewnętrznym.

2. Numeryczny model pulsacji wydajności pompy zębatej

Zgodnie z [9] pulsacja wydajności pompy zębatej o zazębieniu zewnętrznym, wyrażona jest zależnością:

$$Q_{pz} = \frac{b_z \cdot \omega_p}{2} \cdot \left[r_{w1}^2 + \frac{r_{t1}}{r_{t2}} \cdot r_{w2}^2 - r_{t1} \cdot (r_{t1} + r_{t2}) - \left(1 + \frac{r_{t1}}{r_{t2}}\right) \cdot u^2 \right] \quad (1)$$

gdzie: Q_{pz} – chwilowa wydajność pompy zębatej, b_z – szerokość kół zębatych [m], $\omega_p = \frac{d\varphi_z}{dt}$ – prędkość kątowa wału napędowego pompy [rad/s], r_{w1} – promień wierzchołka koła czynnego [m], r_{w2} – promień wierzchołka koła biernego [m], r_{t1} – promień toczny koła czynnego [m], r_{t2} – promień toczny koła biernego [m], $u = r_z \cdot \varphi_z$ – chwilowa odległość punktu styku zębów, poruszająca się

¹ Dominik.Rabsztyn@polsl.pl, Instytut Automatykacji Procesów Technologicznych i Zintegrowanych Systemów Wytwarzania, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, <http://cim.polsl.pl/>

² Klaudiusz.Klarecki@polsl.pl, Instytut Automatykacji Procesów Technologicznych i Zintegrowanych Systemów Wytwarzania, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska, <http://cim.polsl.pl/>

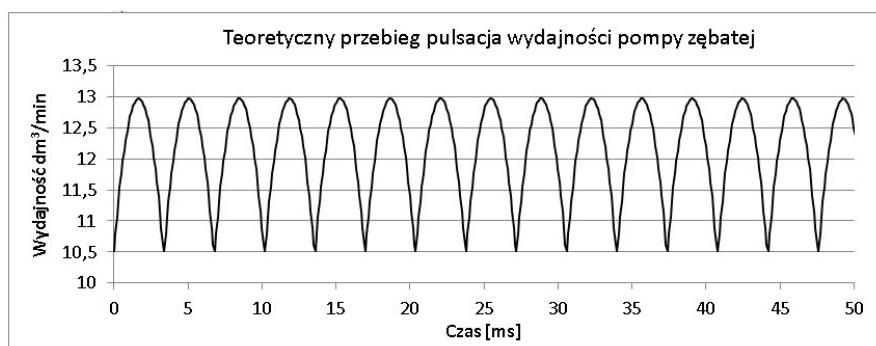
wzdłuż linii przyporu od bieguna zazębienia [m], ϕ_z – kąt obrotu kół zębatach [°],
 t – czas [s].

Pompy zębate o zazębieniu zewnętrznym stosowane w hydrostatycznych układach napędowych najczęściej są wyposażone w parę jednakowych kół zębatach, tym samym zależność (1) przyjmuje postać:

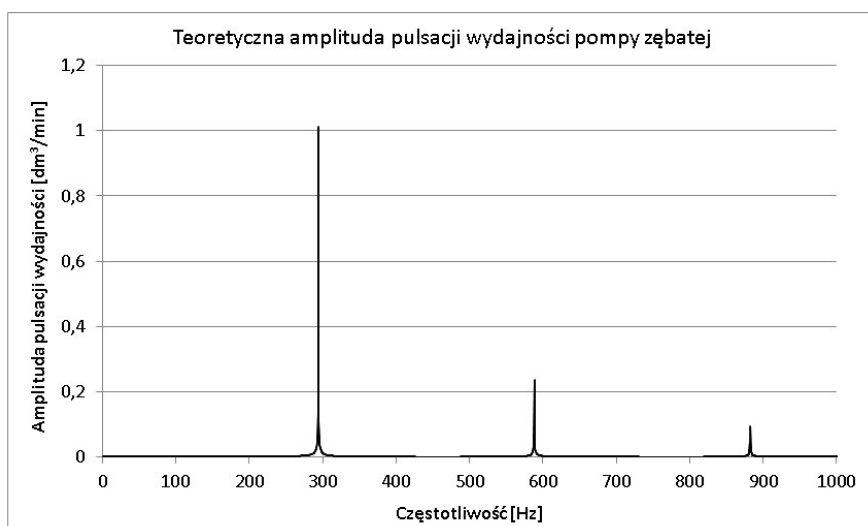
$$Q_{pz} = b_{pz} \cdot \omega_p \cdot (r_w^2 - r_t^2 - u^2) \quad (2)$$

gdzie: r_w - promień wierzchołków zębów kół [m], r_t - promień toczny kół [m].

Przyjmując dane geometryczne pompy zębatej serii PGP511 produkcji Parker Hannifin o wydajności jednostkowej $q_p = 8 \text{ cm}^3$ ($d_p = \phi 33 \text{ mm}$, $d_w = \phi 39 \text{ mm}$, kąt przyporu $\alpha_0 = 20^\circ$), uwzględniając prędkość obrotową wału pompy $n_p = 1470 \text{ obr/min}$, wyznaczono teoretyczną pulsację wydajności (Rys. 1).



Rysunek 1. Teoretyczna pulsacja wydajności pompy PGP511 0080 prod. Parker Hannifin
 [Opracowanie własne]



Rysunek 2. Teoretyczne widmo amplitudowo-częstotliwościowe wydajności pompy PGP511 0080
 prod. Parker Hannifin [Opracowanie własne]

Widmo amplitudowo-częstotliwościowe pulsacji wydajności przedstawiono na Rys. 2 (częstotliwość próbkowania $f_s = 10\text{kHz}$, liczba próbek 8192, analizowanych w funkcji okna prostokątnego).

Dla przyjętych parametrów geometrycznych pompy oraz prędkości obrotowej $n_p = 1500\text{obr/min}$, częstotliwość pulsacji wydajności f_p wynosi 300Hz. Dla przedstawionego modelu teoretyczna wartość amplitudy wydajności dla częstotliwości f_p wynosi $1,01\text{dm}^3/\text{min}$.

W przedstawionym modelu pulsacji wydajności nie uwzględniono przecieków wewnętrznych pompy oraz ściśliwości cieczy roboczej.

3. Hydrauliczna linia długa (HLD)

Wahania wydajności pomp wyporowych powodują powstawanie w przewodach hydraulicznych (sztywnych i elastycznych) przepływu pulsacyjnego. Przepływ pulsacyjny jest sumą dwóch czynników: składowej średniej w czasie prędkości przepływu oraz składowej zmiennej (najczęściej zmiennej harmonicznie lub poliharmonicznie). Przedstawiony przepływ może przyjmować trzy formy: laminarny (uwarstwiony, przejściowy, turbulentny (burzliwy)). Parametry mające wpływ na rodzaj występującego przepływu poza składową średnią w czasie prędkości przepływu, to także częstotliwość i amplituda oscylacji oraz czas trwania przepływu. Rodzaj występującego w przewodzie przepływu ma znaczący wpływ na model linii. Przepływ laminarny w przewodzie o przekroju kołowym występuje, jeżeli bezwymiarowa liczba Reynoldsa jest mniejsza od $Re \leq 2100$. Powyżej przedstawionej wartości, w przewodzie występuje przepływ przejściowy. Powyżej wartości $Re \geq 8330$, w przewodzie występuje całkowicie uformowany przepływ turbulentny. W rozdziale przedstawiono model linii długiej, dla której $Re \leq 2100$ (przepływ laminarny).

W czasie analizy zagadnień związanych z przepływem pulsacyjnym generowanym przez pompy wyporowe, należy szczególną uwagę zwrócić na zjawiska towarzyszące hydraulicznej linii długiej (HLD). Linie hydrauliczną należy traktować jako długą, gdy długość przewodu jest rzędu długości propagowanej w nim fali ciśnienia lub jest od niej większa. W [1] zalecono aby linię hydrauliczną traktować jako długą, jeżeli:

$$\lambda_f \leq \frac{c_0}{10 \cdot f_{\max}} \quad (3)$$

gdzie: λ_f – długość fali ciśnienia [m], c_0 – prędkość propagacji fali ciśnienia (prędkość fazowa) w przewodzie [m/s], $f_{\max}$ – maksymalna częstotliwość wymuszeń [Hz].

Jeżeli warunek zostanie spełniony, wtedy linię traktuje się jako element o parametrach rozłożonych. Wówczas należy uwzględnić fakt, że zmiany ciśnienia i natężenia przepływu rozchodzą się wzdłuż osi przewodów z określoną prędkością w postaci fal bieżących i odbitych [1, 6]. W tym przypadku należy się

liczyć z możliwością wystąpienia zjawisk rezonansowych skutkujących zwiększeniem intensywności amplitud pulsacji ciśnienia.

W literaturze poświęconej zagadnieniom modelowania linii długiej w układach hydraulicznych [1, 6, 10]], opisano najczęściej stosowane dwie metody opisu przebiegów nieustalonych (quasi-ustalonych):

- metoda częstotliwościowa,
- metoda badania procesów przejściowych w funkcji czasu.

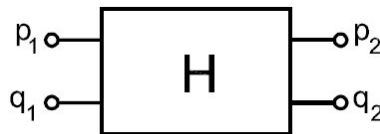
W przypadku metody częstotliwościowej, linię długą traktuje się jako czwórnik hydrauliczny [5, 6] o dwóch wejściach i wyjściach: natężenie przepływu $\tilde{q}$ i ciśnienie $\tilde{p}$. Dla przepływu pulsacyjnego o charakterze quasi-ustalonym, chwilowa wartość natężenia przepływu q i ciśnienia p , można zapisać w postaci:

$$\tilde{q} = Q_s + q_s \quad (4)$$

$$\tilde{p} = P_s + p_s \quad (5)$$

gdzie: $\tilde{q}$ – chwilowa wartość natężenia przepływu [dm^3/min], $\tilde{p}$ – chwilowa wartość ciśnienia [bar], Q_s – średnie natężenie przepływu [dm^3/min], P_s – średnia wartość ciśnienia [bar], q_s – odchyłka od wartości średniej natężenia przepływu [dm^3/min], p_s – odchyłka od wartości średniej ciśnienia [bar].

Przyjmując laminarny rodzaj przepływu ($Re < 2100$) cieczy roboczej w przewodzie ($Re < 2100$), czwórnik hydrauliczny przyjmuje postać (Rys. 3).



Rysunek 3. Czwórnik hydrauliczny [Opracowanie własne]

gdzie: p_1 – transformata Fouriera ciśnienia na początku linii, q_1 – transformata Fouriera natężenie przepływu na początku linii, H – operatorowa funkcja przejścia, p_2 – transformata Fouriera ciśnienia na końcu linii, q_2 – transformata Fouriera natężenie przepływu na końcu linii.

Dla opisanego przypadku, macierz transmitancji przyjmuje postać:

$$H = \begin{bmatrix} h_{11} & h_{12} \\ h_{21} & h_{22} \end{bmatrix} \quad (6)$$

gdzie wyrazy macierzy przyjmują postać odpowiednio:

$$h_{11} = \cosh(T \cdot \psi_z \cdot j\omega) \quad (7)$$

$$h_{12} = Z_c \cdot \psi_z \cdot \sinh(T \cdot \psi_z \cdot j\omega) \quad (8)$$

$$h_{21} = \frac{1}{Z_c \cdot \psi_z} \cdot \sinh(T \cdot \psi_z \cdot j\omega) \quad (9)$$

$$h_{22} = \cosh(T \cdot \psi_z \cdot j\omega) \quad (10)$$

Składowe macierzy opisano w dalszym tekście. Impedancję przewodu Z_c , opisano za pomocą równania:

$$Z_c = \frac{\rho_0 \cdot c_0}{\pi \cdot R^2} \quad (11)$$

gdzie: j –jednostka urojona, ω – częstość wymuszeń [rad/s], R – promień wewnętrzny przewodu hydraulicznego [m].

Stałą czasową T , określono równaniem:

$$T = \frac{L}{c_0} \quad (12)$$

gdzie: L – długość rozpatrywanej linii hydraulicznej.

Określenie prawidłowej prędkości propagacji fali ciśnienia c_0 w linii hydraulicznej jest istotne ze względu na wpływ parametry zarówno na amplitudę, jak i częstotliwość. Wartość ta określana jest z zależności [6]:

$$c_0 = \sqrt{\frac{\beta_c}{\rho_0 \left(1 + \frac{\beta_c \cdot D}{E \cdot g_p} \cdot c_1\right)}} \quad (13)$$

gdzie: β_c - moduł sprężystości objętościowej cieczy [Pa], D - średnica wewnętrzna przewodu [m], E – moduł Younga tworzywa przewodu [Pa], g_p – grubość ścianki przewodu [m], c_1 – stała zależna od metody zamocowania przewodu hydraulicznego.

Dla przewodu utwierdzonego obustronnie, wartość stałej c_1 wyznaczana jest z zależności:

$$c_1 = 1 - \vartheta_p^2 \quad (14)$$

gdzie: ϑ_p – współczynnik Poissona tworzywa przewodu hydraulicznego.

Zależność (13) jest przydatna przy założeniu jednokierunkowego stanu naprężenia, tym samym ogranicza się jedynie do przewodów stalowych cienkościennych. W hydrostatycznych układach napędowych, ze względu na wartości ciśnień, stosowane są przewody niekwalifikujące się jako elementy cienkościenne [6], dlatego też przedstawiona zależność ma ograniczone zastosowanie. Zależność nie znajduje także zastosowania linii hydraulicznych wyposażonych w przewody elastyczne (ze względu na brak informacji na temat modułu sprężystości tworzywa przewodów różnoplotowych).

W pozycji literaturowej [6] wyznaczono doświadczalnie zależności prędkości propagacji fali ciśnienia od wartości ciśnienia dla wybranych przewodów hydraulicznych:

- przewód rurowy stalowy o średnicy wewnętrznej $D=9\text{mm}$ i grubości ścianki $g_p=1,5\text{mm}$:

$$c_{0r} = -0,2508p^2 + 10,296p + 1190,7 \quad (15)$$

- przewód elastyczny jednoplotowy:

$$c_{0r} = -0,8041p^2 + 30,7466p + 668,51 \quad (16)$$

- przewód elastyczny dwuplotowy:

$$c_{0r} = -0,8157p^2 + 28,394p + 558,27 \quad (17)$$

W modelu opory tarcia, wynikające z lepkości czynnika roboczego uwzględniono przez przyjęcie funkcji lepkości Ψ_z , opisanej równaniem [6]:

$$\psi_z = \varepsilon + j \cdot \delta \quad (18)$$

gdzie: ε – współczynnik tłumienia fali ciśnienia, δ – współczynnik związany z prędkością fazową fali.

Z powodu niezbyt wysokich częstotliwości wymuszeń, wynikających z pulsacji wydajności pomp wyporowych, do wyznaczenia charakterystyk częstotliwościowych układu hydrostatycznego przyjęto model tarcia quasi-ustalonego [5]. Współczynniki funkcji lepkości ε i δ dla przyjętego modelu przedstawiono równaniami:

$$\varepsilon = \sqrt{0,5} \cdot \Omega \cdot \sqrt{-1 + \sqrt{1 + \left(\frac{R_0}{\Omega}\right)^2}} \quad (19)$$

$$\delta = \sqrt{0,5} \cdot \Omega \cdot \sqrt{1 + \sqrt{1 + \left(\frac{R_0}{\Omega}\right)^2}} \quad (20)$$

Opór stały R_0 (rezystancja), wyznaczono z zależności Darcy-Weisbacha [6]:

$$R_0 = \frac{\lambda \cdot Re \cdot \mu}{8 \cdot \pi \cdot R^4} \quad (21)$$

gdzie: λ – bezwymiarowy współczynnik liniowych start tarcia, $\lambda = \frac{64}{Re}$ [9], Re – liczba Reynoldsa, μ – lepkość dynamiczna cieczy roboczej [Pa·s].

Bezwymiarową częstotliwość Ω , określono równaniem:

$$\Omega = \frac{\omega \cdot R^2}{\nu} \quad (22)$$

gdzie: ν – lepkość kinematyczna cieczy roboczej [mm^2/s].

Opisany model przedstawia sposób wyznaczania charakterystyk częstotliwościowych układów hydraulicznych z linią długą. W obliczeniach zastosowano metodą macierzową, w której posłużono się modelem quasi-ustalonych strat tarcia. Na podstawie wyznaczonych modułów transmitancji można określić wpływ parametrów linii na tłumienie lub wzmocnienie pulsacji pompy wyporowej. Model może posłużyć także do optymalizacji parametrów geometrycznych pod kątem minimalizacji amplitudy pulsacji ciśnienia jednostki wyporowej.

4. Plan eksperymentu

W celu graficznego przedstawienia wpływu wybranych parametrów hydrostatycznego układu napędowego na charakterystykę częstotliwościową linii hydraulicznej, opisany w rozdziale 3 model matematyczny zaimplementowano w środowisku programistycznym FreeMat.

W pozycjach [6, 10] opisano metodę sprawdzania, czy przewody hydrauliczne mogą być traktowane jako elementy o parametrach skupionych, czy też jako linie hydrauliczne długie. Samo stwierdzenie, czy linia hydrauliczna jest „długa” zależy od stosunku geometrycznej długości przewodu do długości fali rozchodzącej się wzdłuż niego. Z kolei długość fali jest uzależniona od natury zjawiska (rodzaj fali, właściwości ośrodka w którym się ona rozchodzi) i jej częstotliwości.

Pierwsza częstotliwość rezonansowa linii hydraulicznej zachodzi przy spełnieniu warunku:

$$\frac{L}{\lambda_f} = \frac{1}{4} \quad (21)$$

W celu wyznaczenia prędkości fazowej c_0 posłużono się zależnościami podanymi w pozycji literaturowej [5].

Do analizy zagadnień związanych z wpływem parametrów linii długiej na tłumienie pulsacji ciśnienia spowodowanej okresową zmianą wydajności, dla pompy zębatej wyposażonej w 12 zębów i prędkości obrotowej wału napędowego $n_p=1500\text{obr/min}$ (częstotliwość pulsacji wydajności wynosi $f_p=300\text{Hz}$), przewód tłoczny można traktować jako hydrauliczną linię długą już od długości $L=0,67\text{m}$.

W celu analizy wpływu wybranych parametrów na moduł transmitancji $p1/q1$ określający wpływ pulsacji wydajności pompy wyporowej na pulsację ciśnienia na początku linii hydraulicznej, przeprowadzono eksperyment zgodnie z planem badań przedstawionym w Tab. 1. Przeprowadzone symulacje numeryczne mają na celu określenie możliwości minimalizacji pulsacji ciśnienia na wejściu linii

hydraulicznej w celu poprawy dynamicznych i eksploatacyjnych parametrów pracy napędu hydrostatycznego.

Tabela 1. Plan badania wpływu wybranych parametrów na charakterystykę częstotliwościową hydraulicznej linii długiej

Lp.	Oznaczenie badania	Zmienny parametr	Wartość ciśnienia nominalnego [bar]	Długość linii [m]	Średnica wewnętrzna przewodu [mm]	Lepkość cieczy [mm ² /s]	Prędkość fali ciśnienia [m/s]	Natężenie przepływu [dm ³ /min]
1	CM1	Ciśnienie	50	2	10	46	800	12
2	CM1		100					
3	CM1		150					
4	CM1		200					
5	DM1	Długość linii	100	1	10	46	800	12
6	DM2			2				
7	DM3			3				
8	DM4			4				
9	SM1	Średnica wewnętrzna przewodu	100	2	6	46	800	12
10	SM2				10			
11	SM3				16			
12	SM4				20			
13	LM1	Lepkość kinematyczna cieczy	100	2	10	9	800	12
14	LM2					17		
15	LM3					46		
16	LM4					95		
17	PM1	Prędkość fali ciśnienia	100	2	10	46	600	12
18	PM2						800	
19	PM3						1000	
20	PM4						1200	
21	NM1	Natężenie przepływu	100	2	10	46	800	4
22	NM2							8
23	NM3							12
24	NM4							16

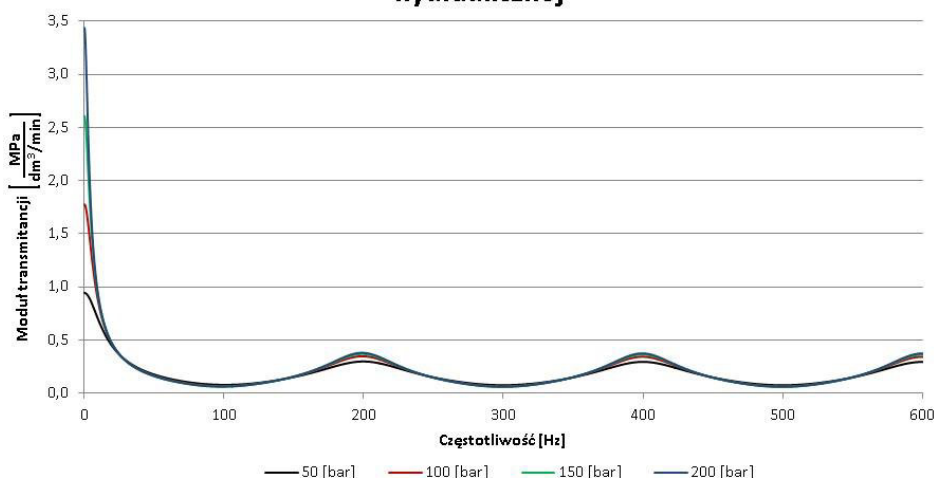
Źródło: [Opracowanie własne]

W przypadku przeprowadzonych analiz numerycznych założono stałą gęstość cieczy oraz stałą prędkość obrotową wału pompy. Wartości lepkości kinematycznej dobrano na podstawie parametrów hydraulicznego oleju mineralnego L-HM/HLP46 (o wskaźniku lepkości równym VI=100), dla temperatury odpowiednio $t=20^{\circ}\text{C}$, 40°C , 60°C oraz 80°C .

5. Wyniki przeprowadzonych analiz numerycznych

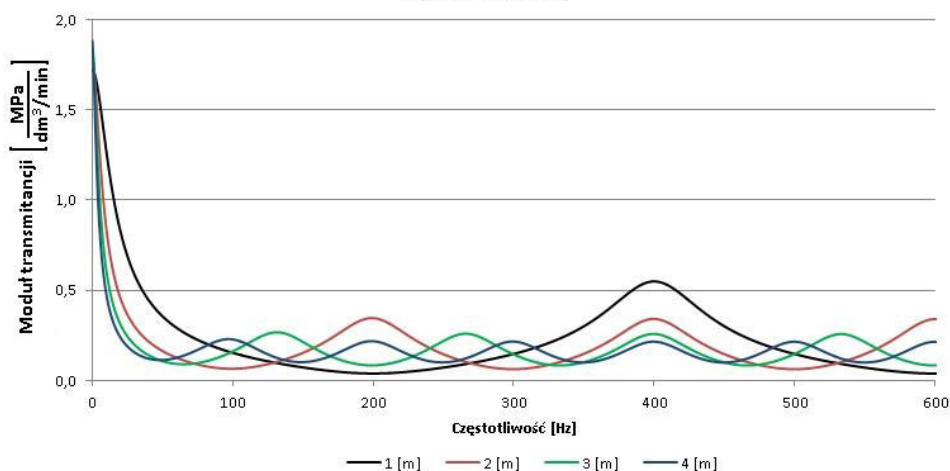
Na rys. 4÷9 przedstawiono wyniki wpływu wybranych parametrów układu hydraulicznego na tłumienie pulsacji ciśnienia linii hydraulicznej, spowodowanej pulsacją pompy wyporowej.

Moduł transmitancji p_1/q_1 w funkcji ciśnienia w linii hydraulicznej



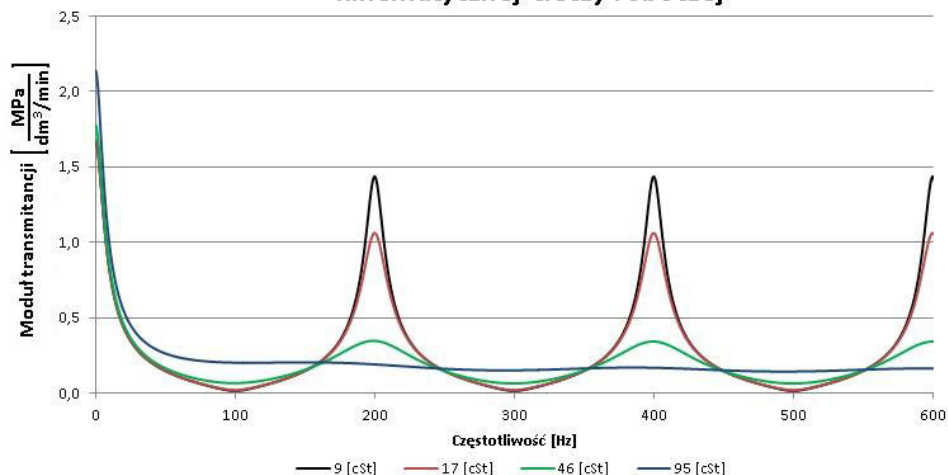
Rysunek. 4. Wpływ wartości ciśnienia na wartość modułu transmitancji p_1/q_1
[Opracowanie własne]

Moduł transmitancji p_1/q_1 w funkcji długości linii hydraulicznej



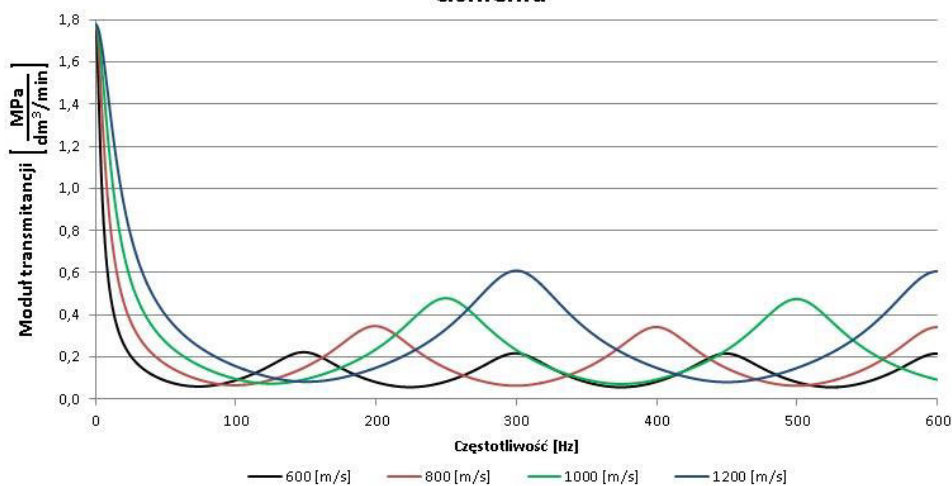
Rysunek 5. Wpływ długości linii hydraulicznej na wartość modułu transmitancji p_1/q_1
[Opracowanie własne]

Moduł transmitancji $p1/q1$ w funkcji zmian lepkości kinematycznej cieczy roboczej



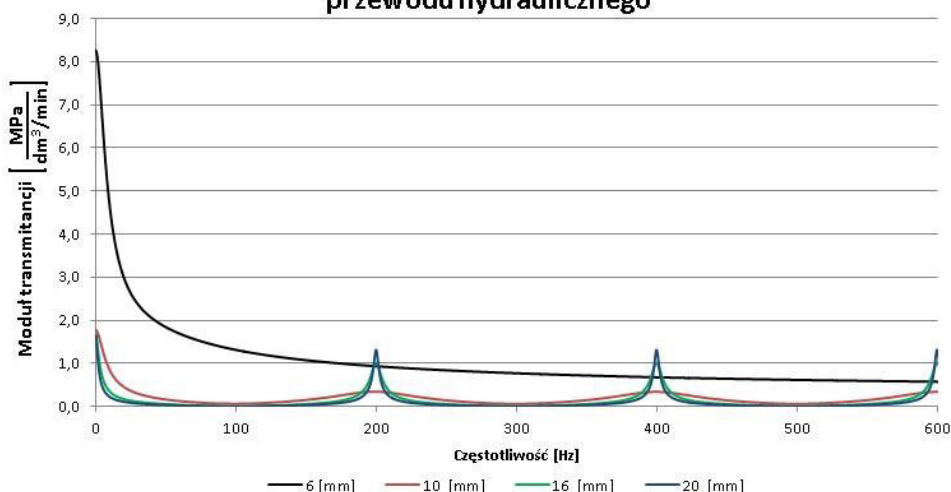
Rysunek 6. Wpływ lepkości kinematycznej cieczy roboczej na wartość modułu transmitancji $p1/q1$ [Opracowanie własne]

Moduł transmitancji $p1/q1$ w funkcji zmian prędkości fali ciśnienia



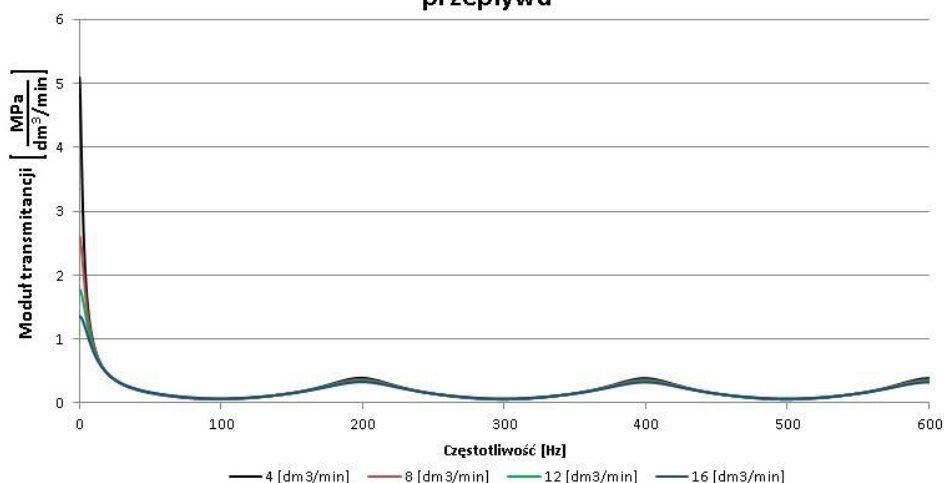
Rysunek 7. Wpływ prędkości fali ciśnienia na wartość modułu transmitancji $p1/q1$ [Opracowanie własne]

Moduł transmitancji p1/q1 w funkcji zmian średnicy przewodu hydraulicznego



Rysunek 8. Wpływ średnicy przewodu hydraulicznego na wartość modułu transmitancji p1/q1
[Opracowanie własne]

Moduł transmitancji p1/q1 w funkcji zmian natężenia przepływu



Rysunek 9. Wpływ natężenia przepływu na wartość modułu transmitancji p1/q1
[Opracowanie własne]

Analizując otrzymane wyniki symulacji numerycznej zauważano, że największy wpływ na zmianę przebiegu modułu transmitancji p1/q1 ma prędkość fali (związana ze sztywnością linii hydraulicznej). Wraz z obniżeniem długości fali, amplituda modułu transmitancji maleje, tym samym im większa sztywność linii hydraulicznej, tym gorsze własności tłumiące. Zauważano także, że wraz ze

wzrostem parametrów geometrycznych linii (długość i średnica hydrauliczna), wzrasta tłumienie linii, jednak w przypadku zwiększania średnicy wewnętrznej przewodów, zauważono piki modułu transmitancji, które mogą być niekorzystnym zjawiskiem, w przypadku wystąpienia wymienionego piku w zakresie częstotliwości pulsacji ciśnienia pompy wyporowej. W przypadku analizy wpływu lepkości cieczy roboczej na zmianę modułu transmitancji, przy wysokich wartościach lepkości (niska temperatura cieczy roboczej), zaobserwowano stałą wartość amplitudy w szerokim zakresie częstotliwości. Jednak wraz ze wzrostem temperatury medium (a tym samym spadkiem lepkości), następuje zmiana przebiegu modułu transmitancji. Podobnie jak w przypadku zwiększania średnicy hydraulicznej przewodu, wraz ze wzrostem temperatury cieczy, zaobserwowano powstawanie pików o wysokiej amplitudzie. Najmniejszy wpływ na zmianę modułu transmitancji p_1/q_1 ma wartość ciśnienia oraz natężenie przepływu cieczy w linii hydraulicznej. Wpływ dwóch wymienionych parametrów według autorów pracy jest na tyle niski, że może zostać pominięty podczas procesu doboru parametrów linii długiej.

6. Wnioski

Podsumowując otrzymane wyniki analiz numerycznych, można stwierdzić, że odpowiednio dobrane parametry linii hydraulicznej, mogą korzystanie wpłynąć na tłumienie pulsacji ciśnienia pomp wyporowych, która wpływa na żywotność i poprawność działania elementów napędu hydraulicznego. Zauważono także, że większe tłumienie pulsacji ciśnienia otrzymuje się dla rur o małych średnicach. Związane jest to z dużym oporem przepływu, a tym samym dużą dyssypacją energii, w tym energii pulsacji).

Zaleca się aby podczas procesu projektowo-konstrukcyjnego, przy doborze średnicy wewnętrznej i długości przewodów hydraulicznych, obok prędkości przepływu cieczy oraz liczby Reynoldsa, uwzględniać także własności dynamiczne linii, bazując na opisanym w rozdziale modelem numerycznym.

Literatura

1. Dindorf R.: Wybrane zagadnienia modelowania dynamiki układów hydraulicznych. Wyd. Politechnika Krakowska. Kraków 1995.
2. Jędrzykiewicz Z., Pluta J., Stojek J.: Napęd i sterowanie hydrauliczne, Wydawnictwo AGH, Kraków 2004.
3. Klarecki K., Rabsztyn D., Hetmańczyk M.P. 2015. Influence of setting the selected parameters of hydraulic systems on pressure pulsation of gear pumps, Diagnostyka, Vol. 16, No. 2, s. 49-54.
4. Klarecki K., Rabsztyn D., Hetmanczyk M.P.: Estimation of pulsation of the sliding-vane pump for selected settings of hydrostatic system, Eksploatacja i Niezawodność – Maintenance and Reliability, vol. 17 nr 3, 2015, s. 338-344.
5. Kudźma Z., Rutański J., Stosiak M.: Wahania wydajności pomp wyporowych w układach z hydrauliczną linią długą. Inżynieria Maszyn, r. 19, z. 2/2015, s. 71-82.

6. Kudźma Z.: Tłumienie pulsacji ciśnienia i hałasu w układach hydraulicznych w stanach przejściowych i ustalonych, Oficyna Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2012.
7. Osiecki A.: Hydrostatyczny napęd maszyn. Wydawnictwo. WNT. Warszawa 2014.
8. Rabsztyn D., Klarecki K.: Experimental Tests of Pressure Pulsation of Gear Pumps. Proceedings of the 13th International Scientific Conference: Computer aided engineering, Polanica Zdrój, 22-25 June 2016. Eds.: Eugeniusz Rusiński, Damian Pietrusiak. Cham : Springer, 2017, s. 461-470.
9. Stryczek S. 1995. Napęd hydrostatyczny. T. 1. WNT, Warszawa.
10. Zarzycki Z. 1989. Modelowanie własności dynamicznych hydraulicznych przewodów zamkniętych. Mechanika teoretyczna i stosowana 4 (27), s. 625-634.

Analiza parametrów modelu hydraulicznej linii długiej (HLD) pod kątem tłumienia pulsacji ciśnienia

Słowa kluczowe: tłumienie linii hydraulicznej, pulsacja ciśnienia, napędy hydrostatyczne

Streszczenie: W publikacji przeprowadzono analizę wpływu parametrów hydraulicznej linii długiej na tłumienie pulsacji ciśnienia, spowodowanej nierównomiernością natężenia przepływu pomp wporowych. Przedstawiono model pulsacji wydajności pompy wporowej oraz model hydraulicznej linii długiej. Następnie przeprowadzono analizę wpływu parametrów linii na zmianę tłumienia pulsacji pompy.

Analysis of the hydraulic linear drive (HLD) parameters with regard to pressure pulsation damping

Keywords: damping of hydraulic line, pressure pulsation, hydrostatic drives

Abstract: The publication presents the analysis of the influence of hydraulic linear drive parameters on pressure pulsation damping caused by the irregular flow rate of displacement pumps. A model of pulsation for displacement pump and a model of hydraulic linear drive have been presented. Then, the analysis of the influence of drive parameters on the changes of pump pulsation damping has been conducted.

Anna Skupińska¹, Henryk Kania²

Wpływ dodatków stopowych do kąpeli Zn-Al na kinetykę wzrostu i strukturę powłok otrzymanych metodą jednostkową

1. Wprowadzenie

Dodatek Al i Mg do kąpeli cynkowej jest stosowany w metodzie ciągłej jako poprawiający odporność korozyjną [1-4]. Problem z większymi niż 0,02 % dodatkami Al pojawia się podczas cynkowania metodą jednostkową, gdzie w przeciwieństwie do metody ciągłej jedną z operacji przygotowania powierzchni jest topnikowanie, a czasy zanurzenia elementów stalowych są dłuższe. Al reaguje z topnikiem oraz z żelazem, tworząc w kąpeli wydzielenia faz Fe-Al, które powodują powstawanie nierówności i nieciągłości otrzymywanych powłok. W procesie cynkowania poza składem chemicznym kąpeli, duży wpływ na otrzymane powłoki ma skład chemiczny stali, a zwłaszcza zawartość Si. Przykładem są stale zawierające 0,03-0,12 %Si, zwane stalami z zakresu Sandelina, na których wytwarzanie powłok cynkowych jest bardzo utrudnione ze względu na nadmierny wzrost grubości powłok, a co za tym idzie duże zużycie cynku oraz nieprawidłową budowę. W przedstawionych badaniach sprawdzono możliwość wytwarzania powłok cynkowo-aluminiowych z dodatkiem magnezu na stali o zawartości 0,035%Si.

2. Metodyka i zakres badań

Celem przeprowadzonych badań było określenie kinetyki wzrostu i struktury powłok otrzymanych na stali z zakresu Sandelina w kąpielach z dodatkiem Al i Mg. Skład chemiczny stali przedstawiono w tabl.1.

Tabela 1. Skład chemiczny stali

Zawartość [%wag.]					
C	Si	Mn	S	P	Fe i inne
0,070	0,035	0,824	0,0082	0,0130	reszta

Źródło: [Opracowanie własne]

Próbki zostały oczyszczone chemicznie przez odtłuszczenie, trawienie oraz topnikowanie. Do badań wybrano kąpiele o składzie Zn-7Al, Zn-7Al-3Mg oraz

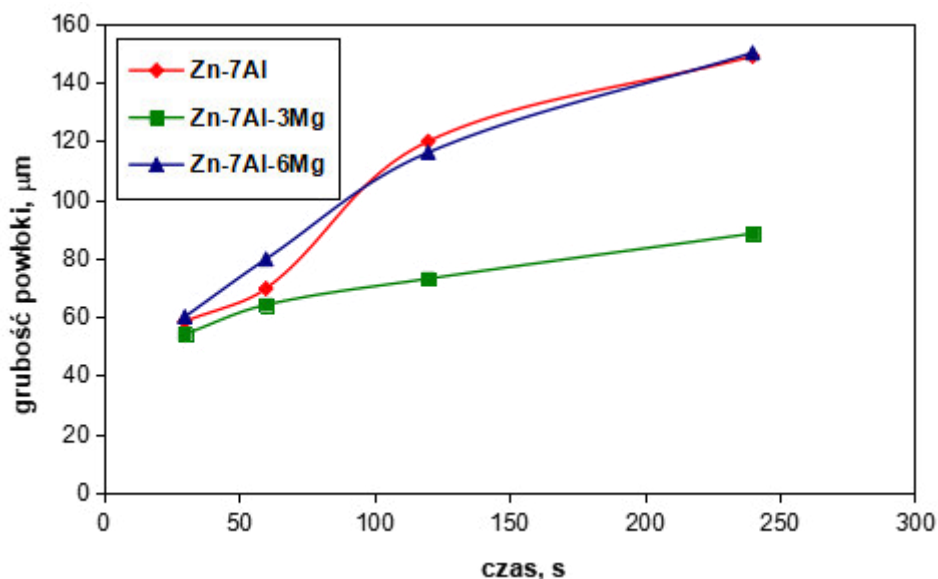
¹ Anna.Skupinska@polsl.pl, Instytut Nauki o Materiałach, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, Politechnika Śląska, <https://www.polsl.pl/Wydzialy/RM/Strony/wimim.aspx>

² Henryk.Kania@polsl.pl, Instytut Nauki o Materiałach, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, Politechnika Śląska, <https://www.polsl.pl/Wydzialy/RM/Strony/wimim.aspx>

Zn-7Al-6Mg. Powłoki były wytwarzane temperaturze 440oC przy czasie zanurzenia 30, 60, 120 i 240s. Po wyjęciu z kąpeli próbki chłodzono na powietrzu. W celu określenia struktury wytworzonych powłok przeprowadzono badania metalograficzne na mikroskopie świetlnym. Grubości powłok określono przy użyciu miernika indukcyjno-magnetycznego Elcometer 355. W celu określenia składu chemicznego powłok przeprowadzono rentgenowską analizę widmową EDX. Badania wykonano na elektronowym mikroskopie skaningowym Hitachi typu S-4200 z mikroanalizatorem, przy wykorzystaniu programu Voyager 3100 firmy Noram Instruments. Stosowano napięcie przyspieszające 15 kV.

3. Wyniki

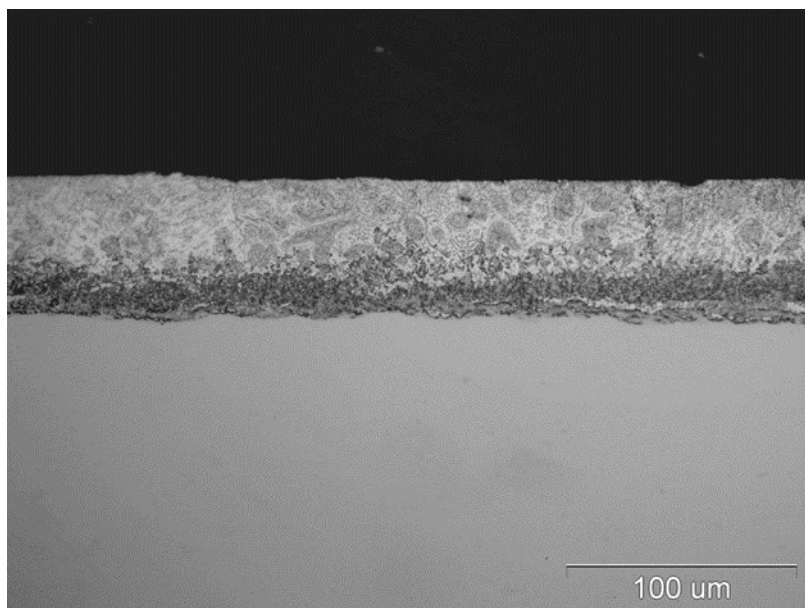
Kinetyka wzrostu otrzymanych powłok została przedstawiona na rys.1. Powłoki Zn-7Al oraz Zn-7Al-6Mg wykazują bardzo podobny przebieg kinetyki wzrostu, osiągając po czasie 240s odpowiednio 148 i 150 μ m. Mimo zbliżonego do parabolicznego przebiegu zależności grubości od czasu zanurzenia w kąpeli, przyrost grubości jest szybki. Znaczącą różnicę widać natomiast w przypadku kąpeli Zn-7Al-6Mg, Zależność ma charakter paraboliczny, po czasie 30 s otrzymano powłoki o grubości 54 μ m a po 240s- 88 μ m. Jest to korzystne z punktu widzenia produkcji ponieważ pozwala na większą kontrolę grubości otrzymywanych powłok.



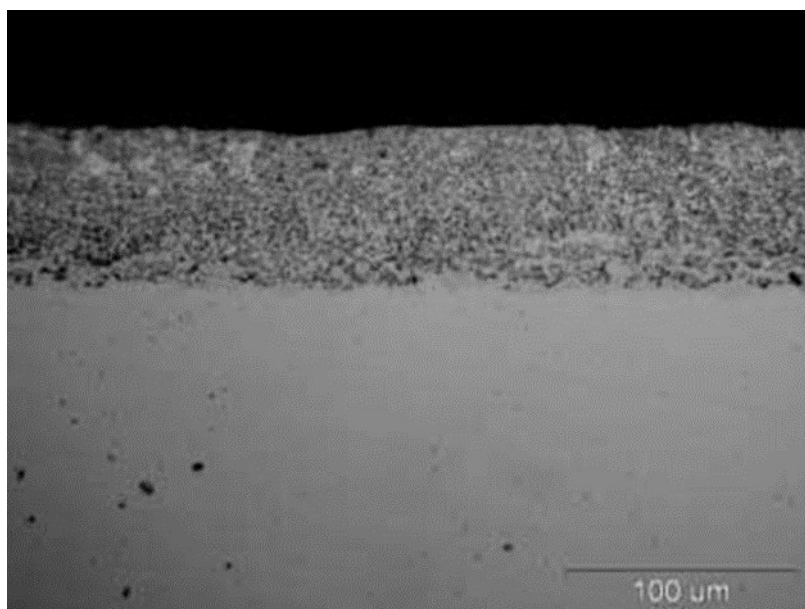
Rysunek 1. Porównanie kinetyki wzrostu powłok otrzymanych na stali o zawartości 0,035%Si w kąpielach Zn-7Al, Zn-7Al-3Mg oraz Zn-7Al-6Mg [Opracowanie własne]

Strukturę otrzymanych powłok przedstawiono na rys. 2 – 11. Powłoki ze wszystkich kąpeli nie wykazują nieciągłości i mają nieregularną strukturę. Powłoki składają się z warstwy zewnętrznej oraz warstwy dyfuzyjnej. Warstwa

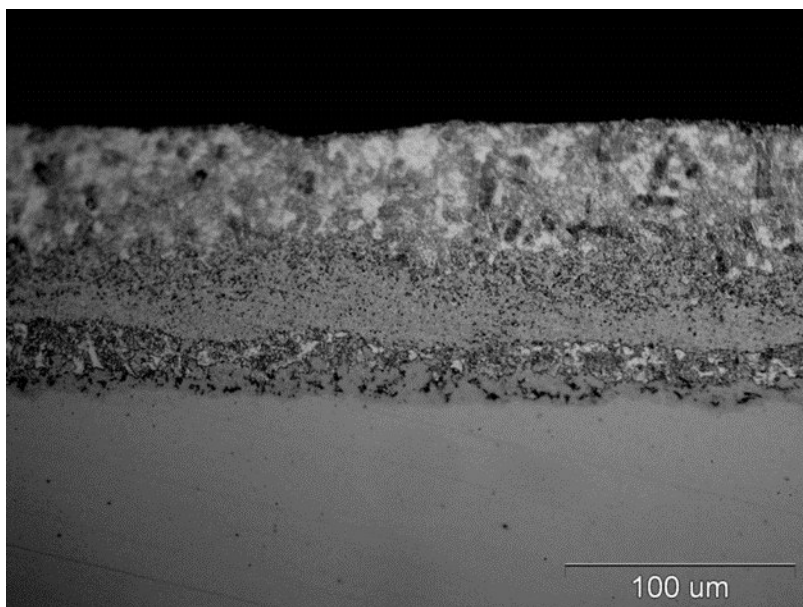
dyfuzyjna szybko zwiększa swoją grubość z wydłużeniem czasu co pokazuje jak szybko zachodzi proces dyfuzji podczas procesu cynkowania metodą jednostkową.



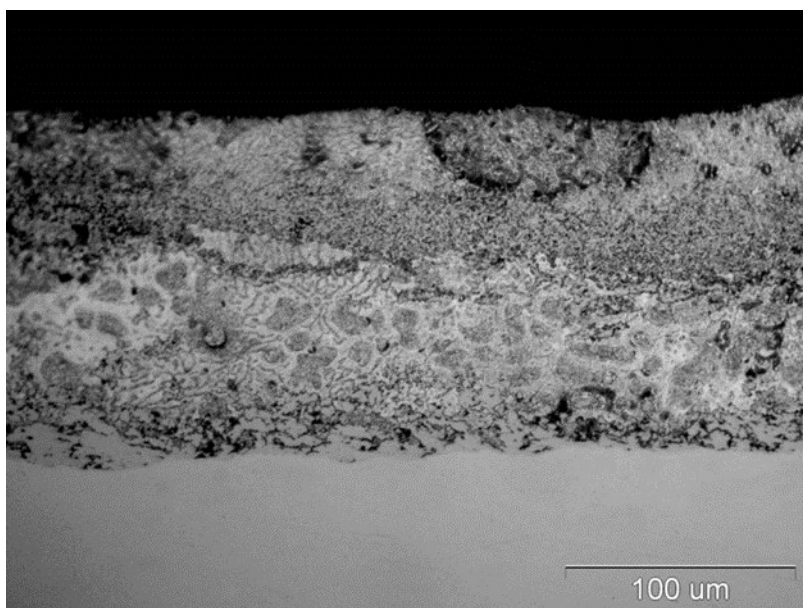
Rysunek 2. Struktura powłok otrzymanych w kąpieli Zn-7Al na stali o zawartości 0,035%Si przy czasie zanurzenia 30s [Opracowanie własne]



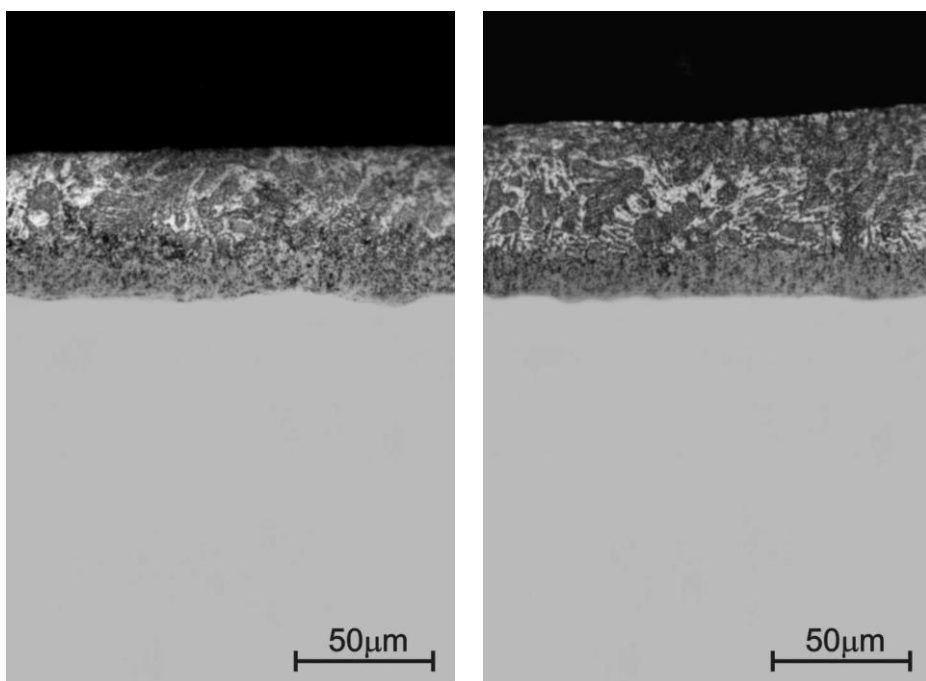
Rysunek 3. Struktura powłok otrzymanych w kąpieli Zn-7Al na stali o zawartości 0,035%Si przy czasie zanurzenia 60s [Opracowanie własne]



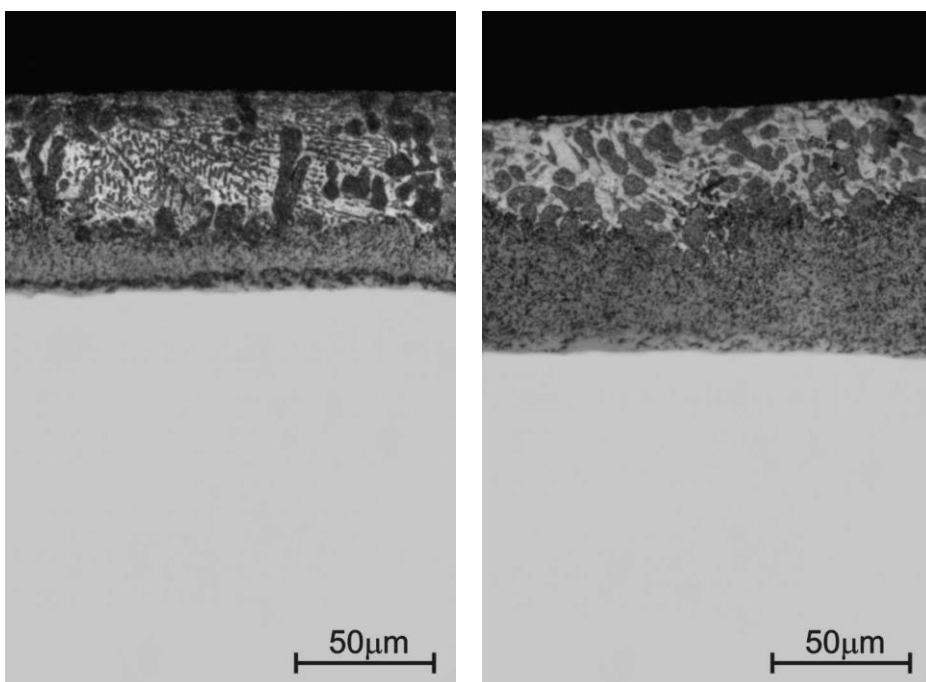
Rysunek 4. Struktura powłok otrzymanych w kąpieli Zn-7Al na stali o zawartości 0,035%Si przy czasie zanurzenia 120s [Opracowanie własne]



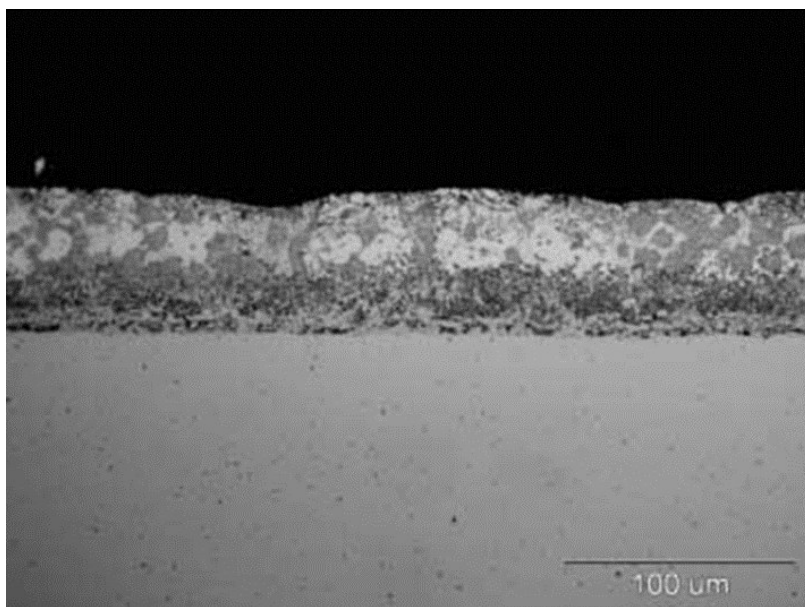
Rysunek 5. Struktura powłok otrzymanych w kąpieli Zn-7Al na stali o zawartości 0,035%Si przy czasie zanurzenia 240s [Opracowanie własne]



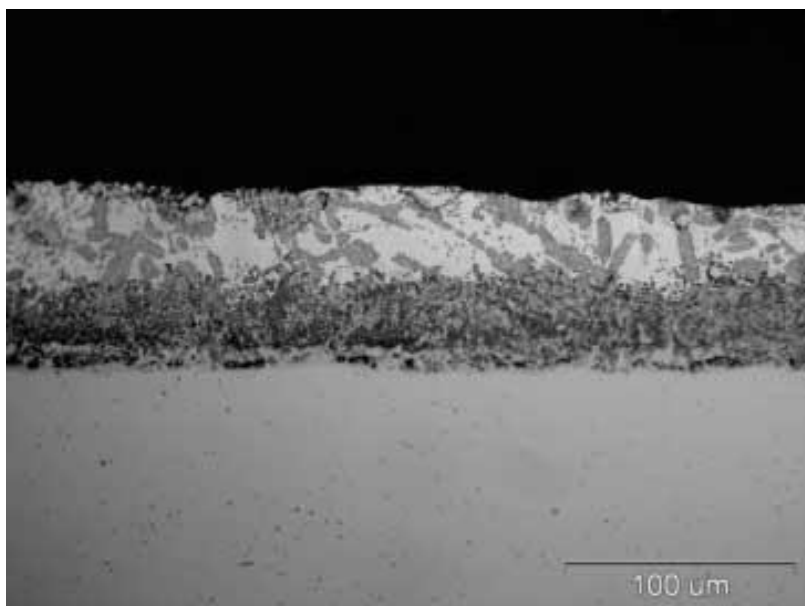
Rysunek 6. Struktura powłok otrzymanych w kąpeli Zn-7Al-3Mg na stali o zawartości 0,035%Si przy czasie zanurzenia odpowiednio 30, 60s [Opracowanie własne]



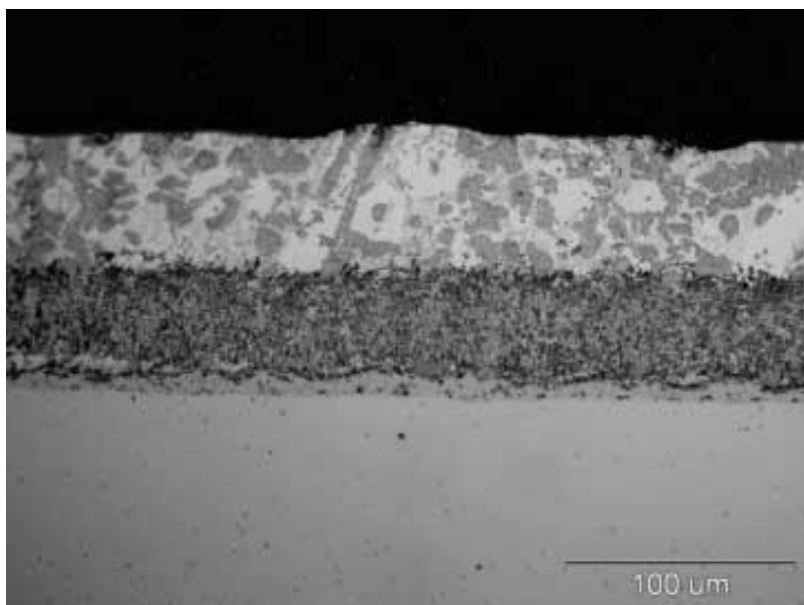
Rysunek 7. Struktura powłok otrzymanych w kąpeli Zn-7Al-3Mg na stali o zawartości 0,035%Si przy czasie zanurzenia odpowiednio 120, 240s [Opracowanie własne]



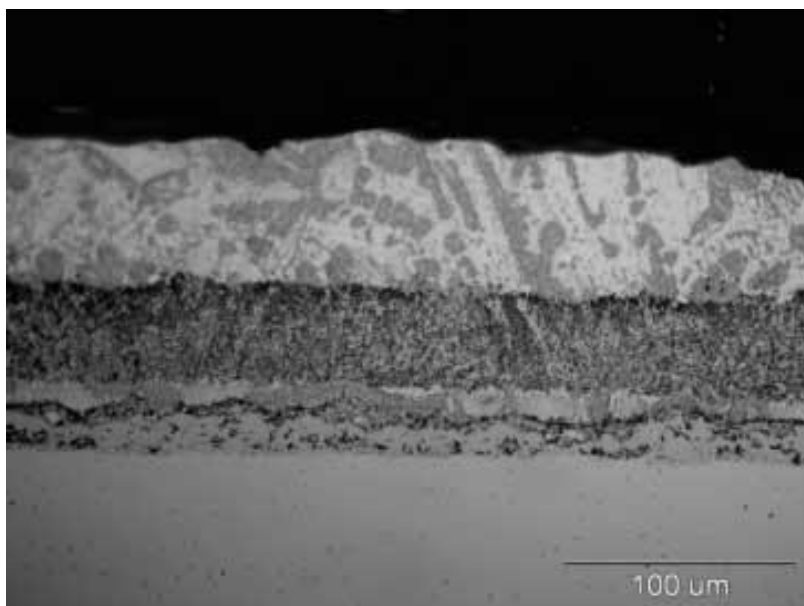
Rysunek 8. Struktura powłok otrzymanych w kąpeli Zn-7Al-6Mg na stali o zawartości 0,035%Si przy czasie zanurzenia 30s [Opracowanie własne]



Rysunek 9. Struktura powłok otrzymanych w kąpeli Zn-7Al-6Mg na stali o zawartości 0,035%Si przy czasie zanurzenia 60s [Opracowanie własne]



Rysunek 10. Struktura powłok otrzymanych w kąpeli Zn-7Al-6Mg na stali o zawartości 0,035%Si przy czasie zanurzenia 120s [Opracowanie własne]



Rysunek 11. Struktura powłok otrzymanych w kąpeli Zn-7Al-6Mg na stali o zawartości 0,035%Si przy czasie zanurzenia 240s [Opracowanie własne]

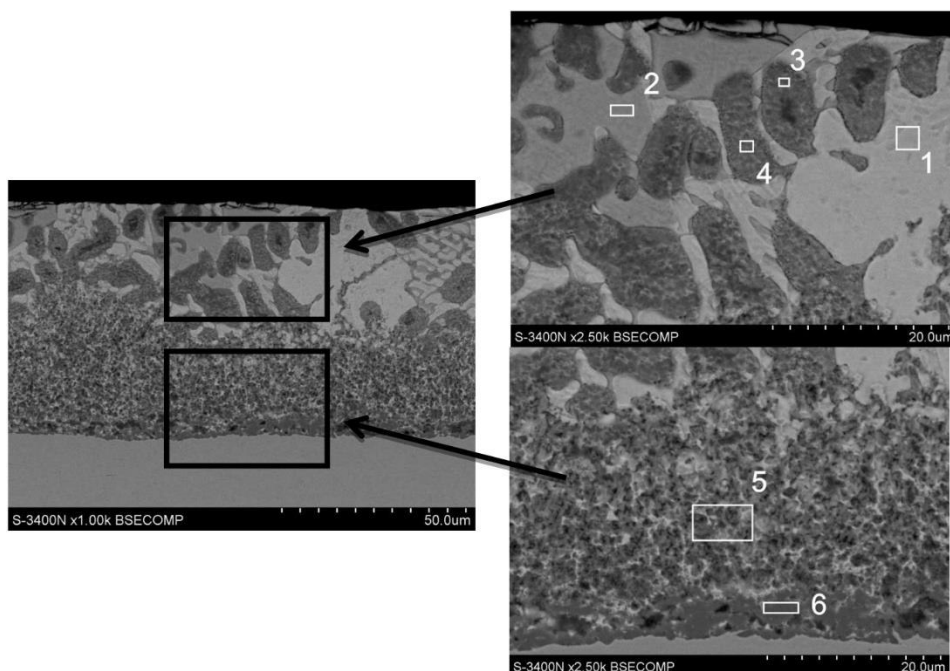
W charakterystycznych mikroobszarach powłoki $\text{ZnAl}_{17}\text{Mg}_3$ przeprowadzono badania składu chemicznego. Do analizy wybrano tą powłokę ze względu na najbardziej obiecującą kinetykę wzrostu. Obraz powłoki otrzymanej na badanej

stali oraz wyniki rentgenowskiej analizy widmowej EDX w wybranych mikroobszarach przedstawiono na rys. 8–11. Zawartości procentowe analizowanych pierwiastków zamieszczono w tab. 2. Widmowa analiza rentgenowska EDX pozwoliła stwierdzić, że warstwa zewnętrzna powłoki posiada bardzo niejednorodny skład chemiczny. W osnowie warstwy zewnętrznej występują duże wydzielania o kształcie kolistym. Wyniki widmowej analizy rentgenowskiej EDX wskazują, że zawierają one Al, Zn, Fe. Zawartość Mg w tych wydzielaniach jest niewielka. Stwierdzono jego występowanie na poziomie ok. 0,6%wag. (tabl.2, pkt 4) lub jego całkowity brak (tabl.2, pkt 3). Wydzielania o charakterystycznym kształcie są rozmieszczone w osnowie metalicznej. Można zaobserwować, że sama osnowa posiada obszary o różnym składzie chemicznym. Obszary jaśniejsze osnowy (pkt 1) zawierają Zn i Al, niewielkie ilości Fe. Zawartość Al w tej strefie jest wyższa w stosunku do składu kąpieli co świadczy o jego nieliniowym wyczerpywaniu się z kąpieli. Duża koncentracja Fe w warstwie zewnętrznej może świadczyć o intensywnym rozpuszczaniu tego pierwiastka w kąpieli. W osnowie warstwy zewnętrznej wstępują również ciemniejsze obszary (pkt 2) o znacznej koncentracji Mg. Analizując skład chemiczny tego obszaru można stwierdzić, że zawiera on 8,7%wag. Mg. Można zatem sadzić, że w warstwie zewnętrznej powłoki wydzielają się fazy bogate w magnez. Na granicy z podłożem można zaobserwować cienką warstwę o nierównomiernej grubości i zwartej budowie (pkt 6). Warstwa ta przechodzi dalej bez wyraźnej granicy rozdziału w strefę o bardziej niejednorodnej budowie (pkt5). Na podstawie analizy składu chemicznego można stwierdzić, że warstwa o budowie zwartej zawiera głównie Al, Fe i Zn a także niewielkie ilości Mg i Si (tabl.2, pkt 6). W warstwie o niejednorodnej budowie spada koncentracja Al i Fe wzrasta natomiast zawartość Zn i nieznacznie Mg (tabl.2, pkt 5). Skład chemiczny w badanych strefach warstwy dyfuzyjnej może wskazywać, że jest to prawdopodobnie faza Fe-Al wzbogacona Zn.

Tabela 2. Skład chemiczny w wybranych mikroobszarach warstwy zewnętrznej powłoki otrzymanej w kąpieli Zn-7Al-3Mg na stali o zawartości 0,035% Si (punkty analizy wg rys.5)

Punkt pomiaru	Zawartość pierwiastków									
	Mg-K		Al-K		Fe-K		Zn-K			
	%wag.	% at.	%wag.	% at.	%wag.	% at.	%wag.	% at.		
pkt 1			12,8	26,2	1,6	1,5	85,6	72,3		
pkt 2	8,7	17,1	15,3	27,1	2,1	1,8	73,9	54,0		
pkt 3			26,3	45,5	14,5	12,1	59,2	42,3		
pkt 4	0,6	1,1	24,6	43,0	15,6	13,1	59,2	42,7		
	Mg-K		Al-K		Si-K		Fe-K		Zn-K	
	%wa g.	% at.	%wa g.	% at.	%wa g.	% at.	%wa g.	% at.	%wa g.	% at.
Pkt 5	1,3	2,6	22,1	38,8			26,8	22,7	49,8	36,0
Pkt 6	0,7	1,2	35,7	53,9	0,6	0,8	44,3	32,4	18,7	11,7

Źródło: [Opracowanie własne]



Rysunek 12. Mikrostruktura powłoki otrzymanej w kąpeli Zn-7Al-3Mg na stali o zawartości 0,035% Si [Opracowanie własne]

4. Podsumowanie

Wytwarzanie powłok w kąpielach cynkowych z dużymi dodatkami Al metodą zanurzania pojedynczych wsadów jest technologicznie trudne. Ze względu na niedostateczne zwilżanie podłoża stalowego przez ciekły stop cynkowo-aluminiowy, bardzo często powstają nieciągłości powłoki. Jednocześnie powszechnie bardzo dobrze znane, chociaż nadal nierozwiązane są problemy z cynkowaniem stali z zakresu Sandelina. Przeprowadzone badania pozwalają jednak twierdzić, że możliwe jest wytworzenie na stalach z zakresu Sandelina ciągłych powłok bez wad w kąpeli cynkowej z dodatkiem 7%Al z lub bez dodatku Mg. Uzyskane w temperaturze 440oC powłoki charakteryzowały się równomierną grubością i nie wykazywały wad budowy.

Analizując grubość uzyskanych powłok na stali z zakresu Sandelina w kąpeli Zn-7Al i Zn-7Al-6Mg można stwierdzić, że przyrost grubości powłok od czasu zanurzenia jest zbyt szybki i powłoki uzyskane po czasie 240s są grubsze niż wymagane. Natomiast powłoki uzyskane w kąpeli Zn-7Al-3Mg charakteryzowały się odpowiednią grubością, a charakter kinetyki wzrostu jest zbliżony do parabolicznego. W kąpeli Zn-7Al-3Mg nie zaobserwowano tworzenia się na stalach z zakresu Sandelina powłok o nadmiernej grubości co jest charakterystyczne dla tych stali podczas cynkowania. W takich warunkach możliwa jest kontrola grubości powłoki.

Powłoka posiada bardzo niejednorodną budowę. Można jednak wyraźnie wyodrębnić w powłoce warstwę dyfuzyjną oraz warstwę zewnętrzną. W osnowie warstwy zewnętrznej powstają wydzielena, o charakterystycznym kolistym kształcie, faz bogatych w Al, Zn i Fe jednocześnie ubogich w Mg. Wydzielena te lokalizują się w osnowie warstwy zewnętrznej, która jest bogata w Al w porównaniu ze składem chemicznym kąpeli. W warstwie zewnętrznej powłoki występują również obszary fazy bogatej w Mg. Tworzą one większe obszary zastępując osnowę warstwy zewnętrznej. Warstwa zewnętrzna zawiera ponadto znaczne ilości Fe co może świadczyć o dużym rozpuszczaniu żelaza w kąpeli. Warstwa dyfuzyjna powłoki również posiada niejednorodną budowę. Warstwa ta zbudowana jest prawdopodobnie z fazy Fe-Al wzbogaconej Zn. Analizując strukturę otrzymanych powłok należy stwierdzić, że jest ona prawidłowa.

Literatura

1. Pelerin J., Bramaud B., Nouville J.F., Coutsouradis D., Herrschaft D.C., Radke; Proceedings of the 13th International Galvanizing Conference, London, 1982.
2. Borzillo A.R., et al., Bethlehem Steel Corporation Japanese Patent 617971, 1971.
3. Bruno R., Memmi M.; The development of new galvanized coatings for use in aggressive environments. Proceedings of the 11th International Galvanizing Conference, Intergalva, Madrid 1976.
4. Tsujimura T., Komatsu A., Andoh A.: Influence of Mg content in coating layer and coating structure on corrosion resistance of hot-dip Zn-Al-Mg alloy coated steel sheet. Proceedings of the 5th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel, GALVATECH, Brussels, Belgium, 2001.

Wpływ dodatków stopowych do kąpeli Zn-Al na kinetykę wzrostu i strukturę powłok otrzymanych metodą jednostkową

Słowa kluczowe: powłoki cynkowe, powłoki Zn-Al, stal Sandelina

Streszczenie: W artykule przedstawiono wyniki badań nad wytwarzaniem powłok cynkowo-aluminiowych metodą jednostkową. Powłoki wytwarzano na stali z zakresu Sandelina w kąpielach Zn-7Al, Zn-7Al-3Mg, Zn-7Al-6Mg. Kinetyka wzrostu otrzymanych powłok pozwoliła wybrać najbardziej korzystną kąpiel z dodatkiem 3%Mg, która pozwoliła na zniwelowanie charakterystycznego dla stali z zakresu Sandelina nadmiernego i niekontrolowanego wzrostu grubości powłok. W badanych kąpielach udało się uzyskać powłoki o równomiernej grubości oraz nie wykazujące nieciągłości.

The influence of chemical composition of Zn-Al bath on the growth kinetics and structure of coatings obtained by batch method

Keywords: zinc coatings, Zn-Al coatings, Sandelin steel

Abstract: In the paper results of obtaining Zn-Al coatings by batch hot dip method are presented. The coatings were obtained on steel from Sandelin's range in Zn-7Al, Zn-7Al-3Mg and Zn-7Al-6Mg baths. According to growth kinetics, Zn-7Al-3Mg bath was chosen as the best one. It allowed to reduce characteristic for Sandelin's steel effect which causes uncontrolled increase of thickness. In tested baths, obtained coatings had uniform thickness with no discontinuities.

Anna Szelwicka¹, Karol Erfurt²

Rola procesów utleniania alkenów w przemyśle chemicznym

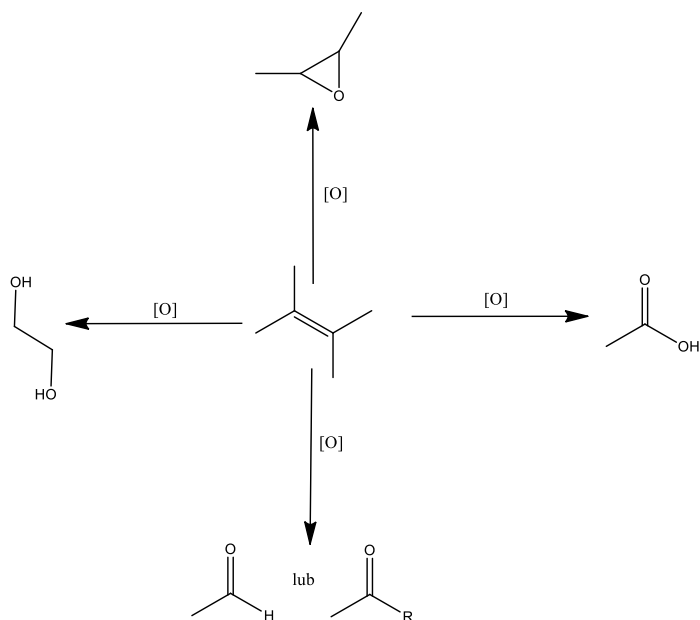
1. Znaczenie utleniania alkenów

Alkeny, w języku technologicznym nazywane olefinami, są związkami nienasyconymi składającymi się z węgla i wodoru, zawierającymi jedno lub więcej wiązań podwójnych typu węgiel-węgiel. Podwójne wiązania są miejscem reaktywnym w cząsteczce. Na największą skalę produkowane są takie alkeny jak: etylen, propylen, buteny czy n-alkeny długołańcuchowe. Związki te znajdują szerokie zastosowanie m.in. do produkcji polimerów, związków powierzchniowo czynnych czy komponentów paliw [1]. Olefiny nie występują praktycznie w ropie naftowej, więc aby je uzyskać konieczne jest zastosowanie destruktywnego przerobu. Prowadzonym w tym celu procesem przeróbki termicznej jest np. piroliza olefinowa. Innymi procesami, w wyniku których otrzymuje się olefiny, są m.in. odwodornienie, metateza czy oligomeryzacja [2]. Zastosowanie produktów utleniania alkenów jest bardzo szerokie, wykorzystywane są one niemal w każdym dziale chemii. Mogą być one dalej przetwarzane, są więc wtedy półproduktami do dalszych syntez. Znajdują one zastosowanie m.in. w przemyśle farb, lakierów, farmaceutycznym, do produkcji środków powierzchniowo czynnych, polimerów np. poliuretanów, a także żywic epoksydowych, środków smarnych, środków dezynfekcyjnych, czynników chłodzących [3]. Alkeny są reaktywnymi związkami, zatem ulegają różnym procesom, m.in. addycji elektrofilowej [1]. W artykule skupiono się jedynie na utlenianiu w przypadku, gdy cząsteczka produktu składa się wyłącznie z atomów węgla, wodoru i tlenu. Działając na alken czynnikiem utleniającym, uzyskać można w zależności od budowy substratu, mocy i rodzaju utleniacza, katalizatora oraz warunków: epoksydy, alkohole i diole, aldehydy, ketony lub kwasy (Rysunek 1).

Procesy utleniania alkenów mają bardzo duże znaczenie w przemyśle chemicznym, zarówno w ciężkiej syntezie jak i produkcji związków typu *fine chemicals*. W procesach tych stosuje się różne czynniki utleniające, prowadząc je zarówno w fazie ciekłej jak i gazowej [4]. Stosowane czynniki utleniające oraz przykładowe procesy organiczne zostały omówione w dalszym tekście.

¹ Anna.Szelwicka@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <http://www.techorg.polsl.pl/>

² Karol.Erfurt@polsl.pl, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii, Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, <http://www.techorg.polsl.pl/>



Rysunek 1. Ścieżki utleniania alkenów do produktów składających się jedynie z atomów węgla, wodoru i tlenu [Opracowanie własne na podstawie [1]]

2. Czynniki utleniające

W wielu syntezach małotonazowych w roli czynników utleniających stosuje się utleniacze stechiometryczne, np. KMnO_4 czy $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$. Ich główną wadą jest to, że w procesach z ich wykorzystaniem generowane są duże ilości szkodliwych odpadów. Innymi stosowanymi utleniaczami są nadkwasy organiczne. Substancje te charakteryzują się jednak niestabilnością, wrażliwością na wstrząsy, wybuchowością, wytwarzaniem dużej ilości szkodliwych produktów ubocznych, a co za tym idzie trudnością w przechowywaniu i transporcie oraz wysoką ceną. Są one mocnymi czynnikami utleniającymi i w reakcjach z ich wykorzystaniem nie ma konieczności stosowania katalizatora [5].

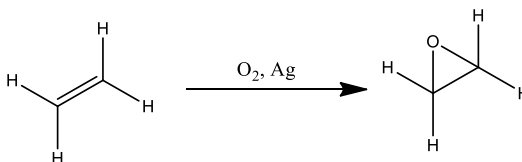
W celu uporania się z tymi niedogodnościami stosuje się alternatywne czynniki utleniające. W procesach wielkotonazowych stosowany w tej roli jest głównie tlen cząsteczkowy, coraz większego znaczenia nabierają także procesy z udziałem nadtlenu wodoru [6]. Są to słabsze czynniki utleniające, zatem koniecznym jest stosowanie wraz z nimi odpowiedniego katalizatora. Oba z nich mają swoje wady i zalety. Do pozytywnych aspektów stosowania tlenu zaliczamy to, że jest on tańszy niż nadtlenek wodoru oraz bezpieczny dla środowiska, z drugiej strony jednak z większością związków organicznych tworzy on mieszaniny wybuchowe w określonych stężeniach, ponadto w przypadku stosowania czystego tlenu występuje konieczność uruchomienia instalacji do skraplania powietrza [7]. Do zalet stosowania nadtlenu wodoru z kolei zalicza się fakt, że jest on łagodny i tani, ma 47% masowych tlenu aktywnego w cząsteczce, nie wymaga utrzymywania odpowiedniej wartości pH, a jedynym

generowanym produktem ubocznym jest woda. W niektórych przypadkach można zaliczyć ten fakt do wad ze względu na możliwość hydrolizy produktów, ponadto istnieje ryzyko występowania w mieszaninie reakcyjnej niebezpiecznych związków z ugrupowaniami nadtlenowymi, także sam nadtlenek wodoru w wysokich stężeniach stanowi potencjalne zagrożenie eksplozją [6].

3. Procesy utleniania olefin

Wielkotonażowe utlenianie olefin prowadzone jest zarówno w fazie ciekłej jak i gazowej. Są to procesy nieodwracalne, prowadzone katalitycznie bądź bezkatalitycznie, o silnie egzotermicznym efekcie energetycznym. Procesami utleniania w technologii chemicznej nazywane są te, w których znaczącą rolę odgrywa któryś z czynników utleniających, niekonieczne musi się to wiązać ze zmianą wartościowości bądź z wprowadzeniem atomu tlenu do cząsteczki utlenianego związku. W dalszym tekście przedstawiono przykłady dwóch procesów utleniania wraz z omówieniem ukierunkowania obecnych badań nad ich modyfikacjami [4].

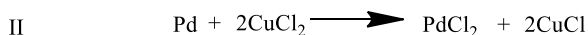
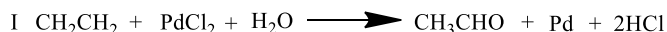
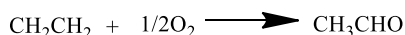
Przykładem procesu utleniania w fazie gazowej może być otrzymywanie tlenku etylenu z etylenu (Rysunek 2). Tlenek etylenu znajduje zastosowanie m.in. przy produkcji glikolu etylenowego i poliglikoli, etanoloamin, włókien poliestrowych, środków powierzchniowo czynnych, płynów chłodzących, absorbentów, pianek poliuretanowych, płynów hamulcowych, środków dezynfekcyjnych czy rozpuszczalnych w wodzie rozpuszczalników [4].



Rysunek 2. Otrzymywanie tlenku etylenu z etylenu [Opracowanie własne na podstawie [2]]

Katalizatorem w takim procesie jest osadzone na inertym nośniku metaliczne srebro. Proces ten prowadzi się pod zwiększonym ciśnieniem w reaktorach rurowych w temperaturze 240-280°C, z maksymalną możliwą do uzyskania selektywnością 86% i stopniem konwersji 40% [4]. Obecnie prowadzone są przez holenderską firmę Azkonobel, badania nad użyciem w tym procesie biokatalizatora z genetycznie zmodyfikowanych szczepów bakteryjnych, co umożliwiłoby prowadzenie procesu w wodzie w temperaturze pokojowej [8].

Przykładem procesu prowadzonego w fazie ciekłej jest proces Wackera, tracący obecnie znaczenie, polegający na utlenianiu etylenu do aldehydu octowego (Rysunek 3). Aldehyd octowy wykorzystywany był do produkcji kwasu octowego lub n-butanalu, produkowanych obecnie głównie innymi metodami, acetaldehyd ciągle jednak znajduje zastosowanie jako surowiec w wielu syntezach organicznych oraz przy produkcji bezwodnika kwasu octowego [4].



Rysunek 3. Otrzymywanie aldehydu octowego z etylenu [Opracowanie własne na podstawie [2]]

Jest to przykład procesu prowadzonego w fazie ciekłej w układzie homogenicznym, gdzie katalizatorem utleniania jest PdCl_2 , który w trakcie procesu redukuje się do palladu. Ten jest z kolei ponownie utleniany do chlorku palladu (II) wykorzystując chlorek miedzi (II), który redukuje się do chlorku miedzi (I). Katalizator miedziowy jest regenerowany przy pomocy tlenu i chlorowodoru, po czym cykl się powtarza. Proces prowadzony jest zwykle w temperaturze wrzenia katalizatora (ok. 130°C) pod ciśnieniem 0,5 MPa. Aldehyd ten można także uzyskać alternatywnie np. na skutek działania drożdży na metanol. Największym konsumentem aldehydu octowego na świecie są Chiny [4].

Procesy te są jedynie przykładowymi, w praktyce przemysłowej prowadzonych jest wiele syntez polegających na utlenianiu surowców, konwencjonalne metody wymagają jednak znacznych nakładów energetycznych, dużych strat substratów w reakcjach ubocznych (np. całkowitego utleniania) i ścisłej kontroli parametrów procesu. Coraz więcej pracy poświęca się znalezieniu alternatywnych metod syntezy pożądaných produktów, pozwalających na ich otrzymanie z wyższą selektywnością w łagodniejszych warunkach.

4. Alternatywne ścieżki prowadzenia procesów utleniania olefin

Procesy utleniania olefin prowadzone są pod zwiększonym ciśnieniem i w wysokiej temperaturze. Często generowane są w nich duże ilości produktów ubocznych, a przy stosowaniu związków metali w roli katalizatorów częstym problemem jest zanieczyszczenie tymi atomami produktu końcowego. Wszystkie te elementy wiążą się z wysokimi kosztami prowadzonych w ten sposób procesów [4]. W związku z restrykcyjnymi normami dotyczącymi zawartości metali przejściowych w produktach, coraz większą rolę zielonej chemii oraz dużym naciskiem na ekologię i ekonomię procesów, prowadzone są prace nad alternatywnymi ścieżkami syntezy [9]. Badania tego typu dotyczą także utleniania alkenów. Jedną z możliwości jest wykorzystanie w procesie przyjaznego środowisku biokatalizatora, który umożliwi zastosowanie łagodnych warunków, wykazuje chemo-, regio- oraz enancjoselektywność, a co za tym idzie nie ma konieczności zabezpieczania grup funkcyjnych bądź rozdzielania racematów,

ograniczana jest też znacznie ilość generowanych odpadów przy znacznie zwiększonej szybkości reakcji.

5. Lipazy jako biokatalizatory

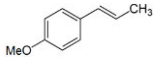
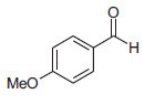
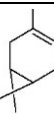
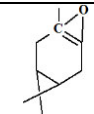
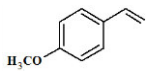
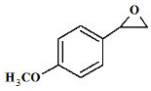
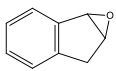
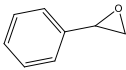
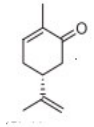
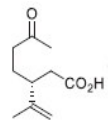
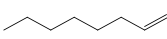
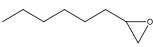
Istnieje wiele rodzajów biokatalizatorów, wśród których szeroko stosowane są m.in. lipazy, czyli enzymy zaliczane do klasy hydrolaz (podklasa esterazy). Działanie tych związków polega na hydrolizie wiązań estrowych będących częścią struktury tłuszczu. Lipazy naturalnie znaleźć można w nasionach czy organach roślinnych, występują one także w organizmach ludzi i zwierząt. Optymalne pH działania lipaz roślinnych zależy od pochodzenia danego enzymu i zawiera się w przedziale 4,5 – 5,0, a dla lipaz pochodzenia zwierzęcego 7,0 – 8,0. Lipazy działają efektywnie w temperaturach mieszczących się w zakresie 35–37°C [10]. W prowadzonych badaniach laboratoryjnych nad utlenianiem olefin wykorzystywaną lipazą jest pochodząca z drożdży *Candida Antarctica* lipaza B, dostępna handlowo w formie immobilizowanej, np. na żywicy poliakrylowej (nazwa handlowa Novozyme-435) czy w formie usieciowanych agregatów enzymów, tzw. CLEAs. Enzymy są jednak czułe na wahania pH, temperatury, a także obecność zanieczyszczeń. Trudność stanowi także wydzielenie ich z mieszaniny reakcyjnej, często są one także przyczyną zanieczyszczenia produktu. Do wad zalicza się także fakt, że łatwo ulegają denaturacji bądź zatruciu, co uniemożliwia ich ponowne użycie w procesie. Niedogodności te można przezwyciężyć dzięki wspomnianej immobilizacji [11]. Unieruchomienie umożliwia łatwe wydzielenie katalizatora po procesie, zwiększa jego aktywność i stabilność, zmniejszając dodatkowo wrażliwość na zmiany parametrów. Immobilizację można przeprowadzić m.in. poprzez przywiązanie do stałego nośnika, pułapkowanie (inkluzyę) oraz sieciowanie. Przywiązanie enzymu do powierzchni nośnika można wykonać poprzez adsorpcję fizyczną np. w wyniku działania sił van der Waalsa bądź poprzez wiązania wodorowe czy oddziaływania jonowe. Możliwe jest także związanie enzymu poprzez wytworzenie wiązań kowalencyjnych pomiędzy nim a nośnikiem. Pułapkowanie z kolei to technika polegająca na zamykaniu komórek enzymu w matrycy polimeru poprzez uwięzienie go w żelach, włóknach bądź w mikrokapsułkach. Sieciowanie enzymu prowadzi się wykorzystując bifunkcyjny reagent. Dobór techniki uwarunkowany jest m.in. strukturą enzymu i nośnika, kosztem wykonania immobilizacji czy pożądanym stopniem trwałości katalizatora [10].

6. Biokatalityczne utlenianie alkenów

Prace nad poszukiwaniem efektywnych katalizatorów w procesach utleniania alkenów przy pomocy alternatywnych utleniaczy są prowadzone od dziesięcioleci. Katalizatorami takimi mogą być metale przejściowe i ich związki zarówno w układzie homo- jak i heterogenicznym. Prowadzone są także badania nad zastosowaniem w tym procesie katalizatorów przeniesienia międzyfazowego oraz biokatalizatorów. Te ostatnie przedstawiono w tabeli 1, dotyczącej omówienia przykładowych danych literaturowych nad otrzymywaniem

wybranych produktów biokatalitycznego utleniania alkenów. Dane te mają na celu przybliżyć kierunek prowadzonych badań nad tymi procesami, nie są jednak pełnym przeglądem stanu literatury.

Tabela 4. Wybrane dane literaturowe dotyczące enzymatycznego utleniania alkenów

substrat	produkt	katalizator	warunki	W (%) / t (h)	lit.
		Trametes hirsuta	25°C, O ₂	98 / 24	[12]
		Candida Antarctica lipaza A i B	25°C, heksan, H ₂ O ₂	99 / 4	[13]
		Novozyme-435	30°C, dichlorometan, H ₂ O ₂	99 / 24	[14]
		Novozyme-435	25°C, octan etylu, H ₂ O ₂	90 / 60	[15]
		Candida Antarctica lipaza B	dichlorometan, H ₂ O ₂	99 / 1,5	[16]
		Ksylanaza A	bd	80 / bd	[17]
		NHPI/indolami no-2,3-dioksygenaza	H ₂ O ₂ , 80°C	81 / 20	[18]
		Mieloperoksydaza	H ₂ O ₂	89 / 16	[19]
		Trichosporon cutaneum	25°C, H ₂ O, O ₂	32 / 48	[20]
		Dioksygenaza	O ₂ , 25°C	85 / bd	[21]

Źródło: [Opracowanie własne]

Z danych literaturowych wynika, że intensywnie badanym jest bioenzymatyczne utlenianie alkenów do epoksydów. Możliwym jest także otrzymywanie pozostałych produktów utleniania, takich jak alkohole, kwasy karboksylowe, ketony czy aldehydy. Są to procesy prowadzone w fazie ciekłej. W roli katalizatora wykorzystywane są m.in. lipazy (*Candida Antarctica* Lipaza B) zarówno w formie immobilizowanej jak i natywnej, dioksygenazy czy ksylanazy. Możliwym jest prowadzenie procesów w różnych warunkach z zadowalającymi wydajnościami (32-99 %) w czasie zawierającym się w przedziale 1,5-48 h. W pracy nad utlenianiem olefin prowadzonej na uczelni wykorzystano *Candidę Antarcticę* Lipazę B, w związku z tym w tabeli przedstawiono najwięcej procesów z wykorzystaniem tego biokatalizatora.

7. Podsumowanie

Procesy utleniania olefin mają bardzo duże znaczenie w przemyśle chemicznym, pozwalając na uzyskanie produktów znajdujących zastosowanie niemal w każdej dziedzinie. Z uwagi na ich egzotermiczność, energochłonność i niezadowalającą selektywność, prowadzone są prace nad alternatywnymi ścieżkami otrzymywania tych produktów. W artykule przedstawiono możliwość wykorzystania w tym celu przyjaznych środowisku biokatalizatorów, umożliwiające prowadzenie tych procesów w łagodnych warunkach z bardzo dużą selektywnością.

Literatura

1. Morrison R., Boyd R.: *Chemia Organiczna tom I*, PWN, Warszawa 1994, ISBN: 83-01-04166-8.
2. Grzywa E., Molenda J.: *Technologia podstawowych syntez organicznych tom I*, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa 2008, ISBN: 978-83-204-3374-6.
3. Weding N., Hapke M.: Preparation and synthetic applications of alkene complexes of group 9 transition metals in [2+2+2] cycloaddition reactions, *Chemical Society Reviews*, 2011 (40), 4525–4538.
4. Grzywa E., Molenda J.: *Technologia podstawowych syntez organicznych tom II*, Wydawnictwo Naukowo Techniczne, Warszawa 2008, ISBN: 978-83-204-3374-6.
5. Michelin R.A., Sgarbossa P., Scarso A., Strukul G.: The Baeyer–Villiger oxidation of ketones: A paradigm for the role of soft Lewis acidity in homogeneous catalysis, *Coordination Chemistry Reviews*, 2010 (254), 646–660.
6. Brink G.J., Arends I.W.C.E., Sheldon R.A.: The Baeyer–Villiger Reaction: New Developments toward Greener Procedures, *Chemical Reviews*, 2004 (104), 4105–4123.
7. Winterberg M., Schulte-Körne E., Peters U., Nierlich F.: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, oxygen*; Wiley VCH, 2002, ISBN 978-3-527-32943-4.
8. www.akzonobel.com/about-us/what-we-do/innovation/imaginechemistry/finalists-2017/biocatalysis-ethylene-ethylene-oxide, dostęp 15.05.2017.
9. Tufvesson P.: *Lipase catalysed synthesis of speciality chemicals. Technical, economical & environmental aspects*, Lund University, Sweden; 2008.

10. Woodruff M.A., Hutmacher D.W.: The return of a forgotten polymer: Polycaprolactone in the 21st century, *Progress in Polymer Science*, 2010 (35), 2017, 1217-1256.
11. www.chem.unep.ch/irptc/sids/OECDSEDS/502443.pdf, dostep 10.05.2017.
12. Rajagopalana A., Seisser B., Muttia F.G., Schobera M., Kroutila W.: Alkene cleavage by white-rot *Trametes hirsuta*: Inducing enzyme activity by a fungicide, *Journal of Molecular Catalysis. B, Enzymatic*, 2013 (90), 118– 122.
13. Bjorkling F., Godtfredsen S.E., Kirk O.: Lipase-mediated formation of peroxycarboxylic acids used in catalytic epoxidation of alkenes, *Journal Of The Chemical Society, Chemical Communications*, 1990, 1301-1303.
14. Moreira M.A., Bitencourt T.B., Nascimento M.: Optimization of Chemo- Enzymatic Epoxidation of Cyclohexene Mediated by Lipases, *Synthetic Communications*, 2005 (35), 2107–2114.
15. Long Y., Yuan B., Ma J.: Epoxidation of alkenes efficiently catalyzed by Mo salen supported on surface-modified halloysite nanotubes, *Chinese Journal of Catalysis*, 2015 (36), 348–354.
16. Moreira M.A., Nascimento M.G.: Chemo-enzymatic epoxidation of (+)-3-carene, *Catalysis Communications*, 2007 (207), 2043–2047.
17. Doble M.V., Ward A.C.C., Deuss P.J., Jarvis A.G., Kamer P.C.J.: Catalyst design in oxidation chemistry; from KMnO₄ to artificial metalloenzymes, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2014 (22), 5657–5677.
18. Moreira M.A., Bitencourt T.B.: Optimization of Chemo- Enzymatic Epoxidation of Cyclohexene Mediated by Lipases, *Synthetic Communications*, 2005 (35), 2107–2114.
19. Rahman A., Mupa M., Mahamadi C.: A Mini Review on New Emerging Trends for the Synthesis of Adipic Acid from Metal-Nano Heterogeneous Catalysts, *Received: Catalysis Letters*, 2016 (146), 788–799.
20. Birolli W.G., Ferreira I.M., Alvarenga N., Santos D.A., De Matos I.L., Comasseto J.V., Porto A.L.M.: Biocatalysis and biotransformation in Brazil: An overview, *Biotechnology Advances*, 2015 (33), 481–510.
21. Kadyrov R., Hackenberger D.: Oxidative cleavage of long chain olefins to carboxylic acid with hydrogen peroxide, *Topics in Catalysis*, 2014 (57), 1366–1371.

Rola procesów utleniania alkenów w przemyśle chemicznym

Słowa kluczowe: alkeny, procesy utleniania, biokataliza, lipazy

Streszczenie: Procesy z wykorzystaniem biokatalizatorów znajdują coraz większe zastosowanie w przemyśle chemicznym. Prowadzone są także prace nad zastosowaniem ich w procesach utleniania. Takie rozwiązanie umożliwia przeprowadzenie procesu w znacznie łagodniejszych warunkach (temperatura zbliżona do pokojowej, ciśnienie atmosferyczne) niż konwencjonalnie, ograniczając ilość szkodliwych odpadów. Do zalet stosowania enzymów zalicza się ponadto znaczną regio-, enantjo- i stereoselektywność prowadzonych reakcji, biodegradowalność oraz możliwość stosowania wraz z nimi zielonych utleniaczy. Z uwagi na wrażliwość enzymów na działanie parametrów takich jak temperatura, pH, zanieczyszczenia czy uszkodzenia mechaniczne prowadzone są prace nad zwiększeniem ich stabilności w środowisku reakcyjnym. Można to osiągnąć m.in. poprzez immobilizację enzymu na nośniku wykazującym określone właściwości. Osadzenie fazy aktywnej na nośniku można przeprowadzić drogą fizyczną (np. adsorpcja fizyczna) lub chemiczną (tworzenie wiązań kowalencyjnych). W artykule skupiono się na procesach utleniania alkenów. Omówiono m.in. metody ich prowadzenia, a także przedstawiono wady i zalety czynników utleniających. Opisano także wybrane przykłady takich procesów, zarówno prowadzonych klasycznie jak i enzymatycznie. Opisano także zagadnienia związane z biokatalizą, szczególnie z lipazami. Tekst zakończono przedstawieniem danych literaturowych dotyczących alternatywnego, enzymatycznego utleniania alkenów do wybranych produktów użytecznych.

The role of the oxidation processes of alkenes in the chemical industry

Keywords: alkenes, oxidation processes, biocatalysis, lipases

Abstract: Biocatalytical processes are increasingly applied in chemical industry, also in oxidation processes. This solution allows to carry out the processes in the milder conditions (nearly room temperature, atmospheric pressure) than the traditional ones, limiting the amount of harmful waste. In addition, the application of enzymes have many advantages, including appreciable regio-, enantio- and stereoselectivity of reactions, biodegradability and the possibility of using green oxidants. Enzymes are very sensitive to the parameters like *e.g.* temperature, pH, contaminations or mechanical damages. The goal is to increase their stability in the reaction environment. This can be achieved among others by immobilizing enzyme on the solid support. Embedding of the active phase on the support can be done through a physical adsorption or by the chemical reaction (covalent bonding). The methods of conventional and enzymatic oxidation processes and the characterization of biocatalysts, mainly lipases are presented. The advantages and disadvantages of oxidizing agents are discussed. Biocatalysts, especially lipases are described. The literature data concerning alternative, enzymatic oxidation processes of alkenes to selected useful products are presented in the end.

Kamil Szymański¹

Koncepcja systemu rozliczania kosztów transportu w przedsiębiorstwie produkcyjnym

1. Wstęp

Wiedza o rentowności realizowanych zleceń jest niezwykle istotnym elementem prowadzenia działalności gospodarczej w niemal wszystkich branżach - w tym branży produkcyjnej. Podstawą tego typu analizy jest rzetelne przypisanie kosztów realizacji do poszczególnych zleceń, gdyż jak zauważa A. Koźlak, służą one praktycznym potrzebom w zakresie planowania, ewidencji, kalkulacji ceny, czy podejmowania decyzji zarządczych [1]. Wiele z nich, jak np. koszty surowców czy półproduktów niezbędnych do produkcji są stosunkowo proste do rozliczenia, gdyż wynikają bezpośrednio z ilości zużycia oraz cen zakupu. Inne, do których możemy zaliczyć np. koszty wytworzenia oraz koszty transportu, mogą sprawić zdecydowanie więcej kłopotów, ponieważ związane są z wieloma zmiennymi. Niniejszy artykuł podejmuje próbę rozwiązania problemu, jakim jest trudność z rozliczeniem kosztów transportu w rzeczywistych warunkach funkcjonowania przedsiębiorstwa produkcyjnego branży opakowań.

2. Definicja problemu

Rozliczenie kosztów transportu to działania mające na celu przypisanie faktycznych kosztów transportu do poszczególnych zleceń, produktów bądź klientów w celu uzyskania informacji na temat ich faktycznej rentowności. Jak zauważa J.J. Coyle koszty te mogą wynosić od 4 do 10% ceny sprzedaży produktu [2]. Biorąc pod uwagę fakt, iż branża opakowań cechuje się stosunkowo niskimi marżami, można dojść do wniosku, że prawidłowe rozliczanie transportu będzie kluczowe w uzyskaniu rzetelnych informacji czy produkt, zlecenie bądź klient są faktycznie rentowne.

W przypadkach, gdy firma produkcyjna zleca firmie transportowej, kurierskiej czy spedycyjnej wysłanie konkretnej partii towaru do klienta problem z rozliczeniem kosztów niemalże nie występuje. W takiej sytuacji usługodawca wystawia fakturę, którą można łatwo przypisać do odpowiedniego zlecenia, produktu lub klienta. Sytuacja wygląda bardzo podobnie w przypadku realizowania wysyłek cało pojazdowych do jednego klienta. Trudności powstają jednak w przypadku, gdy przedsiębiorstwo produkcyjne realizuje transport własnymi środkami bądź przy pomocy firmy transportowej, która środki transportu udostępnia na wyłączność. Jak pokazują badania przeprowadzone

¹ Kamil.Szymanski@polsl.pl, Instytut Zarządzania, Administracji i Logistyki, Wydział Organizacji i Zarządzania, Politechnika Śląska

w maju 2016 roku na zlecenie giełdy transportowej TRANS.EU, aż 41% średniej wielkości firm produkcyjnych oraz 26% dużych firm realizuje wysyłki przy pomocy własnej floty. Z usług firm transportowych korzysta natomiast odpowiednio 54% i 68% firm [3]. Badania te nie podają danych, jaki procent to udostępnienie przez firmę transportową samochodu na wyłączność. Można jednak przypuszczać, że problem z precyzyjnym rozliczeniem kosztów transportu może dotyczyć ok. 50% średnich i 30% dużych firm produkcyjnych.

Problem związany z rozliczaniem kosztów transportu zostanie szczegółowo opisany na przypadku konkretnego przedsiębiorstwa. Analizowana firma to średniej wielkości przedsiębiorstwo produkcyjne zlokalizowane w Chorzowie. Przedsiębiorstwo działa głównie na terenie województwa śląskiego, a klienci rozproszeni są w promieniu do 100 km. Podstawową jednostką logistyczną, na której realizowane są wysyłki jest paleta przemysłowa lub paleta EURO o wymiarach 1200x800, a w wyjątkowych przypadkach wykorzystywana jest paleta o wymiarach 1200x1000. Ze względu na indywidualny charakter realizowanych zamówień niejednokrotnie towar wystaje poza jednostkę logistyczną, bądź w przypadku bardzo dużych towarów występuje konieczność zapakowania go na kilku połączonych paletach. W analizowanym przedsiębiorstwie transport realizowany jest przez małą, zewnętrzną firmę transportową, która udostępnia na wyłączność swoje środki transportu – dwa małe samochody o pojemności 8 oraz 10 palet o wymiarach 1200x800 oraz dwa duże auta – ciągnik z naczepą mieszczący 33 palety, oraz samochód ciężarowy z przyczepą mieszczące 19+19 palet. Samochody dziennie robią kilka kursów, których charakterystyka jest bardzo nieregularna – mogą to być zarówno wysyłki cało pojazdowe do jednego klienta, jak i łączone, gdzie podczas jednej trasy dostarcza się towar do kilku odbiorców. Za każdy dzień i każdy samochód firma transportowa wystawia fakturę, której wartość zależy od ilości przejechanych kilometrów w danym dniu. Cennik, na podstawie którego odbywa się rozliczenie, prezentuje tabela 1.

Tabela 1. Cennik usług transportowych

	Duże auto	Małe auto
1-50 km	650 zł	450 zł
51-100 km	700 zł	500 zł
101-150 km	750 zł	550 zł
151-200 km	800 zł	600 zł
201-250 km	850 zł	650 zł
251-300 km	900 zł	700 zł
301 km -	4 zł/km	2,60 zł/km

Źródło: [Opracowanie własne]

Aktualnie działający system przypisywania kosztów transportu stosowany w analizowanym przedsiębiorstwie zakłada wyliczenie kosztu per 1 paleta i na tej podstawie określany jest koszt dostawy do poszczególnych klientów. Ze względu

na fakt, iż na jednym dokumencie WZ mogą być towary z kilku zamówień, a jedno zamówienie wysłane w kilku transzach i na kilku dokumentach WZ, koszty transportu przypisywane są do klienta, a nie do poszczególnych zamówień. Dokładne działanie takiego systemu prezentuje poniższy przykład.

W czasie jednego dnia kierowca samochodu ciężarowego z przyczepą zrobił trzy kursy. Podczas pierwszego z nich zawiózł 35 palet do klienta A, przejeżdżając 168 km w dwie strony, następnie 9 palet do klienta B i drogą powrotną 6 palet do klienta C, robiąc przy tym 37 km. Ostatni kurs to 8 km w 2 strony do klienta D z 12 paletami. W tabeli 2 zaprezentowano wypełnioną uproszczoną kartę drogową z opisanego powyżej dnia pracy samochodu.

Tabela 2. Przykładowa uproszczona karta drogową

Samochód:	Samochód ciężarowy z przyczepą				
Klient	Czas	Ilość km	Numer WZ	Ilość palet	Kurs
A	3,5h	168	1/2017	35	1
B	0,75h	66	2/2017	9	2
C	0,75h		3/2017	6	
D	0,5h	8	4/2017	12	3
SUMA:	5,5h	242 km	-	62	-

Źródło: [Opracowanie własne]

Samochód przejechał 242 km, co zgodnie z cennikiem zamieszczonym w tabeli 1 oznacza koszt 850 zł. W ciągu dnia do klientów zostały dostarczone 62 palety. Pierwszym krokiem w rozliczeniu kosztów transportu jest wyliczenie kosztu dostarczenia jednej palety, zgodnie ze wzorem (1),

$$\frac{K_{ct}}{\sum p} = K_p \quad (1)$$

gdzie: K_{ct} - całkowity koszt transportu, $\sum p$ - suma dostarczonych palet, K_p - koszt dostarczenia jednej palety.

W analizowanym przypadku otrzymujemy następujące wartości (2).

$$\frac{850 \text{ zł}}{62 \text{ palety}} = 13,71 \text{ zł/paleta} \quad (2)$$

Następnie wyliczany jest koszt transportu do poszczególnych klientów, zgodnie ze wzorem (3).

$$K_t = p \times K_p \quad (3)$$

gdzie: K_t - koszt transportu do danego klienta, p - ilość dostarczonych do klienta palet, K_p - koszt dostarczenia jednej palety.

Wszystkie wyliczone koszty prezentuje tabela 3.

Tabela 3. Aktualnie stosowane rozliczenie kosztów transportu

Samochód:	Samochód ciężarowy z przyczepą		
Klient	Ilość palet (p)	K_p	Koszt transportu (K_t)
A	35	13,71	479,85 zł
B	9	13,71	123,39 zł
C	6	13,71	82,26 zł
D	12	13,71	164,52 zł
SUMA:	62	-	850,02 zł

Źródło: [Opracowanie własne]

Zaprezentowane rozwiązanie, aktualnie stosowane w badanym przedsiębiorstwie posiada bardzo wiele wad, które skutkują tym, że otrzymane wyniki nie są miarodajne.

Przede wszystkim opisywany system oparty jest na błędnym założeniu, zgodnie z którym wraz ze zwiększoną ilością palet wzrasta koszt dostarczenia towaru do klienta. W rzeczywistości koszt dojazdu do miejsca rozładunku nie jest zależny od ilości dostarczanego towaru, bowiem ilość zużytego paliwa oraz czas pracy kierowcy pozostają niemal niezmiennie. Analizy kosztów w przedsiębiorstwach transportowych wskazują, że koszty paliwa oraz wynagrodzeń stanowią dominującą grupę wszystkich poniesionych przez nie kosztów, przez co mają decydujący wpływ na cenę transportu [4, 5].

Po drugie, aktualna metoda w ogóle nie bierze pod uwagę odległości jaką należy pokonać, aby dostarczyć towar do klienta. W tabeli 4 przedstawiono zestawienie odległości poszczególnych firm od siedziby producenta wraz z wyliczonymi wcześniej kosztami transportu. Przykład ten jasno ukazuje absurd opisywanego podejścia, gdyż koszt transportu do klienta D, którego siedziba mieści się zaledwie 4 km od miejsca wysyłki, jest widocznie wyższy niż do klienta B, który zlokalizowany jest 27 km dalej.

Tabela 4. Odległości do poszczególnych klientów wraz z kosztami transportu

Klient	Odległość (s)	K_t
A	84 km	479,85 zł
B	31 km	123,39 zł
C	5 km	82,26 zł
D	4 km	164,52 zł

Źródło: [Opracowanie własne]

Po trzecie, system ten nie daje możliwości weryfikowania ekonomiki realizowanych transportów, gdyż nie ma tam wartości, która mogłaby być miarodajnym wskaźnikiem. Z pozoru taką wartością mógłby być koszt

dostarczenia 1 palety. Jednak przyglądając się bliżej można zauważyć kilka dyskwalifikujących ten wskaźnik wad. Przede wszystkim paleta palecie nie jest równa. Różnią się one pod względem ilości zapakowanego na nich towaru (od kilkudziesięciu sztuk do nawet kilku tysięcy sztuk) czy jego wartości (od kilkudziesięciu zł do kilku tysięcy zł). Po drugie przyjęcie tej wartości jako wskaźnika ekonomiki transportu da możliwość bardzo łatwego manipulowania jego wynikami. Zmniejszenie ilości sztuk na palecie, a co za tym idzie zwiększenie ilości palet przy mniejszych wymiarach, przyczyni się do obniżenia jednostkowego kosztu dostarczenia palety.

W związku z powyższym, istnieje uzasadniona konieczność opracowania nowego systemu rozliczania kosztów transportu, który wyeliminuje słabe strony dotychczas stosowanego rozwiązania.

3. Nowy system rozliczania kosztów transportu

3.1. Główne założenia

Opracowany system rozliczania kosztów transportu powinien spełniać kilka ważnych założeń.

Przede wszystkim istotne jest, aby przypisywać faktyczne koszty tak, aby suma wszystkich wyliczonych wartości równała się kwocie z otrzymanej faktury. Tylko takie podejście sprawi, że będzie można mówić rzetelnych danych. Niedopuszczalne jest przyjmowanie jakichkolwiek szacunkowych danych, ryczałtów czy ustalonych uśrednionych stawek.

Ponadto, zgodnie z wcześniejszym spostrzeżeniem, ilość wiezionego towaru nie ma wpływu na koszt transportu do klienta. Jak zauważa H. Bronk, najistotniejszą bazą odniesienia przy liczeniu kosztów transportu jest odległość przewozu [6]. Pokrywa się to z cennikiem usług transportowych zamieszczonym w tabeli 1, zgodnie z którym koszt transportu zależny jest jedynie od pokonanej przez dany samochód odległości.

Dodatkowo, w ramach opracowywanego systemu rozliczenia kosztów transportu należy uwzględnić wskaźnik, dzięki któremu możliwe będzie ocenienie ekonomiki realizowanych transportów do poszczególnych klientów. Powinien on odzwierciedlać takie aspekty jak odległość czy sposób realizowania wysyłek – czy zlecenia wysyłane są w całości lub czy w mniejszych partiach.

3.2. Rozliczanie kosztów transportu

Opracowany system rozliczania transportu zostanie przedstawiony na tym samym przykładzie, który prezentował aktualnie funkcjonujący model. Kartę drogową opisującą realizowany transport prezentuje tabela 2. Dodatkowo będą brane pod uwagę nominalne odległości do poszczególnych klientów (tabela 4). Niezmienny pozostaje również koszt zrealizowanego transportu, który tak jak w poprzednim przykładzie wynosi 850 zł.

Pierwszym krokiem jaki należy podjąć jest obliczenie udziału procentowego poszczególnych klientów w całym transporcie. Liczony on będzie w oparciu

o nominalne odległości poszczególnych klientów od producenta zgodnie ze wzorem (4).

$$\frac{s}{\sum s} \times 100\% = U \quad (4)$$

gdzie: s – odległość klienta od producenta, $\sum s$ – suma odległości wszystkich klientów z danej karty drogowej, U – udział procentowy danego klienta w danym transporcie.

Koszt transportu (K_t) otrzymuje się poprzez wymnożenie wyliczonego udziału (U) przez całkowity koszt transportu K_{ct} . Otrzymane wyniki prezentuje tabela 5.

Tabela 5. Rozliczenie kosztów transportu

Samochód:	Samochód ciężarowy z przyczepą		
K_{ct}	850 zł		
Klient	Odległość (s)	Udział (U)	Koszt transportu (K_t)
A	84 km	67,74%	575,79 zł
B	31 km	25%	212,5 zł
C	5 km	4,03%	34,26 zł
D	4 km	3,23%	27,45 zł
SUMA:	124 km	100%	850 zł

Źródło: [Opracowanie własne]

Na tym etapie można już obliczyć koszt dostarczenia 1 palety do poszczególnych klientów zgodnie ze wzorem (5).

$$K_p = \frac{K_t}{p} \quad (5)$$

gdzie: K_p – koszt dostarczenia 1 palety, K_t – koszt transportu do danego klienta, p – ilość dostarczonych do klienta palet

Kolejnym krokiem jest opracowanie i wyliczenie wskaźnika ekonomiki transportu (W_1). Jest nim koszt w przeliczeniu na 1 zł dostarczonego towaru liczony zgodnie ze wzorem (6).

$$W_1 = \frac{K_t}{V} \times 100\% \quad (6)$$

gdzie: W_1 – procentowy udział kosztów transportu w końcowej cenie produktu, K_t – koszt transportu do danego klienta, V – wartość towarów na dokumencie WZ do danego klienta.

Tabela 6. Wskaźniki efektywności transportu

Samochód:	Samochód ciężarowy z przyczepą					
Klient	(K_t)	Ilość palet (p)	Wartość WZ (V)	Numer WZ	K_p	W_1
A	575,79 zł	35	12 000 zł	1/2017	16,45 zł	4,8 %
B	212,5 zł	9	3,500 zł	2/2017	23,61 zł	6,1 %
C	34,26 zł	6	1,200 zł	3/2017	5,71 zł	2,9 %
D	27,45 zł	12	2000 zł	4/2017	2,29 zł	1,4 %
Suma:	850 zł	62	18,700 zł	Średnia:	13,71 zł	4,5 %

Źródło: [Opracowanie własne]

Zarówno koszt dostarczenia 1 palety, jak i opracowany wskaźnik dostarczają przedsiębiorstwu szeregu informacji i możliwości. Z punktu widzenia pojedynczej wysyłki dane te mogą niewiele mówić. Spowodowane jest to przede wszystkim przez fakt, iż ze względu na niewielką próbę nie są one miarodajne. Nie wiadomo chociażby, czy wszystkie wysyłki do poszczególnych klientów standardowo realizowane są w podobny sposób. Może bowiem okazać się, że klient B zwykle otrzymuje wysyłki cało pojazdowe i w rozpatrywanym przypadku pojedynczej dostawy, wartości wskaźników będą zawyżone. Analiza ta stanie się naprawdę wartościowa, kiedy zostaną zebrane dane z dłuższego okresu oraz z wszystkich realizowanych w tym czasie wysyłek.

Wskazać jednak należy, iż samo określenie kosztu dostarczenia jednej palety umożliwi przypisanie kosztów transportu do konkretnego zlecenia, a to pozwoli na określenie rentowności realizowanych przez przedsiębiorstwo zamówień.

Wskazany wyżej wskaźnik W_1 jest zależny od dwóch wartości, na które składają się odległość przedsiębiorstwa produkcyjnego od danego klienta oraz sposób realizowania wysyłki, tzn. czy wysłana zostaje całości zamówionego towaru podczas jednego transportu, tudzież czy następuje jego podział na kilka transportów. Zastosowanie wskaźnika W_1 w praktyce umożliwi ustalenie, jaki procent końcowej ceny towaru do danego klienta stanowi koszt transportu.

4. Podsumowanie

Biorąc pod uwagę powyższe rozważania stwierdzić należy, iż zaproponowany nowy system pozwoli na rozwiązywanie problemów precyzyjnego rozliczania kosztów transportu średnich i dużych przedsiębiorstw. Jest to także bardziej miarodajny sposób ich określenia. W tabeli 7 zaprezentowano porównanie osiąganych wyników za pomocą starego i nowego modelu rozliczania kosztów transportu – w przypadku nowej metody widać większą korelację między odległością klienta od firmy, a końcową ceną produktu.

Warto również wskazać, iż dane otrzymane na podstawie nowego modelu są zdecydowanie bardziej wiarygodne, gdyż nie opierają się na początkowym błędnym założeniu, wedle którego koszt transportu zależy od ilości przewożonych do klienta palet. Zaproponowany system rozliczania kosztów transportu opiera się

na najważniejszej jednostce, która jest niezbędna dla dokładnego ich określenia - mianowicie odległości, jaką pokonuje samochód dostawczy na trasie od producenta do odbiorcy. Również sama firma transportowa wykonująca usługi na rzecz przedsiębiorcy produkcyjnego swoje stawki w wystawianych fakturach opiera na pokonanej przez samochody odległości.

Tabela 7. Porównanie wyników starego i nowego systemu

Samochód:	Samochód ciężarowy z przyczepą				
Klient	Odległość	K _{t1}	K _{t2}	K _{p1}	K _{p2}
A	84 km	479,85 zł	575,79 zł	13,71 zł	16,45 zł
B	31 km	123,39 zł	212,50 zł	13,71 zł	23,61 zł
C	5 km	82,26 zł	34,26 zł	13,71 zł	5,71 zł
D	4 km	164,52 zł	27,45 zł	13,71 zł	2,29 zł

Źródło: [Opracowanie własne]

Podkreślenia wymaga również fakt, iż samo zastosowanie nowego modelu rozliczania kosztów transportów zdecydowanie ułatwi ich wycenę. Stosowany stary model uniemożliwia rzeczywiste określenie kosztu dostarczenia pojedynczej palety, albowiem cena ta zawsze będzie uśredniona, natomiast nowy model pozwala na obiektywną wycenę jej przewozu w zależności od pokonywanej odległości. Dzięki zgromadzonym za pomocą uśrednionego wskaźnika danym możliwe będzie dokonanie oceny, czy transport w przedsiębiorstwie produkcyjnym jest racjonalnie planowany, gdyż jak zauważa D. Milewski, ze względu na efekt korzyści skali, im lepsze wykorzystywanie ładowności pojazdów poprzez unikanie pustych przebiegów, tym niższe koszty jednostkowe transportu [7].

Literatura

1. Koźlak A.: *Ekonomika transportu. Teoria i praktyka gospodarcza*, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk 2008.
2. Coyle J.J. i in.: *Zarządzanie logistyczne*; PWE, Warszawa 2010.
3. Domagała P.: Jak firmy produkcyjne organizują transport towaru? Wyniki badania, www.trans.eu/pl/aktualności/jak-producenci-organizuja-transport [aktywne na dzień: 25.07.2017], 2016.
4. Zimon G.: *Analiza kosztów w przedsiębiorstwach transportu samochodowego* [w:] *Finanse, Rynki Finansowe, Ubezpieczenia*, nr 77, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Szczecińskiego, Szczecin 2015.
5. Wysocka A., *Analiza kosztów transportu gospodarczego na przykładzie wybranych przedsiębiorstw przemysłowych*, [w:] *Problemy Transportu i Logistyki*, nr 25, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Szczecińskiego, Szczecin 2014.
6. Bronk H.: *Cechy i układ kosztów w transporcie umożliwiające podejmowanie decyzji*, [w:] *Problemy Transportu i Logistyki*, nr 25, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Szczecińskiego, Szczecin 2014.

7. Milewski D.: Wpływ ładowności pojazdów w transporcie samochodowym na efektywność przewozów, [w:] Problemy Transportu i Logistyki, nr 29, Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Szczecińskiego, Szczecin 2015.

Koncepcja systemu rozliczania kosztów transportu w przedsiębiorstwie produkcyjnym

Słowa kluczowe: koszty transportu, przedsiębiorstwo produkcyjne

Streszczenie: Niniejszy artykuł prezentuje rozwiązanie problemu, jakim jest trudność z rozliczeniem kosztów transportu w rzeczywistych warunkach funkcjonowania przedsiębiorstwa produkcyjnego branży opakowań. Na początku pracy został zaprezentowany dotychczasowy model rozliczania kosztów transportu w przedsiębiorstwie produkcyjnym oparty na błędnym założeniu zakładającym, że ilość przewożonych przez flotę w ramach jednego transportu palet ma wpływ na jego cenę. Następnie przedstawiono rozwiązanie powyższego problemu za pomocą koncepcji, dzięki której możliwe stało się procentowe określenie udziału kosztów transportu w końcowej cenie produktu, tj. wskaźniku W_1 oraz ustalenie kosztu przewozu pojedynczej palety.

Concept of transportation costs accounting system in the manufacturing company

Keywords: Costs of transport, manufacturing company

Abstract: This article presents the solutions to the problem of the difficulty of settling the cost of transport in the actual operating conditions of the manufacturing business of the packaging industry. At the beginning of this work, the previous model of transport's costs accounting in manufacturing company has been presented, which was based on misconception that the number of pallets shipped during one transport by fleet has an impact on its price. Then the solution of the above problems is presented with the concept which makes it possible to determine by percent the participation of transport's cost in the final price of the product, i.e. indicator W_1 and determining the cost of transporting a single pallet.

Adam Wojaczek¹

Integracja systemów dyspozytorskich kopalń

1. Dyspozytornie i systemy dyspozytorskie w kopalniach

Dyspozytornia stanowi główny punkt nadzoru i podejmowania decyzji związanych z bieżącym funkcjonowaniem zakładu górniczego – zalicza się ona (zgodnie z obowiązującymi przepisami) do obiektów podstawowych. W dyspozytorniach eksploatuje się różne kopalniane systemy dyspozytorskie (głównie monitoringu i sterowania), które zazwyczaj posiadają rozbudowaną i złożoną strukturę oraz składają się z dużej ilości urządzeń końcowych. Systemy te realizują zadania wynikające z obowiązujących przepisów i tradycyjnego podejścia do systemu kierowania procesem technologicznym przez dyspozytora. W myśl obowiązujących przepisów wymagane jest, by każdy zakład górniczy posiadał ogólnozakładowy system dyspozytorski. Ze względu na dużą ilość oraz zróżnicowanie zadań realizowanych w dyspozytorni każdego zakładu górniczego, wydziela się w ramach zakładu dedykowane dyspozytornie (główna, metanometryczna, energomaszynowa itp.) [1, 2, 3].

Systemy dyspozytorskie, są od siebie niezależne, gromadzą i przetwarzają duże ilości danych, które mają różne źródło pochodzenia i charakter. Wynika to z różnego przeznaczenia tych systemów: gazometryczny, bezpieczeństwa, produkcyjny, nadzoru nad załogą itp. Większość z tych systemów jest niezależnym produktem różnych producentów, czego konsekwencją jest istotny problem związany z dostępnością do danych wytworzonych w obrębie danego systemu poza tym systemem, gdyż każdy system posiada własne archiwa do gromadzenia danych oraz dedykowane narzędzia wizualizacji [4, 6].

Zawężenie dostępności przetwarzanych danych tylko do autonomicznego systemu, będącego ich źródłem (właścicielem), ogranicza możliwość realizacji porównywania i analizy danych pochodzących z różnych systemów oraz uniemożliwia użytkowanie jednego, spójnego programu do monitorowania i wizualizacji. W celu zapewnienie wygodnej pracy dyspozytorów i podniesienia poziomu bezpieczeństwa, w zakładach górniczych eksploatuje się tzw. nadrzędne dyspozytorskie systemy monitorowania i wizualizacji zapewniające integrację systemów autonomicznych.

2. Integracja systemów dyspozytorskich w kopalniach

Omawiając zagadnienie integracji dyspozytorskich systemów kopalnianych należy wymienić jej podstawowe zalety:

¹ Adam.Wojaczek@polsl.pl, Katedra Elektryfikacji i Automatyzacji Górnictwa, Wydział Górnictwa i Geologii, Politechnika Śląska, www.keiag.polsl.pl

- zwiększenie możliwości oraz wygody monitorowania, wizualizacji i analizy danych wraz z możliwościami realizacji sterowania między systemami,
- zwiększenie bezpieczeństwa i wydajności pracy,
- lepsze wykorzystanie maszyn i urządzeń.

Tematykę integracji można analizować w różnych aspektach. Niniejsza publikacja omawia zagadnienie integracji systemów dyspozytorskich w warstwie informatycznej, obejmującej oprogramowanie realizujące proces integracji oraz elementy fizyczne (tory telekomunikacyjnych) opowiadające za przesyłanie informacji. Realizacja zagadnień integracji systemów dyspozytorskich została przedstawiona na podstawie systemu dyspozytorskiego THOR, który jest jednym ze współczesnych systemów dyspozytorskich polskich kopalń węgla kamiennego. Autor niniejszej publikacji jest członkiem zespołu programistów tworzących ten system i odpowiadał za realizację większości zaprezentowanych metod komunikacji między systemami.

Programiści i projektanci odpowiedzialni za realizację modułów integracji systemów muszą zwrócić uwagę na następujące zagadnienia:

- specyficzne przepisy górnicze,
- wymagania fizyczne i ograniczenia, w których pracują systemy,
- szereg uwarunkowań "programistycznych" związanych m.in. z różnorodnością danych (systemy realizujące różne funkcje) oraz możliwościami komunikacji między systemami, wynikającymi głównie z różnych okresów powstania systemów oraz technik, języków programowania w których stworzono te systemy.

Sytuacja istniejąca w polskich kopalniach, w zakresie systemów dyspozytorskich, pokazuje niestety, że nie ma jednego wspólnego standardu, protokołu komunikacyjnego umożliwiającego swobodną wymianę danych pomiędzy różnymi systemami dyspozytorskimi, co w znacznym stopniu komplikuje proces integracji systemów [4, 6].

3. System dyspozytorski THOR

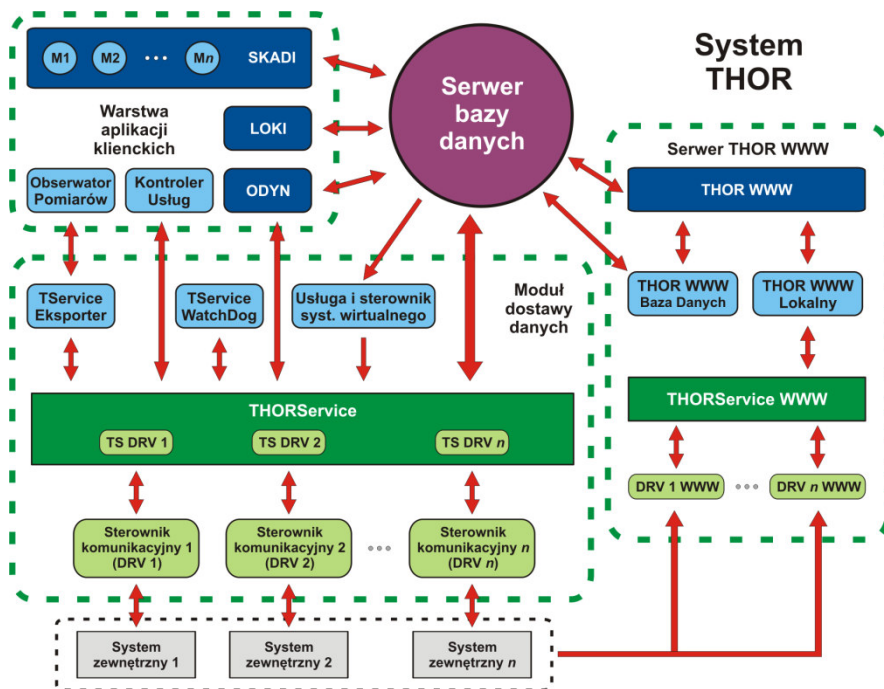
THOR to system: wizualizacji, monitoringu, archiwizacji, raportowania i sterowania, który może zostać wykorzystany w dowolnym zakładzie górniczym, w którym istnieje potrzeba [5]:

- ciągłego monitorowania stanu: maszyn, urządzeń, załogi, środowiska,
- bieżącej wizualizacji monitorowanych danych,
- gromadzenia i archiwizacji przetwarzanych danych,
- zaawansowanego raportowania, alarmowania i analizy danych,
- sterowania urządzeniami.

System ten jest zaawansowanym systemem typu SCADA/GIS (ang. *Supervisory Control And Data Acquisition/Geographic Information System*) dedykowany zakładom górniczym i pełni rolę nadrzędnej nakładki na pozostałe systemy. Zastosowanie w dyspozytorii jednego systemu do nadzoru nad wieloma

systemami dyspozytorskimi umożliwia dostęp do danych wraz z ich wizualizacją w jednolity sposób, z możliwością wzajemnego i równoległego ich przenikania się oraz wspólne raportowanie, analizę i alarmowanie. Strukturę systemu THOR przedstawiono na rys. 1, system tworzą [5]:

- serwer bazy danych – centralna część systemu, serwer lub grupa serwerów bazodanowych odpowiadająca za: gromadzenie, przetwarzanie, archiwizację i udostępnienie danych, w sposób jednolity i niezależny od ich pochodzenia oraz charakteru,
- moduł dostawy danych – odpowiada za komunikację z systemami zewnętrznymi, dostarczanie, konwertowanie i przekazywanie danych,
- warstwa aplikacji klienckich – grupa programów użytkowych dla użytkowników (SKADI – główny program użytkownika) oraz administratorów (LOKI – konfiguracja plansz i ODYN – administracja),
- serwera WWW – część opcjonalna, odpowiada za dystrybucję danych w sieci w postaci stron WWW.



Rysunek 1. Schemat strukturalny systemu THOR [5]

Istotnym elementem jest sieć komputerowa stanowiąca kanał telekomunikacyjny dla przepływu danych pomiędzy punktami procesowymi, wykonawczymi systemu. W typowych instalacjach systemu THOR (ze względu na obowiązujące przepisy [3]), zainstalowane są zawsze dwa serwery bazodanowe: serwer główny i serwer lustrzany (serwer dystrybucji danych).

4. Przetwarzania danych

Jednym z kluczowych zadań systemu dyspozytorskiego jest jednolite podejście do danych i wynikający z tego wspólny sposób ich przetwarzania, który jest niezależny od pochodzenia i rodzaju informacji wpływających do dyspozytorni. Realizacja tego zadania jest możliwa dzięki zdefiniowaniu globalnych reguł i struktur, ujednoliconych na poszczególnych etapach przetwarzania, do których konwertowane są wszystkie dane pochodzące z systemów zewnętrznych. Dla systemu nie jest istotnym faktyczne znaczenie przetwarzanej informacji, gdyż interpretacja właściwości obiektów jest realizowana przez użytkownika w aplikacjach użytkowych [1, 4].

W tym celu, w systemie THOR, wyodrębniono niezależną warstwę (Moduł dostawy danych) zawierającą moduły odpowiedzialne za komunikację z systemami zewnętrznymi – sterowniki komunikacyjne, pełniące rolę interfejsów pomiędzy systemem THOR i systemami zewnętrznymi [4, 6].

5. Sterowniki komunikacyjne

5.1. Przeznaczenie sterowników

Sterowniki komunikacyjne [4, 5, 6] są niezależnymi programami, w postaci dynamicznie ładowanych bibliotek, których głównym zadaniem jest:

- pobieranie danych z systemów zewnętrznych, ich analiza i konwersja do struktur systemu THOR oraz przekazanie ujednoliconych paczek danych do programu nadrzędnego,
- realizacja sterowania pomiędzy systemem THOR a autonomicznym systemem zewnętrznym.

Wszystkie sterowniki pracują pod kontrolą programu usługi THORService. Każdemu systemowi zewnętrznemu jest przypisany jeden dedykowany sterownik.

5.2. Struktura sterownika komunikacyjnego

Obecnie w zakładach górniczych eksploatowane są dwie generacje sterowników komunikacyjnych. Są one napisane w języku C++ w środowisku Embarcadero RAD Studio C++ Builder, z wykorzystaniem bibliotek VCL i STL. Ze względu na realizowane funkcje, w sterowniku wyróżniamy następujące części [4, 6]:

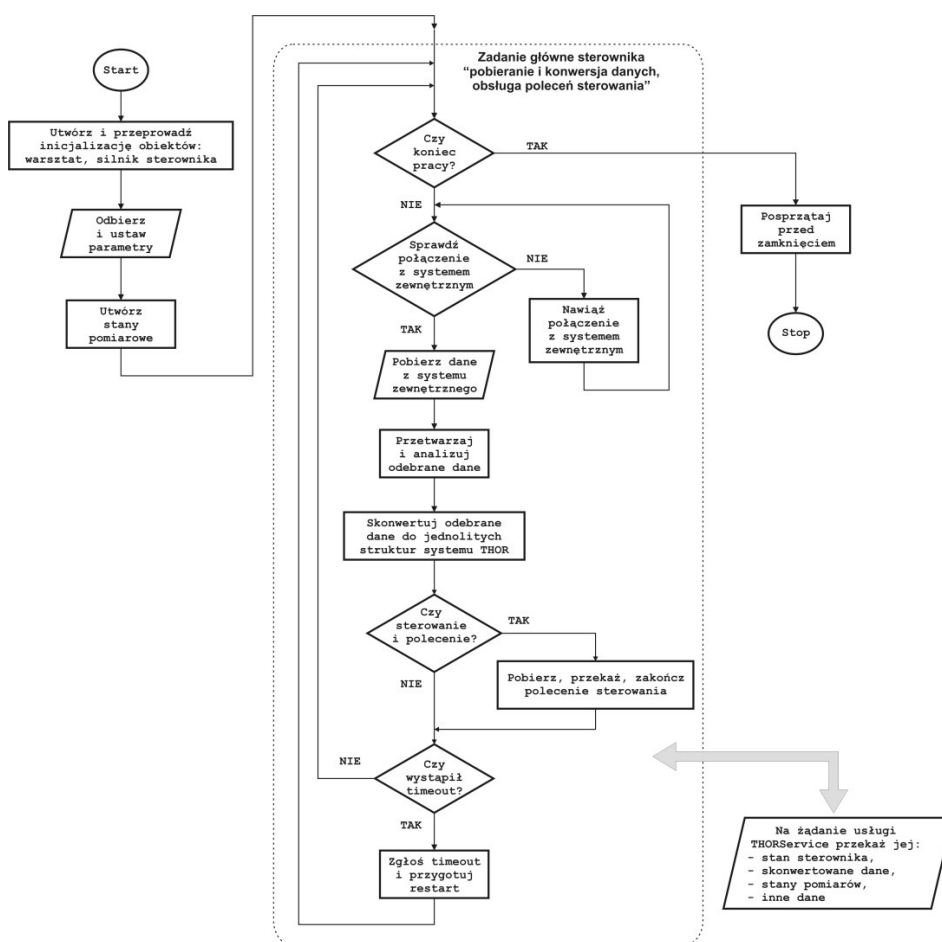
- część usługi (wspólna) – realizacja zadań od strony programu usługi THORService: konfiguracja i sterowanie pracą, odczyty skonwertowanych danych konfiguracyjnych, pomiarowych i statusów;
- część systemu zewnętrznego (indywidualna) – kompleksowa realizacja zadań związanych z obsługą komunikacji z systemem zewnętrznym, analiza i konwersja danych;
- część ogólnego przeznaczenia – konwersje, logowania itp..

Od strony programu usługi THORService interfejs sterownika jest ujednolicony i obejmuje wspólny zestaw funkcji oraz struktur danych. Przy tworzeniu sterowników wykorzystano obiektowe techniki programowania – podstawowym elementem sterownika jest obiekt silnika. Poszczególne grupy zadań są realizowane przez w odrębnych wątkach [6]:

- główny – obsługa zadań zleczanych przez program usługi THORService,
- wykonawczy – pobieranie, konwersji danych i sterowanie,
- kontroli poleceń sterujących – realizacja procesu sterowania.

5.3. Schemat działania sterownika

Rys. 2 przedstawia ogólny schemat działania sterownika komunikacyjnego.



Rysunek 2. Uproszczony schemat blokowy działania sterownika komunikacyjnego [6]

Na początku ma miejsce przygotowanie i konfiguracja sterownika do pracy. Odebrawszy polecenia rozpoczęcia pracy, sterownik realizuje swoje podstawowe

zadanie „pobierania i konwersji danych oraz obsługi poleceń sterowania” (w sposób cykliczny w niezależnym wątku). Stosowane metody komunikacji (dialogu) między systemami:

- na żądanie – wysłanie zapytania i oczekiwanie na odpowiedź,
- automatyczna – cykliczne wysyłanie danych przez system zewnętrzny bez żądania od strony systemu THOR,
- mieszana.

Odebrane dane są przetwarzane i konwertowane do struktur systemu THOR, które są przekazywane do programu usługi THORService. W przypadku braku prawidłowej konwersji sprawdzane są warunki wystąpienia timeoutu i przygotowywany jest restart.

6. Sposoby komunikacji z systemami zewnętrznymi

Sposób realizacji komunikacji pomiędzy systemem THOR i danym systemem zewnętrznym jest uzależniony, w głównej mierze, od istniejącego systemu zewnętrznego, gdyż eksploatowane w kopalniach systemy posiadają własną specyfikę działania, zakres i rodzaj udostępnianych danych, fizyczne i programowe interfejsy [4, 6].

W celu zagwarantowania prawidłowej komunikacji między systemami należy dokładnie określić protokół komunikacyjny: części fizyczną obejmującą łącze telekomunikacyjne i programową (ramki danych, zapytania itp.). W dotychczasowych instalacjach systemu THOR wykorzystano następujące metody komunikacji między systemami [5, 6]:

- za pomocą sieci Ethernet oraz protokołu TCP/IP, poprzez gniazda,
- przez binarne lub tekstowe pliki danych,
- poprzez asynchroniczne łącze szeregowe w standardzie RS-232C,
- za pomocą serwera WWW systemu zewnętrznego,
- bezpośrednio poprzez serwer bazy danych systemu zewnętrznego.

6.1. Sieci Ethernet przy wykorzystaniu gniazd i protokołu TCP/IP

Łącze telekomunikacyjne tworzy lokalna sieć komputerowa Ethernet. Zasada współpracy systemów oparta jest o architekturę klient-serwer (sterownik jest klientem, a system zewnętrzny serwerem). Dane są odbierane cyklicznie, zgodnie z żądaniem. Zrealizowane sterowniki do systemów:

- SEMP – system monitorowania parametrów środowiska kop. SMP-NT,
- MUS, LWWT – systemy transmisji danych technologicznych,
- UTS – system transmisji sygnałów dwustanowych i analogowych,
- CTT-32 – system transmisji sygnałów dwustanowych,
- SAT – system dyspozytorskiej łączności alarmowo-rozgłoszeniowej.

6.2. Binarne i tekstowe pliki danych

Pliki z danymi dostarczane są przez system zewnętrzny na dyski systemu THOR (komunikacja jednostronna). Zrealizowane sterowniki do systemów:

- SW_μP – system metanometryczny (gazometryczny), bezpieczeństwa,
- Zefir – system nadzoru dyspozytorskiego w polskich kopalniach (integracja między dwoma równorzędnymi systemami dyspozytorskimi).

6.3. Łącze szeregowo w standardzie RS-232C

Zastosowany standard RS-232C umożliwia realizację transmisji szeregowej na niewielkie odległości. Prosty programowo sposób, ale posiadający szereg ograniczeń i niedogodności w warstwie fizycznej. Zrealizowane sterowniki:

- KSP-2 – systemem telemetryczny (metanometria, gazometria),
- FOD-900 – systemem transmisji sygnałów dwustanowych i analogowych.

6.4. Serwer WWW

Do wymiany danych serwer WWW systemu źródłowego: system monitorowania maszyn i urządzeń kopalnianych DEMKop.

6.5. Serwer bazy danych (Microsoft SQL Server)

Integracja między systemami jest realizowana poprzez bezpośrednie wykorzystanie serwera bazy danych systemu zewnętrznego: radiowy systemem identyfikacji i lokalizacji PORTAS.

7. Zestawienie wdrożonych sterowników

Pełna wersja systemu THOR została wdrożona w 13 zakładach górniczych. Wersja dedykowana, uproszczona systemu tzw. THOR-MAW została wdrożona w 4 kopalniach. W tabeli 1 podano zestawienie eksploatowanych sterowników komunikacyjnych systemu THOR oraz THOR-MAW (oznaczone *) [6].

Tabela 1. Zestawienie eksploatowanych sterowników komunikacyjnych

Sterownik komunikacyjny	Liczba instalacji
DRV CTT-32	1
DRV DEMKop	1
DRV FOD-900	4
DRV H2S	1
DRV KSP-2	3
DRV LWWT	1
DRV MUS	1
DRV PORTAS	2
DRV SAT	2
DRV SEMP	11 + 3*
DRV SWuP	3 + 4*
DRV UTS	7
DRV ZEFIR	2
Razem	39 + 7*

Źródło: [6]

8. Podsumowanie i możliwości rozwoju

Integracja systemów dyspozytorskich jest bardzo istotnym czynnikiem wpływającym na bezpieczeństwo załogi i prowadzenia ruchu zakładu górniczego, zwiększenie wydajności wykorzystania zasobów ludzkich i urządzeń, a także zwiększenie wygody pracy osób dozoru. W obecnych czasach większość procesów technologicznych i bezpieczeństwa wykorzystuje komputerowe systemy pomiarowe i automatyki. Systemy te wyposażone są w urządzenia dostarczające duże ilości danych do dyspozytorni zakładów górniczych. Dane te są archiwizowane oraz wizualizowane i analizowane za pomocą indywidualnych programów. Wszystko to sprawia, że monitoring i analiza danych jest znacząco utrudniona. Rozwiązaniem tych problemów są nadrzędne systemy dyspozytorskie, integrujące systemy autonomiczne, których przykładem jest system dyspozytorski THOR. W systemie tym, ze względu na specyfikę systemów dyspozytorskich w polskich kopalniach węgla kamiennego, położono szczególny nacisk na moduł pobierania danych, którego podstawowym elementem są dedykowane sterowniki komunikacyjne odpowiedzialne za integrację systemów (wzajemną komunikację, wymianę i konwersję danych). Wśród zrealizowanych metod komunikacji z autonomicznymi systemami dyspozytorskimi do najwygodniejszych należy współpraca poprzez sieć Ethernet i protokół TCP/IP. Wymiana danych poprzez pliki należy do prostych w implementacji, aczkolwiek jest obciążona szeregiem niedogodności. Wiele zalet posiada wykorzystanie serwera WWW i bezpośrednia komunikacja z serwerem bazy danych MsSQL. Komunikację poprzez łącze szeregowe RS232C należy uznać za przestarzałą i posiadającą szereg ograniczeń fizycznych.

System THOR jest eksploatowany od kilku lat, na wielu kopalniach o różnym stopniu występowania zagrożeń naturalnych. Dane archiwizowane w systemie są kompleksowe – tworzą historię urządzeń, rejonów kopalnianych itp. Na podstawie bardzo dużej ilości danych, z kopalń o różnym stopniu występowania zagrożenia metanowego, za okres kilku ostatnich lat, można zrealizować model, symulator umożliwiający prognozowanie wystąpienia zagrożenia metanowego. Model ten będzie bazował na danych opisujących zjawiska historyczne, które wystąpiły w różnych zakładach – analiza bieżącego stanu zakładu w oparciu o wzorce i zachowania, które miały wcześniej miejsce. Program realizujący ten model będzie zintegrowany z nadrzędnym systemem dyspozytorskim, dzięki czemu może stanowić cenne narzędzie wsparcia dla dyspozytorów metanometrycznych.

Literatura

1. Wojacek A.: Dyspozytorski system monitoringu i wizualizacji THOR dla podziemnego zakładu górniczego, Monografia pod redakcją Antoniego Wojaczka i Artura Dyczko: Monitoring wybranych procesów technologicznych w kopalniach. Monografia, Wydawnictwo Katedry Elektryfikacji i Automatyzacji Górnictwa Politechniki Śl., Gliwice 2015.

2. Miśkiewicz K., Wojaczek A., Wojtas P.: Systemy dyspozytorskie kopalń podziemnych i ich integracja, Wybrane problemy, Wydawnictwo Politechniki Śl., Gliwice 2011.
3. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 28 czerwca 2002 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy, prowadzenia ruchu oraz specjalistycznego zabezpieczenia przeciwpożarowego w podziemnych zakładach górniczych, Dz.U. z 2002 r. nr 139, poz. 1169 z późniejszymi zmianami.
4. Wojaczek A.: Sterowniki komunikacyjne systemu THOR – komunikacja między systemami, Materiały XL Konferencji Sekcji Cybernetyki w Górnictwie KG PAN: Automatyka Telekomunikacja Informatyka ATI 2015, Szczyrk 26–26.06.2015 r. Wydawnictwo Katedry Elektryfikacji i Automatyzacji Górnictwa Politechniki Śl., Gliwice 2015.
5. Wojaczek A., Wojaczek An.: Przetwarzanie danych z maszyn i urządzeń w systemie THOR, KKEG 2016, Wyd. Katedry Elektryfikacji i Automatyzacji Górnictwa Politechniki Śl., Gliwice 2016.
6. Wojaczek An., Wojaczek A.: Informatyczne aspekty integracji kopalnianych systemów dyspozytorskich, Zeszyty Naukowe „Systemy Wspomagania w Inżynierii Produkcji”, P.A. Nova S.A., Gliwice 2017 (w druku).

Integracja systemów dyspozytorskich kopalń

Słowa kluczowe: integracja systemów dyspozytorskich, monitoring i wizualizacja, protokoły komunikacyjne, oprogramowanie

Streszczenie: W dyspozytorniach zakładów górniczych eksploatuje się wiele różnych systemów dyspozytorskich, które są autonomiczne i niezależne, posiadają własne archiwa i systemy wizualizacji. Integracja tych systemów wpływa na zwiększenie bezpieczeństwa załogi, prowadzenia ruchu i możliwości efektywnego wykorzystania sprzętu oraz usprawnia pracę dyspozytorów zakładu górniczego. Integracja taka może być zrealizowana za pomocą nadrzędnego systemu dyspozytorskiego THOR. W artykule przedstawiono istotne zagadnienie, jakim jest komunikacja między autonomicznymi systemami i systemem dyspozytorskim THOR w warstwie programowej. Przedstawiono opracowane i zastosowane w istniejących instalacjach kopalnianych metody oraz protokoły komunikacji między systemami.

Integration of dispatcher systems in underground mines

Keywords: integration of dispatcher systems, monitoring and visualization, communication protocols, software

Abstract: In the control rooms of mining operate a variety of dispatcher systems that are autonomous and independent, have their own archives and visualization systems. The integration of these systems contributes to increased crew safety, process traffic, and the ability to make efficient use of the equipment and streamlines the work of dispatchers. This integration can be accomplished with the main dispatcher system THOR. The article presents the important issue of communication between the autonomous systems and the dispatcher system THOR in the software layer. Presents developed methods and protocols for communication between systems used in existing installations in underground mines.

Mateusz Zaczyk¹, Radosław Lubera²

Perspektywy rozwoju wiosek transportowych w kontekście korytarzy transportowych

1. Wprowadzenie

Występowanie intermodalnych centrów logistycznych w kontekście ciągłego obserwowanego rozwoju międzynarodowych korytarzy transportowych, jest niezwykle istotnym zjawiskiem, które należy poddawać analizom i badaniom naukowym. Właściwie zorganizowane i zarządzane centra logistyczne stanowią kluczowy element infrastruktury korytarza transportowego i mogą być traktowane jako swego rodzaju interfejsy mogące umożliwić świadczenie szerokiej gamy usług logistycznych. Biorąc pod uwagę, występujący w literaturze światowej rozdzźwięk pomiędzy stosowanymi w jej ramach definicjami centrum logistycznego, przeprowadzono analizę literaturową nakierowaną na wskazanie podstawowych różnic między stosowanymi definicjami. Szczególną uwagę zwrócono tu na różnice w deklarowanym spektrum funkcjonalności centrum logistycznego.

Jako szczególny typ centrum logistycznego, wskazano koncepcję wioski transportowej (ang. Freight Village). Autor niniejszego artykułu domniemywa, że analiza czynników wpływających na konstituowanie wiosek transportowych (czy innych intermodalnych centrów logistycznych), a także elementów decydujących o ich sprawnym funkcjonowaniu, umożliwia podjęcie działań prowadzących do wzrostu efektywności funkcjonowania centrów logistycznych, a co za tym idzie - wzrostu efektywności funkcjonowania korytarzy transportowych, wzdłuż których owe centra są zlokalizowane. W końcowej części artykułu, autor zarysował potencjalne przyszłe trendy w zakresie optymalizacji funkcjonowania centrów logistycznych.

2. Początki rozwoju centrów logistycznych w ramach korytarzy transportowych oraz aktualne kierunki ich rozwoju

W ramach każdego korytarza transportowego, niezbędne jest funkcjonowanie obiektów świadczących szerokie spektrum kompleksowych usług logistycznych umożliwiających zapewnienie spójności i sprawności funkcjonowania korytarza. Początki powstawania takich obiektów związane są ściśle z początkami zamorskiego transportu kontenerów na dużą skalę. Rozwiązanie to zaczęło

¹ Mateusz.Zaczyk@polsl.pl, Instytut Zarządzania, Administracji i Logistyki, Wydział Organizacji i Zarządzania, Politechnika Śląska

² Radoslaw.Lubera@polsl.pl, Instytut Zarządzania, Administracji i Logistyki, Wydział Organizacji i Zarządzania, Politechnika Śląska

przybierać swój kształt i zyskiwać na popularności na przełomie lat siedemdziesiątych i osiemdziesiątych dwudziestego wieku [1]. Obserwując dzisiejsze tendencje do tworzenia długodystansowych korytarzy kolejowych, nie trudno dostrzec pewne podobieństwo do zmian obserwowanych w czasie najbardziej nasilonego rozwoju transportu kontenerów drogą morską. Po upływie pewnego czasu od znacznego rozwinięcia transportu morskiego, obserwujemy dążenia do osiągnięcia podobnego stopnia rozwoju, tym razem w przypadku transportu kolejowego. Na szczególną uwagę zasługuje tutaj Transeuropejska sieć transportowa TEN-T, rozumiana jako "instrument służący koordynacji oraz zapewnieniu spójności i komplementarności inwestycji infrastrukturalnych" [2] oraz nowy korytarz kolejowy łączących kraje europejskie z Chinami oraz państwami rozwijającymi się, czyli tzw. państwami BRICS (Brazylia, Rosja, Indie, Chiny oraz Republika Południowej Afryki).

Rozwój długodystansowego transportu kolejowego (a co za tym idzie korytarzy transportowych) pozwala na znaczne redukcje zarówno czasu, jak i kosztów transportu pomiędzy krajami, a nawet kontynentami. Nowe drogi umożliwiają także rozwój lokalnych przedsiębiorstw, czy grup przedsiębiorstw otwierając przed nimi nowe rynki zbytu, dotychczas niedostępne z uwagi na trudności w pokonaniu ogromnych luk przestrzennych. Do przykładów powstających lub mających powstać w niedalekiej przyszłości korytarzy transportowych wykorzystujących koleje należą:

- Nowy Jedwabny Szlak - łączący Europę z Chinami,
- Korytarz bałtycko-adriatycki,
- Linia Rail Baltica - łącząca Warszawę, Kowno, Rygę, Tallinn i Helsinki.

Powyższe przykłady stanowią jedynie zarys pewnej logiki wskazującej na konieczność tworzenia szybkich połączeń międzynarodowych również z wykorzystaniem linii kolejowych. Aby korytarze transportowe mogły funkcjonować sprawnie i efektywnie, niezbędne są w ich ramach węzły w postaci centrów logistycznych, pełniące funkcje nie tylko magazynowe, ale również wszelkie inne funkcje logistyczne składające się w konsekwencji na kompleksową usługę logistyczną.

3. Centra logistyczne a koncepcja wioski transportowej

Jeśli chodzi o definicję centrum logistycznego funkcjonującą w literaturze polskiej, Fechner wskazuje, że jest to „obiekt przestrzenny z właściwą mu organizacją i infrastrukturą umożliwiającą różnym niezależnym przedsiębiorstwom wykonywanie czynności na towarach w związku z ich magazynowaniem i przemieszczaniem pomiędzy nadawcą i odbiorcą, w tym obsługę przewozów intermodalnych oraz wykonywanie czynności na używanych do tego celu zasobach” [3].

W literaturze światowej, znaleźć można liczne określenia i definicje wskazujące na różnorodność intermodalnych węzłów transportowych. Do najpopularniejszych przykładów określeń typu centrum logistycznego należą terminy takie jak: „wioska transportowa”, „suchy port”, „terminal śródlądowy”,

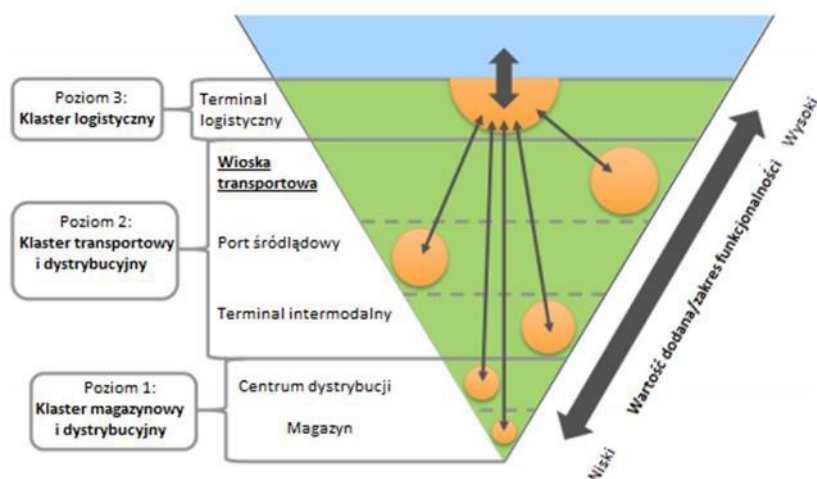
czy „platforma multimodalna” [1]. Określenia te różnią się między sobą zakresem pełnionych funkcji, czy skalą prowadzonych działań. Prowadząc badania literaturowe, można jednak dojść do wniosku, iż zjawisko to nie otrzymało spójnego i nie budzącego wątpliwości nazewnictwa, a środowisko Naukowe nie jest w tej kwestii zgodne [4]. Aby zilustrować skalę rozbieżności terminologicznej, w tabeli 1 wskazano określenia odnoszące się do centrów logistycznych występujące w literaturze światowej.

Tabela 1. Określenia używane w odniesieniu do centrów logistycznych

Określenie	Autor
Air Cargo Point	Leitner & Harrison (2001)
Bulk Terminal	Wiegmans (1999)
Container Yard	UNESCAP (2009)
Distribution Center	Hesse (2004), Wiegmans (1999)
Distribution Terminal	Wiegmans (1999)
Dry Port	UNCTAD (1991), Roso (2009)
Freight Village	Rimienne & Grundey (2007), UNESCAP (2009)
Gateway	Notteboom & Rodrigue (2009)
Hinterland Terminal	Wiegmans (1999)
Industrial Park	Boile (2008)
Inland Container Depot	UNESCAP (2009)
Inland Freight Terminal	UNECE (1998)
Inland Port	UNECE (1998)
Inland Terminal	UNCTAD (1991)
Intermodal and Multimodal Industrial Park	Boile (2008)
Intermodal Freight Centre	Cardebring & Warnecke (1995)
Intermodal Terminal	UNESCAP (2009)
Logistics Centre	EUROPLATFORMS (2004), Meidutė (2005)
Satellite Terminal	Notteboom & Rodrigue (2009)
Seaport	Dooms & Macharis (2003)
Transmodal Terminal	Notteboom & Rodrigue (2009)
Urban Consolidation Centre	BESTUFS (2005)
Urban Distribution Centre	de Cerreño (2008)

Źródło: [Opracowanie własne na podstawie [5]]

Określenia pojawiające się w tabeli 1 różnią się pod wieloma względami (np. zakres pełnionych funkcji, skala prowadzonych działań), na potrzeby niniejszego artykułu, szczególną uwagę zwrócono na koncepcję „wioski transportowej” (ang. „Freight Village”). Przed określeniem jej definicji, warto wskazać miejsce tejże koncepcji w strukturze hierarchicznej centrów logistycznych przedstawionej przez McMaster Institute for Transportation and Logistics (rys. 1).



Rysunek 1. Hierarchia centrów logistycznych wg MITL [Opracowanie własne na podstawie [5]]

Jak wspomniano powyżej, istnieje pewien rozdzźwięk w definiowaniu poszczególnych pojęć odnoszących się do tematyki centrów logistycznych. Nie inaczej jest w przypadku koncepcji wioski transportowej. EUROPLATFORMS wskazuje na trzy główne obszary, które należy mieć na uwadze definiując wioskę transportową [6]:

- planowanie przestrzenne wraz z racjonalizacją infrastruktury,
- jakość stosowanych środków transportu, redukcja strat ekonomicznych związanych z transportowaniem dóbr,
- rozwój intermodalności.

Do najczęściej cytowanych definicji wioski transportowej należą bez wątpienia te zaproponowane przez Komisję Europejską oraz UNESCAP (United Nations Economic and Social Commission for Asia and the Pacific). Definicje te zaprezentowano w tabeli 2.

Tabela 2. Definicje wioski transportowej wg Komisji Europejskiej oraz UNESCAP

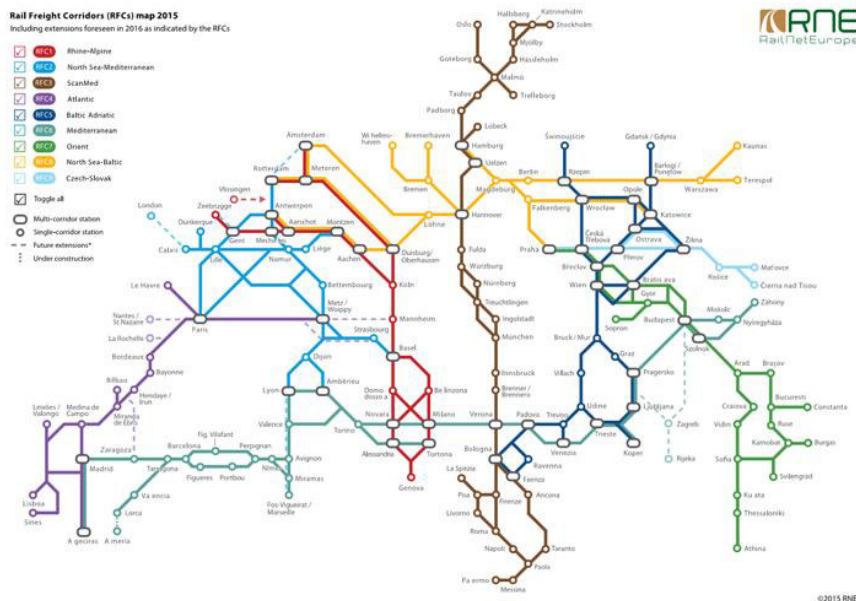
Organizacja	Definicja
Komisja Europejska (2005)	„Geograficzne zgrupowanie niezależnych przedsiębiorstw i organów zajmujących się transportem towarów oraz organizacją usług towarzyszących, które obejmuje co najmniej jeden terminal, a także świadczenie technicznych i administracyjnych usługi dla funkcjonującej infrastruktury”
UNESCAP	„Obszar lądowy poświęcony licznym obiektom transportowym i logistycznym, a także prowadzeniu działalności i świadczeniu usług, które są współzależne i skoordynowane w celu osiągnięcia efektu synergii i maksymalizacji efektywności”

Źródło: [opracowanie własne na podstawie [7, 8]]

4. Perspektywy rozwoju wiosek transportowych w obliczu rozwoju korytarzy transportowych

W kontekście funkcjonowania sieci transportowych, ustanowienie międzynarodowych korytarzy transportowych odgrywa ogromną rolę. Umożliwia ono redukowanie efektu infrastrukturalnych wąskich gardel, a także wzmacnianie współpracy międzynarodowej w zakresie rozwoju infrastruktury transportowej oraz organizacji transportu. Wioski transportowe oraz korytarze transportowe powinny upatrywać pola do współpracy we wspólnym planowaniu rozwoju i podejmowaniu działań do niego zmierzających. Dzięki współpracy, wioski transportowe w sposób oczywisty korzystają z lepszego dostępu do korytarzy transportowych, co umożliwia im dostęp do nowych rynków zbytu, natomiast korytarze transportowe niewątpliwie potrzebują intermodalnych węzłów oraz dostępu do ładunku, co może im zapewnić wioska transportowa. Polityka Komisji Europejskiej w kwestii kolejowych korytarzy transportowych zakłada wspieranie kooperacji między zarządzającymi infrastrukturą kolejową a zarządzającymi intermodalnymi węzłami. Promowana jest w ten sposób interoperacyjność, ponadto sugerowane jest uwzględnianie terminali intermodalnych w ramach zarządzania korytarzami transportowymi.

Aby lepiej zilustrować potencjał rozwoju wiosek transportowych dzięki rozwojowi korytarzy transportowych, na rysunku 2 zaprezentowano sieć korytarzy transportowych uwzględniającą stan na rok 2015 wraz z planowanymi rozszerzeniami sieci w latach 2016 i 2017.



Rysunek 2. Mapa kolejowych korytarzy transportowych w Europie [9]

Podczas analizy powyżej zaprezentowanej mapy, nietrudno dojść do wniosku, iż oczywistym jest, że dla hipotetycznych wiosek transportowych umiejscowionych chociażby w Górnośląskim Okręgu Przemysłowym, obecność kolejowych korytarzy transportowych powoduje znacznie zwiększone możliwości docierania do oddalonych rynków zbytu. Na przykładzie Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego (Katowicka Specjalna Strefa Ekonomiczna), można wskazać, że z wykorzystaniem korytarza „Morze Północne – Bałtyk”, możliwe jest szybkie i niskokosztowe dotarcie do np. portu w Rotterdamie, a z wykorzystaniem korytarza „Bałtyk – Adriatyk” – do portu w Koper, czy portów włoskich. Ten, jednostkowy przypadek stanowi jeden z przykładów tego, jak sieć wiosek transportowych umiejscowionych wzdłuż kolejowych korytarzy transportowych mogłaby być podstawą przyszłej sieci intermodalnej w Europie, a nawet interkontynentalnej sieci intermodalnej, do powstania której mogą przyczynić się takie projekty jak [1]:

- Rail Corridor Addis Abeba – Port of Djibouti w Etiopii,
- North South Railway Project Riadh – Al Haditha w Arabii Saudyjskiej,
- Eastern Dedicated Freight Corridor w Indiach,
- koncepcja Nowego Szlaku Jedwabnego łączącego północne Chiny z Europą przez Kazachstan, Rosję i kraje Kaukaskie.

Projekty tego typu, przyczynić powinny się do powstawania nowych oraz silnego rozwoju przedsiębiorstw produkcyjnych zlokalizowanych w pobliżu korytarzy transportowych, ale również do rozwoju intermodalnych terminali niezbędnych do realizowania operacji logistycznych.

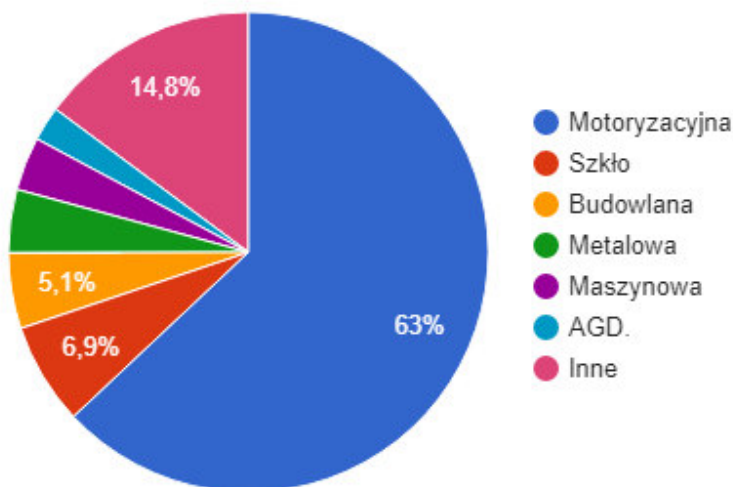
4.1. Wyzwania dla tworzenia wiosek transportowych

4.1.1. Współpraca państwa z sektorem prywatnym

Tworzenie wioski transportowej to proces niezwykle złożony i wymagający zaangażowania wielu instytucji. Najlepsze efekty uzyskać można dzięki współpracy różnych grup interesów, takich jak państwo i inwestorzy prywatni. Przykładem może tu być również Katowicka Specjalna Strefa Ekonomiczna, powołana rozporządzeniem Rady Ministrów z dnia 18 czerwca 1996 roku i utworzona z inicjatywy państwowej w celu wsparcia i przyspieszenia procesów restrukturyzacyjnych oraz stworzenia nowych miejsc pracy w regionie. Obecnie funkcjonuje ona dzięki inwestycjom ponad 250 przedsiębiorstw, które łącznie zainwestowały ponad 25 mld złotych. Przedsiębiorstwa te reprezentują wiele branż, głównie są to jednak przedstawiciele szeroko pojętej branży motoryzacyjnej.

Stymulowanie stosowania rozwiązań intermodalnego transportu i promowanie skoordynowanego rozwoju obszarów logistycznych wymaga implementacji centralnego planowania przedsięwzięciem, jakim jest tworzenie wioski transportowej. Mnogość interesariuszy w postaci państwa, gmin, spółek kolejowych, prywatnych deweloperów, czy przedsiębiorstw produkcyjnych i logistycznych, powoduje konieczność wyodrębnienia pewnego podmiotu

odpowiedzialnego za mediacje między interesariuszami, a także nadzorowanie procesów planowania w taki sposób, aby osiągnąć sytuację, w której wszyscy interesariusze osiągają korzyści (ang. win-win situation) [1].



Rysunek 3. Inwestycje w KSSE według branż [10]

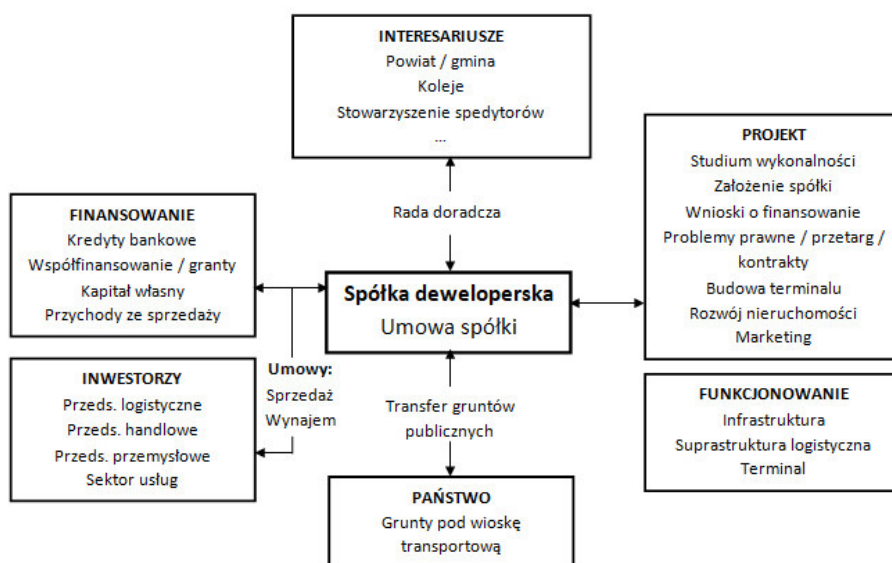
4.1.2. Wybór właściwej lokalizacji

Lokalizacja planowanej wioski transportowej jest niewątpliwie istotnym czynnikiem jej przyszłego sukcesu. Wg EUROPLATFORMS, umiejętność optymalizacji (czy redukcji) czasu dostawy do klienta i docelowych miejsc w łańcuchu dostaw jest jednym z kluczowych elementów, które mogą istotnie wpływać na wybór lokalizacji nowego obiektu produkcyjnego, czy logistycznego [11]. Celem każdej wioski transportowej (lub innego typu centrum logistycznego) powinien być zatem wybór lokalizacji oferującej interesariuszom możliwie najniższych kosztów transportu oraz jak najłatwiejszego dostępu do jak największej liczby klientów [12]. W założenia te, świetnie wpisuje się koncepcja lokalizowania wiosek transportowych wzdłuż kolejowych korytarzy transportowych.

4.1.3. Model biznesowy i model finansowania

Wagener wskazuje na trzy potencjalne modele biznesowe rekomendowane dla idei wioski transportowej. Pierwszy z wariantów polega na tym, że jednostka prywatna lub publiczna rozwija wioskę transportową z wykorzystaniem własnych zdolności i na własny rachunek. Druga opcja zakłada, że jednostki zainteresowane współpracą w ramach wioski transportowej, powołują spółkę deweloperską w celu opracowania planu powstania wioski transportowej, w późniejszej fazie zarządzania wioską transportową. Trzecia możliwość występuje w sytuacji, gdy zdolności finansowe, czy organizacyjne interesariuszy nie są wystarczające.

Wówczas, część czynności organizacyjnych zlecić można zewnętrznej firmie planistycznej lub rozwojowej. Jako przykład drugiej z możliwości, Wagener wskazuje przykład wioski transportowej zlokalizowanej na Litwie. Model biznesowy tejże, konkretnej wioski transportowej wygląda następująco.



Rysunek 4. Model biznesowy rozwoju i funkcjonowania wioski transportowej
[Opracowanie własne na podstawie [1]]

4.1.4. Kierunki rozwoju wiosek transportowych

W najnowszej literaturze naukowej, można znaleźć liczne przykłady nowoczesnych technologii, które mogą znaleźć swe zastosowanie w odniesieniu do funkcjonowania wiosek transportowych. Rozwiązania te wraz z krótkim ich opisem zaprezentowano w tabeli 3.

Tabela 3. Nowe rozwiązania dla wiosek transportowych

Rozwiązanie	Opis
Innowacyjne techniki ładowania poziomego	Transeuropejskie i Europejsko-Azjatyckie korytarze kolejowe w przyszłości będą realizować długodystansowe przepływy ładunków. Stwarza to możliwości oferowania przez centra logistyczne większej ilości rozwiązań dedykowanych dla naczep. 95% naczep nie posiada zdolności do bycia unoszonymi za pomocą dźwigów. W związku z tym innowacyjne technologie obsługi poziomej, powinny odgrywać coraz większą rolę w przyszłości transportu na duże odległości.

Tabela 3. cd.

Rozwiązanie	Opis
Bezemisyjna logistyka miejska oparta o elektromobilność	Polityka środowiskowa dużych obszarów metropolitalnych wymaga szerokiego stosowania niskoemisyjnych lub nawet bezemisyjnych rozwiązań transportowych. Rozwój i zastosowanie samochodów dostawczych napędzanych silnikiem elektrycznym oraz / lub kolejowych między terenami podmiejskimi a centrum logistycznym to dzisiejsze, coraz częściej występujące w praktyce trendy. Warunkiem wstępnym stosowania tych rozwiązań jest utworzenie odpowiedniej infrastruktury stacji ładowania energii w wioskach transportowych i w miastach.
Platformy wymiany frachtowej	Od 30 do 40% wszystkich przebiegów stanowią puste przebiegi. Firmy zarządzające wioskami transportowymi mogą pomagać w zrównoważeniu pustych przebiegów jako neutralny pośrednik frachtowy i platforma wymiany frachtów.
Rozwiązania telematyczne	Aplikacje oparte na GIS (System Informacji Geograficznej) w celu zarządzania ruchem w czasie rzeczywistym umożliwiają optymalne prowadzenie tras w bieżących sytuacjach drogowych. Wyzwanie stanowi tu chociażby opracowywanie rozwiązań dla prognoz ruchu i ciągłe dostosowywanie planowanej floty do sytuacji.
Współpraca między wioskami transportowymi	Wdrażanie nowych koncepcji pociągów intermodalnych oraz nowych technologii przyniosłoby korzyści w dużej mierze dzięki współpracy terminali i miast frachtowych wzdłuż korytarzy transportu towarowego oraz w ramach sieci transeuropejskiej. Proces takiej integracji wciąż znajduje się w początkowym stadium. Stowarzyszenia europejskie i koordynatorzy korytarzy UE powinni pełnić rolę promotorów tego typu aktywności i dopełniać wszelkich starań prowadzących do wzmacniania relacji partnerskich między poszczególnymi wioskami transportowymi.

Źródło: [Opracowanie własne na podstawie [1]]

5. Podsumowanie

Koncepcje wioski transportowej, jako szczególnego rodzaju centrum logistycznego, oraz korytarzy transportowych (ze szczególnym uwzględnieniem korytarzy kolejowych) sprawiają wrażenie komplementarnych. Rozwój każdej z tych koncepcji związany jest z rozwojem drugiej z nich. Niewątpliwie wioski transportowe mogą czerpać korzyści ze współpracy z administratorami korytarzy transportowych dzięki łatwiejszemu dostępowi do rynków zbytu. Korytarze transportowe natomiast zyskują, dzięki kooperacji z wioskami transportowymi, dostęp do specjalistycznej infrastruktury logistycznej oraz do większej ilości towarów będących przedmiotem realizowanego transportu. W analizowanym przypadku, występuje zatem sytuacja win-win, w której korzyści ze współpracy uzyskują obie zainteresowane strony.

Literatura

1. Wagener N.: Intermodal Logistics Centres and Freight Corridors – Concepts and Trends. LogForum 13 (3), p. 273-283, 2017.
2. <http://mib.gov.pl/2-TENT.html>

3. Fechner I.: Centra logistyczne i ich rola w procesach przepływu ładunków w systemie logistycznym Polski, *Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej*, z. 76, s. 19-26, Warszawa, 2010.
4. Rodrigue J. P., Debrie J., Frémont A., & Gouveral E.: Functions and Actors of Inland Ports: European and North American Dynamics. *Journal of Transport Geography*, 18, p. 521-529, 2010.
5. Higgins C. D., Ferguson M. R.: An Exploration of the Freight Village Concept and Its Applicability to Ontario. McMaster Institute for Transportation Logistics, 2011. http://mitl.mcmaster.ca/research/documents/MITL_Freight_Villages_January.pdf dostęp: 25.07.2017 r.
6. EUROPLATFORMS. Definition of a Freight Village. Retrieved April 27, 2011, from EUROPLATFORMS EEIG: <http://www.freight-village.com/definition.php> dostęp: 20.07.2017 r.
7. Johanssen H. H., Kristiansen J.: Analysis of institutional and organisational solutions in the development of transport and logistics centres - based on illustrative examples. SUTRANET, 2007.
8. Review of Developments in Transport in Asia and the Pacific. Economic and Social Commission for Asia and the Pacific. New York: United Nations, 2009.
9. <http://www.railtalent.org/articles/rail-freight-corridors-europe> dostęp: 25.07.2017 r.
10. <http://ksse.com.pl> dostęp: 25.07.2017 r.
11. EUROPLATFORMS. Logistics Centres: Directions for Use. The European Association of Freight Villages, Europlatforms E.E.I.G., 2004.
12. Rimienė K., Grundey D.: Logistics Centre Concept through Evolution and Definition. *Engineering Economics*, 4 (54), 87-95, 2007.

Perspektywy rozwoju wiosek transportowych w kontekście korytarzy transportowych

Słowa kluczowe: korytarz transportowy, centrum logistyczne, wioska transportowa, intermodalność.

Streszczenie: Problematyka lokalizacji centrów logistycznych, a co za tym idzie szczególnego ich rodzaju w postaci wiosek transportowych stanowi niezwykle interesujące zagadnienie. Nakłada się ono na tematykę korytarzy transportowych stanowiących pomost pomiędzy poszczególnymi krajami europejskimi, a także między kontynentami. Niniejszy artykuł ma na celu zarysować aktualne trendy w konstytuowaniu i zarządzaniu wioskami transportowymi, a także korytarzami transportowymi. Autor wskazuje na komplementarność tychże podmiotów, polegającą na osiąganiu obopólnych korzyści płynących ze współpracy. Dzięki takiej kooperacji, możliwe jest uzyskanie sytuacji typu win-win, w której obie zainteresowane strony czują się usatysfakcjonowane i osiągają korzyści ekonomiczne.

Prospects for the development of transport villages in the context of transport corridors

Keywords: Freight Corridor, Logistic Centre, Freight Village, intermodality.

Abstract: The problem of logistic centres' localization, and hence their special kind in the form of Freight Villages, is a very interesting issue. This topic is based on the theme of transport corridors, which are bridges between European countries as well as between continents. This article aims to outline current trends in the constitution and management of Freight Villages, as well as transport corridors. The author points to the complementarity of these subjects, which consists in achieving mutual benefits of cooperation. Through such cooperation, it is possible to obtain a win-win situation in which both stakeholders feel satisfied and gain economic benefits.