

# INTERAKCIA KOV - KERAMIKA PRI VÝROBE OXIDU ZINOČNATÉHO

Natália LUPTÁKOVÁ<sup>A</sup>, Michal BENÁK<sup>B</sup>, Rastislav BERNÁT<sup>C</sup>, Zoltán ZÁLEŽÁK<sup>C</sup>, Františka PEŠLOVÁ<sup>A</sup>

<sup>A</sup>Katedra fyzikálneho inžinierstva materiálov, Fakulta priemyselných technológií, Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, I. Krasku 1809/34, 020 01 Púchov, Slovensko, natalia.luptakova@fpt.tnuni.sk, frantiska.peslova@fpt.tnuni.sk

<sup>B</sup>SlovZink, a .s., Tovarenská 545, 018 64 Košeca, Slovensko, benak@nfs.sk

<sup>C</sup>Katedra kvality a strojárskych technológií, Technická fakulta, Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre, Tr. A. Hlinku 2, 949 01 Nitra, Slovensko, rastislav.bernat@uniag.sk, zoltan.zalezak@uniag.sk

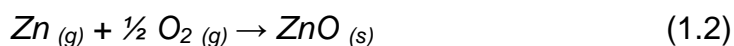
**ABSTRAKT:** Práca sa zaoberá kompletným nepriamym procesom výroby oxidu zinočnatého (ZnO) a problémovou situáciou, ktorá nastáva v priebehu metalurgického procesu. Čistota vstupných surovín má rozhodujúci vplyv na konečnú kvalitu ZnO a výskyt nevyužitej trosky, ktorá ostáva nalepená na stenách výmurovky pecných agregátov. ZnO sa obvykle vyrába v taviacich peciach s rôznymi typmi keramických výmuroviek. Na predikciu správania sa komplexného výrobného procesu je nutné analyzovať a skúmať vstupné suroviny (kovový Zn a jeho zliatiny) a výskyt nežiaducich fáz vo vsádzke; výstupné suroviny (ZnO); charakter výmurovky, kde sa ZnO produkuje a odpadový materiál t.j. troska. Vzájomné interakcie všetkých zložiek, ktoré vstupujú do výroby budú mať významný vplyv na konečnú kvalitu vyrobeného oxidu zinočnatého. Výsledkom vyšetrenia vzájomného pôsobenia vyskytujúcich sa zložiek, a to najmä na princípe chemických reakcií a väzieb, bude návrh vhodného povrchu vymurovky tak, aby mal čo najmenšiu adhéziu voči vsádzke a vznikajúciho ZnO.

## 1 POPIS PROBLÉMOVEJ SITUÁCIE

Najväčší podiel výroby v dnešnej industriálnej spoločnosti tvorí výroba ZnO Francúzskym spôsobom. Nepriama výroba ZnO roztavením zinku a následnou oxidáciou so vzdušným kyslíkom bola vyvinutá firmou Le Clair vo Francúzku [1]. Základným materiálom tohto spôsobu výroby je kovový zinok alebo jeho zliatiny.

Technologický proces výroby týmto spôsobom sa vykonáva nadávkovaním kovového zinku do vyhriatej rotačnej pece, kde sa roztaví a následne odparí. Pary zinku sa v rotačnej peci pri teplote nad 1 000°C zoxidujú privádzanými oxidačnými spalinami z koksového generátora a vzduchom [2]. Rýchlosť zinkových pár predstavuje 8 - 12 m.s<sup>-1</sup> a vedie k rýchlej oxidácii so vzdušným kyslíkom, pričom táto reakcia je indikovaná zeleno-bielym sfarbením plameňa pri teplote 1000 až 1400°C [3]. Vznik ZnO prebieha podľa chemických rovníc 1.1 a 1.2 [4].





V prospech produktov sa do rotačnej pece dávkuje malé množstvo prachového uhlia. Uhlie slúži nielen ako redukčné činidlo, ale jeho prebytok oddeľuje častice koncentráta a zabraňuje vzniku ľahkotaviteľných zmesí. Z rôznych druhov koksového paliva sa využíva zlievarenský koks, vysokopecný koks alebo drevené uhlie.

Prítomnosť kovového zinku alebo jeho zliatin v pecných agregátoch je príčinou **predčasného narušenia žiaruvzdorných výmuroviek a silnej adhézie ZnO na stenách výmuroviek pecných agregátov**. Oxid zinočnatý má schopnosť preniknúť do trhlín, pórov samotného muriva výmurovky, v ktorých spôsobuje značné poškodenia [5]. Funkciou povrchu je preberať pôsobenie prostredia na objekt, ktorý je vyrobený z daného materiálu. Reakcia povrchov na aktiváciu okolia sa môže prejaviť iniciáciou alebo rozvinutím degradácie, ktorú je možno na technickom objekte hodnotiť ako prípustnú alebo neprípustnú [6].

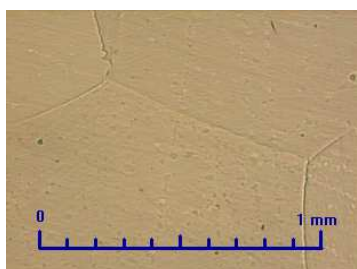
Taktiež je známe, že prítomnosť oxidu zinočnatého vo vysokej peci spôsobuje znehodnotenie koksu a železnej rudy (tento dej prebieha najmä pri recyklácii oceľového šrotu s prímiesami kovového zinku, zinkových prachov a zinkového popola).

## 2 HODNOTENIE INTERAGUJÚCICH ZLOŽIEK PROCESU

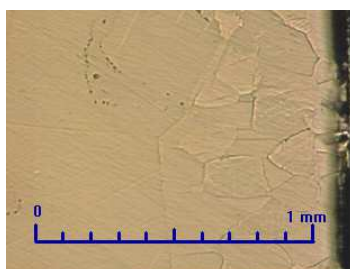
### 2.1 Mikroštruktúra zinku a zliatin zinku

Skúmanie mikroštruktúrnych fáz, ktoré vznikajú v zliatinách zinku, bolo na vybraných vzorkách zliatin zinku, ktoré sa svojím charakterom približujú vstupným materiálom. Podrobná analýza a štúdium vstupných surovín je publikovaná v práci [7].

Chemicky čistý zinok (99,995 % Zn) je pomerne mäkký rovnako ako kadmium. Ochranná kyslíková vrstvička, ktorá sa tvorí na jeho povrchu, má vyhovujúcu odolnosť v atmosférických podmienkach. Skúmaním metalograficky pripravených vzoriek, pomocou svetelnej optickej mikroskopie, sme dospeli k záveru, že štruktúra tohto čistého kovu je monolitická a tvorená veľkými zrnami (obr. 1). Na obr. 2 je vidieť na okrajoch zjemnenie zrn spôsobené opracovaním vzorky.



Obr. 1 Chemicky čistý zinok



Obr. 2 Zjemnenie zrn vzorky zinku



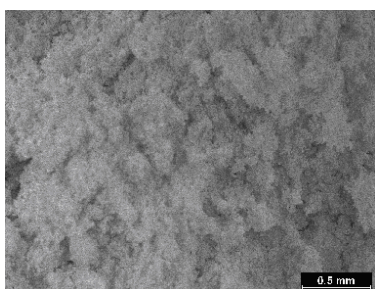
Obr. 3 Zliatina zinku

Vzhľadom na to, že zinok sa vyskytuje ako zlúčenina s inými prvkami vo väčších percentách, je možné nazvať túto zinkovú surovinu ako zliatinu. Prvky, ktoré sa vyskytujú v spojení so zinkom sú Fe, Pb, Cd, Sn atď. Je známe, že čisté železo má najväčší vplyv na rekryštalizáciu štruktúr. Bežne zinok s 0,01% Fe rekryštalizuje pri teplote 70 až 100°C. Všeobecne, sprievodné prvky, ktoré sa

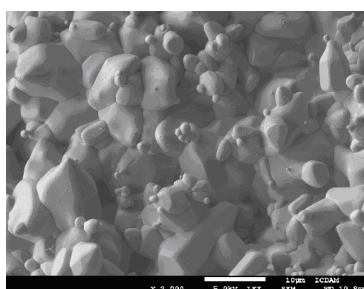
nachádzajú v zinku majú podstatný vplyv na jeho mechanické vlastnosti. Olovo, kadmium a cín tvoria so zinkom ľahkotaviteľné eutektiká, ktoré sú rozložené na hraniciach zŕn a pri spracovaní za tepla sú príčinou dekohézie a iniciátormi trhlín v štruktúre zinku [8] (obr. 3 - trhlina, ktorá vznikla pri odlievaní roztavenej zliatiny do formy ingotu).

## 2.2 Charakterizácia oxidu zinočnatého

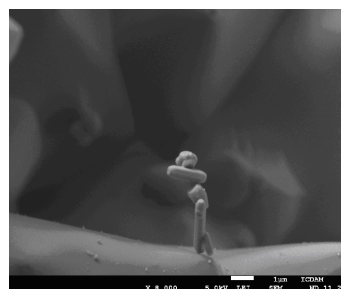
Pre pochopenie priebehu technologického procesu výroby oxidu zinočnatého je nutné definovať aj výstupný segment, ktorým je biela prášková forma ZnO (obr. 4 – Stereomikroskop, NIKON SMZ 1500, obr. 5 a obr. 6 – SEM, JSM 7600F). Jedná sa o amfoterný oxid, t.j. oxid, ktorý pri reakcii s vodou vykazuje vlastnosti ako hydroxid tak ako kyselina. Čistý ZnO kryštalizuje v hexagonálnej (wurzitickej) štruktúre [9] s mriežkovými parametrami  $a = 3,25 \text{ \AA}$  a  $c = 5,12 \text{ \AA}$  [10]. Presný tvar kryštálu však závisí od spôsobu výroby [11].



**Obr. 4** Práškový ZnO



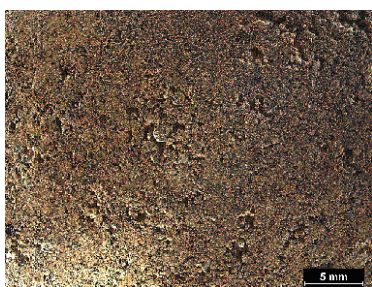
**Obr. 5** Zrná rekryštalizovaného ZnO



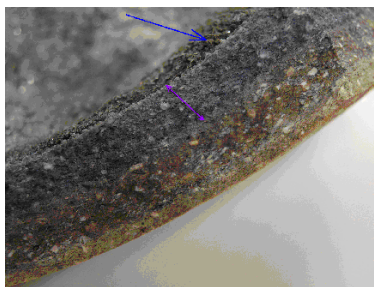
**Obr. 6** Detail ZnO „Panáčik“

## 2.3 Keramika v roli výmurovky

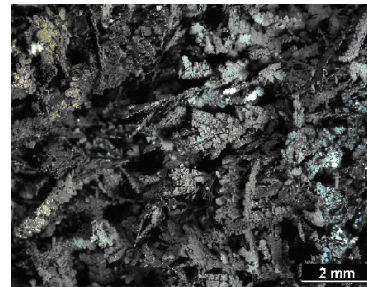
V rotačných peciach je výmurovka (obr. 7) (keramický materiál) vystavená priamemu styku s taveninou. Predpokladom splnenia všetkých základných požiadaviek je vysoký bod topenia a termodynamická stálosť pri vysokých teplotách [12].



**Obr. 7** Pohľad na povrch šamotu



**Obr. 8** Šamotová vzorka nasiaknutá ZnO (40x)



**Obr. 9** Zinková troska vo forme dendridov

Pri použití šamotu ako výmurovky pecného priestoru vzniká v dôsledku chemickej reakcie medzi šamotom a ZnO zlúčenina  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  a  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ . Mullit ( $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{ SiO}_2$ ) nie je **chemicky odolný voči pôsobeniu oxidov zinku** [13]. Dokonca už pri  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  mullit reaguje s oxidom zinočnatým za vzniku  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  a  $\text{SiO}_2$  (obr. 8 - Modrá šípka ukazuje na zvyšky zinkovej trosky na výstelke vzorky zobrazenej na obr. 9).

#### 2.4. Analýza trosky – odpadového materiálu

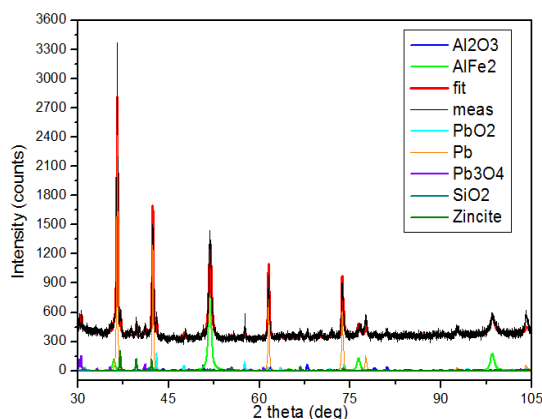
V práci [13] pri skúmaní interakcií ZnO a šamotovej výmurovky pecí bol použitý žiaruvzdorný materiál s obsahom 61,5% SiO<sub>2</sub>, 34,4% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,18% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,25 % CaO a 0,62% MgO. Röntgenová difrakčná analýza zmesi skúmaného šamotu a oxidu zinočnatého ukázala, že pri teplotách 1 200 – 1 300 °C (*pri týchto teplotách dochádza k maximálnej nožnej reakcii*), dochádza k výraznej zmene v zložení žiaruvzdorného šamotu. Pri reakcii šamotu s oxidmi zinku sa vytvárajú willemite (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) a gahnite (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

Mullit sa už nevyskytoval v zmesi obsahujúcej 20% a vyššie % ZnO. Pri obsahu ZnO (30-50%), neexistuje už žiadny zvyšok obsahu mullitu. Podľa [13] sa cristobalit (SiO<sub>2</sub>) nezostáva vo vzorke obsahujúcej 60% oxidu zinočnatého, a fázové zloženie zmesi sa skladá z dvoch zlúčenín: ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> vzorky, ktoré obsahujú viac ako 60% ZnO.

Analýzou skúmaného šamotu a zinkovej trosky (obr. 9) sme však dospeli k iným záverom. Po vykonaní chemickej analýzy (tzv. mokrou cestou AAS, AA 240 VARIAN) a röntgenovou difrakčnou analýzou (Brücker 8, KalfaCo, Co-lamp) na 10-tich vybraných vzorkách, bol dokázaný výskyt cristobalitu nielen v procese výroby, ale aj v odpadovom materiáli (tab. 1, obr. 10).

Tab. 1 Priemerná XRD vzoriek trosky

Látka	Zloženie látok (hm. %)
AlFe <sub>3</sub>	53,05
Pb	21,86
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8,16
ZnO	6,07
SiO <sub>2</sub>	4,46
PbO <sub>2</sub>	3,34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,45



Obr. 10 Difraktogram vybranej vzorky trosky

Vzorky trosky obsahovali značné množstvo ZnO, ktoré neprechádzalo do výsledného produktu, ale ostávalo nalepené vo forme trosky na stenách pecí. Tento efekt spôsobuje veľké straty na strane produktu. Pri vysokej teplote a miernom podtlaku dochádzalo k rekryštalizácii niektorých zlúčenín ako sú zinkit (ZnO – obr. 5), plattnerit (PbO<sub>2</sub>), cristobalit (SiO<sub>2</sub>), magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) a iné.

### 3 ELIMINÁCIA MEDZNÝCH STAVOV NALEPOVANIA NA POVRCHU

Na predikciu vzniku medzných stavov a s tým súvisiacich degradačných procesov je možné využívať **striekané keramické povlaky**. Keramické a kovokeramické povlaky na báze vybraných prvkov, majú výbornou odolnosť proti vysokým teplotám, kyselinám a roztaveným kovom, odolnosť proti opotrebeniu a

malý súčiniteľ tepelnej a elektrickej vodivosti. Preto sú výborným riešením pri výbere materiálov ako výmurovky v pecných agregátoch.

Podľa druhu chemické väzby je možno tieto materiály rozdeliť do troch skupín:

- **metalické materiály** (boridy, karbidy a nitridy prechodových kovov) - vysoká adhézia k základnému materiálu, vysoký bod topenia, dobré únavové vlastnosti, je možné ich použiť ako medzivrstvu,
- **kovalentné materiály** (boridy, karbidy a nitridy hliníku, kremíku a bóru) - vysoká tvrdosť, zlá priľnavosť k základnému materiálu,
- **keramické materiály** - iónové (oxidy hliníku, zirkónia, titanu, berylia) - vysoká chemická a štruktúrna stabilita, nízka schopnosť interakcie s okolím [14].

Vlastností povlakov sú predovšetkým dané väzbou medzi jednotlivými časticami a medzi základným materiálom. V práci [15] skúmali dve paralelné vzorky keramiky na výmurovky agregátov. Prvá paralela zahŕňala vzorky na báze karbidov, t.j. karbid titánu, zirkónia, chrómu, molybdénu a wolfrámu. Druhá paralela vzoriek obsahovala boridy titánu, zirkónia, chrómu, wolfrámu a molybdénu. Všetky vzorky s výnimkou **karbidu wolfrámu** a **boridu wolfrámu** boli rozplavené do roztaveného zinku a tiež boli vystavené pôsobeniu zinkových pár. Inkubačná doba pôsobenia bola 3,5 až 10 dní.

Zloženie povlaku v tomto prípade bude so základnou maticou na báze WC a WB, aby splnilo požadované mechanické, fyzikálne a chemické požiadavky. Na odstránení skokového rozhrania medzi substrátom a vlastným povlakom, t.j. minimalizovanie rozdielov tepelnej rozťažnosti, modulu pružnosti, v kryštalografickej štruktúre, vzájomnej rozpustnosti, obtiažnosti difúzie a pod., je možno dosiahnuť: vytváraním vhodných medzivrstiev, „sendvičovými“ povlakmi, alebo stupňovitými povlakmi [14].

## LITERATÚRA

- [1] Auger G., Griebler W. D., Jahn B., Industrial Inorganic Pigments, Weinheim: 3rd ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. (2005).
- [2] Dostupné na internete: <<http://www.slovzink.sk>>. 25.9.2010.
- [3] Sprang W., Technologie šetrící životní prostředí čelí legislativě EU v průmyslu žárového zinkování. 11. konference žárového zinkování. Ročník 11.
- [4] Koudelka L., Horák J., Jariabka P., Morphology of polycrystalline ZnO and its physical properties. Journal of Materials Science (1994).
- [5] Orlov A. V, Rostovsky V. I., Esezobor D. E, Establishment of Waste less Technology of Recovering Zinc-bearing sludge in Sintering and Blast Furnace Production, Journal of the Republic Environmental Control and Rational Utilization of Natural Resources Donetsk, 1719 (1993).
- [6] Taláš, R., Hrnčiariková, H., Luptáková, N., Pešlová, F., Medzné stavy pri interakciách kov-amorfna látka. TECHMAT '11, Pardubice: Perspektívni technologie a materiály pro technické aplikace (2011).
- [7] Luptáková, N., Kebísková, J., Anisimov, E., Benák, M., Pešlová, F., Impact Raw Material For Production Zinc Oxide In Retort Furnaces: METAL 2012, International Conference on Metallurgy and Materials. Ročník 21 (2012).

- [8] MAL'CEV, M. V.: Metalografia neželezných kovov a zliatin. Bratislava: Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry (1963).
- [9] Özgür Ü., Morkoc H., Optical Properties of ZnO and Related Alloys. Department of Electrical Engineering and Physics Department, Virginia Commonwealth University.
- [10] Norton, D. et al., ZnO: growth,doping&processing. In, Materialstodayn (2004).
- [11] Dostupné na internete: <<http://www.znoxide.org/properties.html>>. 26.09.2012
- [12] Vadász P., Recyklácia žiaruvzdornej keramiky. TU, Hutnícka fakulta, Katedra keramiky. Košice (2007).
- [13] Vorobeva K.V., Shchetnikova I.L., Tretnikova M.G., Reaction between zinc oxide and chamotte refractories. Refractories and Industrial Ceramics Volume 12 (1971).
- [14] Kraus V., Povrchy a jejich úpravy. Plzeň: Západočeská univerzita (2000).
- [15] Yasinskaya G.A., Kogan S.F., Refractories for the production of zinc oxide. Institute of Metalloceramics and Special Alloys (1963).