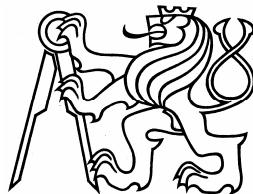


ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
Fakulta elektrotechnická
Katedra řídicí techniky
K13135

Bakalářská práce
X35BP

Návrh řízení aparatury pro výrobu nanočástic Fe chemickou cestou





Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady (literaturu, projekty, SW atd.) uvedené v přiloženém seznamu.

V Praze, dne 11.7.2008

.....

podpis



České vysoké učení technické v Praze
Fakulta elektrotechnická
Katedra řídicí techniky

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student: **Marek Drahoňovský**

Studijní program: Elektrotechnika a informatika (bakalářský), strukturovaný
Obor: Kybernetika a měření

Název tématu: **Návrh řízení aparatury pro výrobu nanočástic Fe chemickou cestou**

Pokyny pro vypracování:

Cílem je navrhnout aparaturu, její instrumentaci a algoritmus řízení.

- proveďte rozbor možností výroby nanočástic železa a navrhnete uspořádání aparatury pro výrobu chemickou cestou,
- navrhnete instrumentaci aparatury, včetně volby vhodného řídicího a vizualizačního systému,
- vytvořte algoritmus řízení výrobního procesu, uspořádání ovládacího a monitorovacího pracoviště,
- vytvořte koncept programu pro PLC systém a vytvořte potřebnou dokumentaci.

Seznam odborné literatury:

Dodá vedoucí práce

Vedoucí: Ing. Martin Hlinovský, Ph.D.

Platnost zadání: do konce zimního semestru 2008/2009

prof. Ing. Michael Šebek, DrSc.
vedoucí katedry



doc. Ing. Boris Šimák, CSc.
děkan

V Praze dne 25. 2. 2008



Anotace

Tato bakalářská práce popisuje proces výroby „nanoželeza“ chemickou redukční cestou. V práci je navrženo uspořádání výrobní aparatury vhodné pro automatizaci. Dále je proveden návrh instrumentace navržené aparatury. Je provedena předběžná kalkulace pořizovacích nákladů na dvě ukázkové sestavy PLC. Je sestaven koncept programu pro PLC vycházející z navržené instrumentace.



Abstrakt

This bachelor-degree diploma thesis describes the “non-iron” production process by chemical reducing way. The form of a plant which is suitable for automatization is designed in the thesis. The design of instrumentation of the form is presented too. The thesis contains a precalculation of purchase price for two sample stands of PLC. There is the program draft for PLC outgoing from the designed instrumentation in the thesis.



Obsah:

1. ÚVOD	8
2. PŘEHLED TECHNOLOGICKÝCH POSTUPŮ VÝROBY NANOČÁSTIC	9
2.1. Laserové odpařování.....	9
2.1.1. Nanočástice firmy NaBond.....	10
2.2. Metoda výroby nanočástic přechodných kovů.....	10
2.3. Metoda pro „rychlou“ výrobu nanočástic	11
3. VÝROBA NANOŽELEZA CHEMICKOU CESTOU	12
3.1. Úvodní informace o technologii	12
3.2. Borohydridová metoda.....	12
3.3. Popis chemické reakce	13
3.4. Důležité veličiny ovlivňující kvalitu a bezpečnost reakce	13
3.4.1. pH	14
3.4.2. Obsah kyslíku	14
3.5. Fáze chemické reakce	14
4. NÁVRH USPOŘÁDÁNÍ APARATURY PRO VÝROBU „NANOŽELEZA“ CHEMICKOU CESTOU	15
4.1. Uspořádání aparatury – první etapa	15
4.2. Přiřazení signálů.....	16
4.2.1. Důvody volby uvedené úrovně signálů.....	17
4.3. Specifikace technologických prvků I.....	17
4.3.1. Hladinové senzory	17
4.3.2. Motor	18
4.3.3. Ventily	18
4.3.4. Čerpadla a proporcionální pH regulátor.....	18
4.3.5. Reakční nádoba.....	20
4.4. Uspořádání aparatury – druhá etapa.....	21
4.5. Přiřazení signálu.....	21
4.5.1. Důvody volby uvedené úrovně signálů.....	22
4.6. Specifikace technologických prvků II.....	23
4.6.1. Hladinové senzory	23
4.6.2. Motory a čerpadla	23
4.6.3. Reakční nádoba.....	23
4.7. Volba řídicího systému	24
4.7.1. Počty I/O.....	24
4.7.2. PLC.....	24
4.7.3. Ovládaní a monitorování.....	26



5. KONCEPT PROGRAMU PRO PLC – ALGORITMUS ŘÍZENÍ.....	27
5.1. Vývojový diagram	27
5.2. Identifikace základních stavů aparatury	28
5.3. Slovní popis algoritmu řízení	29
6. ZÁVĚR	30
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	32



1. Úvod

„Nanotechnologie mohou výrazně zlepšit kvalitu životního prostředí a udržitelný rozvoj, a to prevencí vzniku znečištění, novými technologiemi a účinnějšími metodami sanací.“ (*Masciangelo a Zang, 2003*).

Hitem dnešní doby v oblasti sanací *in situ* je použití bimetalických nanočástic (Pd/Fe, Ni/Fe, Pd/Zn atd). Laboratorní zkoušky provedené na konci 90.let minulého století prokázaly velkou účinnost nanočástic při rozkladu chlorovaných uhlovodíků ve vodném prostředí. (*Muftikian a kol., 1995*).

V letošním roce má skončit také český projekt zkoumající aplikace nanoželeza, známý pod názvem „Výzkum výroby a použití nanočástic na bázi nulamocného železa pro sanace kontaminovaných podzemních vod“ prováděný na Technické univerzitě v Liberci. Projekt podpořila Akademie věd ČR dotací 26 milionů Kč, což zajisté svědčí o významu nanoželeza v dané oblasti aplikací. Nasazení nanoželeza popřípadě jeho bimetalické obdoby je velice účinná „zbraň“ při odstraňování starých ekologických zátěží. Jeho aplikace přináší mnoho výhod oproti konvenčním sanačním metodám.

Je tedy jistě na místě otázka, jak tyto „nano“ materiály vyrábět a to nejen v laboratorních množstvích, ale v objemech umožňujících příslušné aplikace v oblasti sanací *in situ*. Jak již napovídá název, cílem této práce je návrh aparatury pro výrobu „nanoželeza“ (přesně jde o železo s přídavkem niklu) chemickou cestou. Zároveň jsou v práci pro ilustraci uvedeny popisy některých dalších metod výroby nanočástic, založených na různých principech, v současnosti používaných pro průmyslovou výrobu. Jak z rozboru metod vyplyne, je výroba „nanoželeza“ chemickou cestou jedním z možných způsobů, jehož výhodami jsou menší nároky na technické vybavení a relativní jednoduchost řízení technologického postupu.



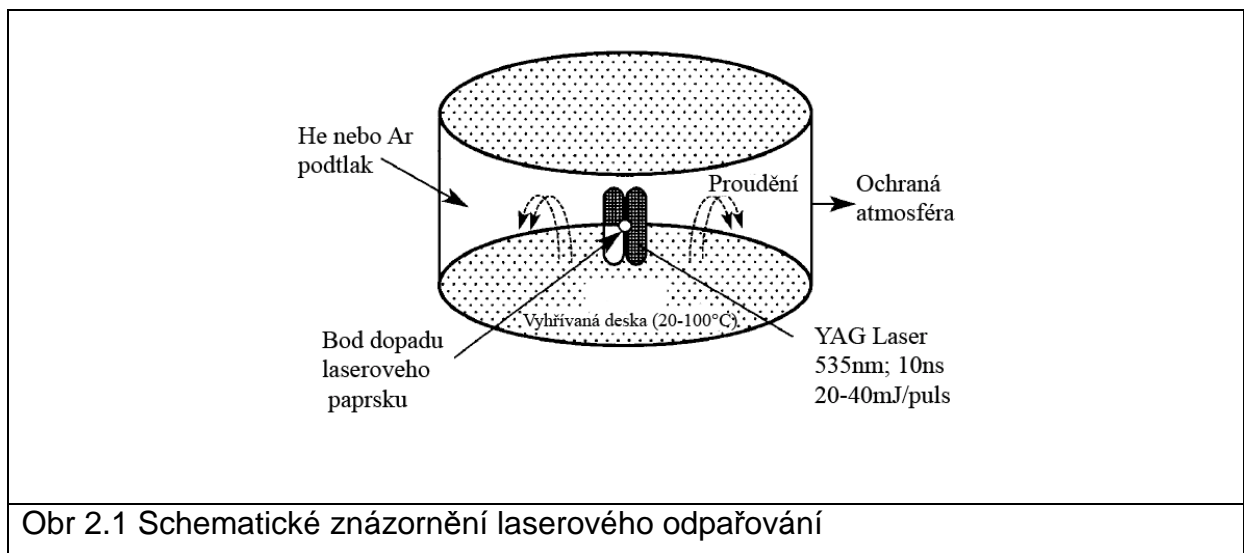
2. Přehled technologických postupů výroby nanočástic

Technologie výroby nanočástic vycházejí z různých principů:

- mechanický (vysokorychlostní mletí),
- chemické principy (chemická syntéza, metoda využívající koloidních roztoků),
- fyzikálně chemické principy (kondenzační syntéza, laserové odpařování).

Firmy a výzkumné ústavy zabývající se přípravou a výrobou nanočástic z přirozených důvodů přesné technologické postupy tají a nebo si je patentově chrání. Dále jsou uvedeny stručné popisy vybraných technologických postupů výroby, o nichž byly zveřejněny informace.

2.1. Laserové odpařování



Obr 2.1 Schematické znázornění laserového odpařování

Výchozí látka (čistý prvek nebo směs dvou či více prvků) je umístěna do vakuové komory, atmosféra může být inertní (argon) nebo reaktivní jako izobutan nebo kyslík. Zde je výchozí látka ostřelována pulzním laserem a dochází k jejímu vypařování a následné kondenzaci.



Působením elektrického pole lze dále vytvořit vlákna složená z nanočástic. Výhodou této metody je potlačení vzniků aglomerátů a z toho plynoucí malý rozptyl velikostí částic s průměrnou velikostí od 2 do 100nm, s převahou intervalů velikostí 2 - 50nm a především pak 2 - 9nm. (US Patent 636840)

2.1.1. Nanočástice firmy NaBond

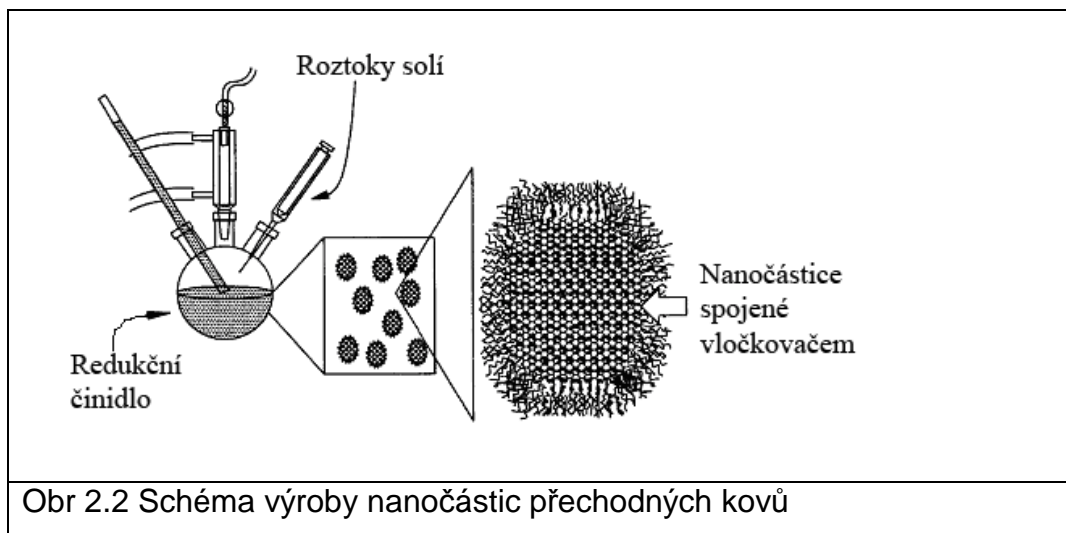
Nanočástice jsou vyráběny laserovým odpařovacím procesem. Výchozím materiálem je vysoce čisté železo. Proces umožňuje výrobu vysoce čistých částic s velkou reaktivitou.

Tab 2.1 Charakteristické parametry nanoželeza firmy NaBond

Čistota	>99.9%
Průměrná velikost částí	25nm
Specifický povrch	40-60m ² /g

(www.nabond.com).

2.2. Metoda výroby nanočástic přechodných kovů

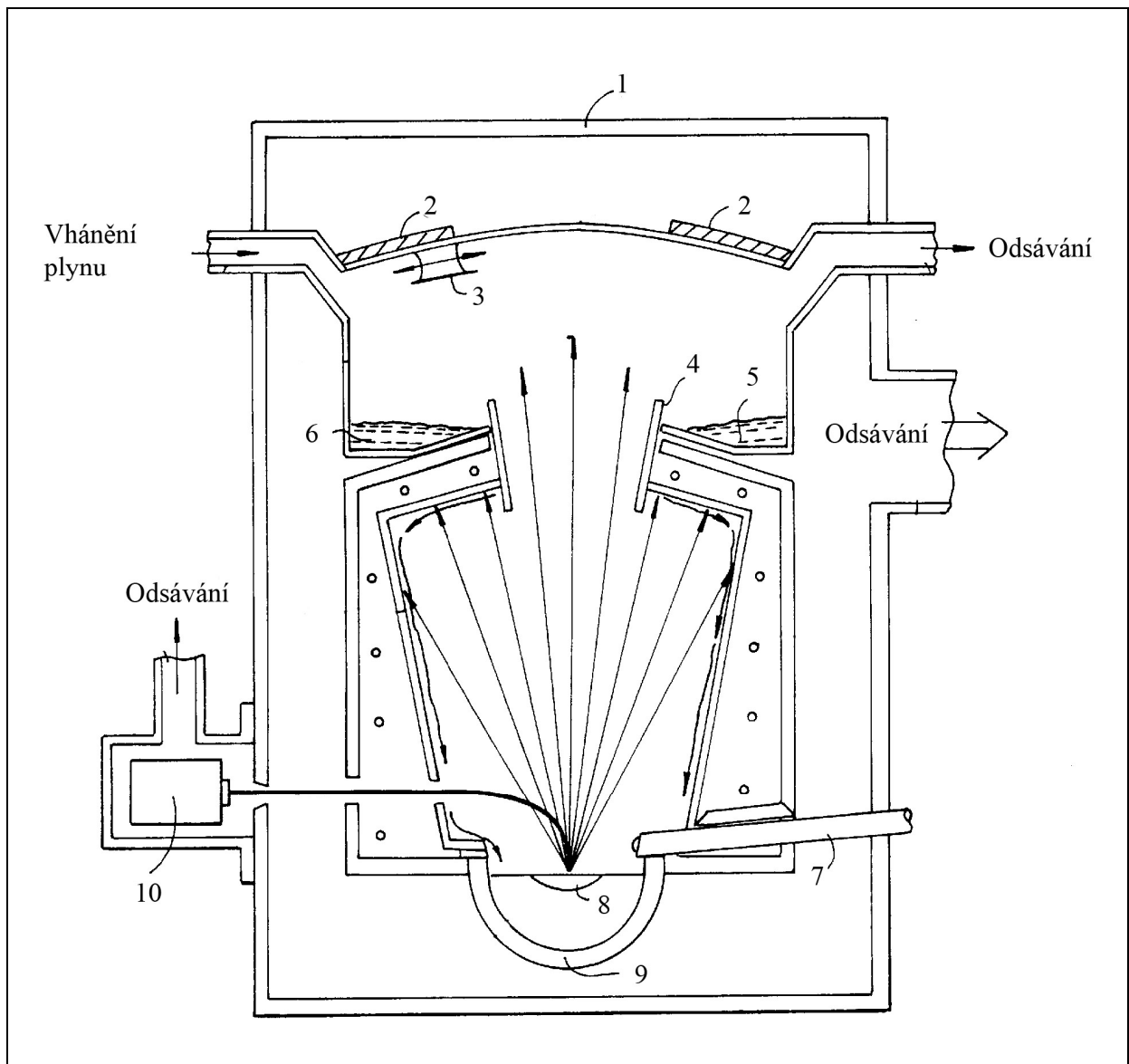


Prvním krokem je vytvoření výchozího roztoku přechodných kovů (roztok jejich solí), po té se tento roztok injektuje do roztoku činidla (zpravidla redukční činidlo) a zároveň se přidává vločkovač k zachycení vznikajících nanočástic a omezení vzniku aglomerátů (seskupení nanočástic s mediánem velikosti kolem 2-3 μ m). Po



dokončení reakce se přidá uhlovodíkové rozpouštědlo, které rozpustí „vločky“ vzniklé působením vločkovače a tím dojde k opětovnému uvolnění nanočástic. Touto metodou se vyrábějí nanočástice přechodných kovů a směsí (Co, Co/Ni, Ni/Fe, Co/Fe/Ni, CoPt atd.) v různých krystalizačních soustavách s průměrnou velikostí 1-20nm. (US Patent 6262129)

2.3. Metoda pro „rychlou“ výrobu nanočástic



Obr 2.3 Aparatura pro „rychlou“ výrobu nanočástic

1 vnější obal komor	5 kontejner pro zachycení nanočástic
2 chlazené kondenzační plošky	6 usazené nanočástice



3 škrabka	7 dopravník substrátu
4 propojovací kanál	8 prostor ohřevu substrátu
9 tepelná izolace	10 zdroj svazku elektronů

Aparatura pro „rychlou“ výrobu nanočástic se skládá ze dvou komor propojených úzkým kanálem. Do spodní komory je dopravníkem plynule dopravován výchozí materiál pro prodloužení běhu produkce nanočástic a je následně ohříván elektronovým svazkem. To zapříčiní jeho odpařování (teplota varu $Fe = 2861^{\circ}C$). Propojující kanál mezi komorami je navržen tak aby umožnil rychlé proudění páry, které způsobuje čerpací efekt, který pomáhá udržovat rozdílné tlaky v komorách. V horní komoře dochází ke kondenzaci par vzniklých zahříváním substrátu. Nanočástice se vytvářejí při styku par ze substrátu s plynem vháněným do horní komory. Pro lepší kondenzaci a kumulaci nanočástic je na povrchu víka horní komory vytvořen kondenzační prostor, který je chlazen a pravidelně čištěn škrabady. Kondenzát (nanočástice) je shromažďován v kontejnerech obklopujících spojující kanál. (*US Patent 5958329*)

Princip této metody je blízký laserovému odpařování.

3. Výroba nanoželeza chemickou cestou

3.1. Úvodní informace o technologii

Metoda je založena na redukci železa z roztoku, ve kterém je železo přítomno ve formě Fe^{2+} nebo Fe^{3+} . Redukcí se získává nulamocné železo Fe^0 . V porovnání s výše uvedenými metodami (laserové odpařování, metoda pro „rychlou“ výrobu nanočástic) mají vzniklé částice větší velikost, což je dáno přirozenou snahou nanočástic tvořit aglomeráty. Ale jak již bylo ověřeno, jejich reaktivita je i přes to velice dobrá, dosahuje řádově lepších výsledků oproti konvenčním sanačním metodám. (*Drahoňovský, 2004*).

Výhodou oproti již zmíněným metodám výroby nanočástic je menší technologická náročnost a výrazně menší investice do technického vybavení (laser atd.) a možnost přípravy nanočástic dle reálných potřeb např. sanační firmy.



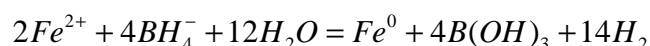
3.2. Borohydridová metoda

Název	Sumární vzorec	CAS číslo	Rozpustnost ve vodě při 20C° [g/l]
Síran železnatý (heptahydrát)	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	7720-78-7	250-260
Borohydrid sodný	$NaBH_4$	16940-66-2	23
Chlorid nikelnatý (pentahydrát)	$NiCl_2 \cdot 5H_2O$	7791-20-0	2500
Hydroxid sodný	$NaOH$	1310-73-2	1087

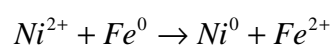
Pro výrobu byla zvolena borohydridová metoda. Jako zdroj Fe^{2+} byl zvolen síran železnatý, jinak známý jako zelená skalice. Redukčním činidlem je borohydrid sodný (tetrahydroboritan sodný). Produktem reakce jsou nanočástice Fe^0 s povrchovou implementací niklu. Ten je do reakce dodán z chloridu nikelnatého. Všechny výše uvedené chemikálie jsou dostupné i jako průmyslové chemikálie, což podstatně snižuje náklady. Použití průmyslových chemikálií má i svá úskalí, jak bude uvedeno dále.

3.3. Popis chemické reakce

Provádí se redukce Fe^{2+} iontů borohydridem sodným podle reakce (jedna z možných cest):



Povrchová implementace niklu probíhá podle jednoduché oxidačně redukční reakce:



U železa vyrobeného touto metodou byl laserovou difrakcí změřen medián ~ 2.5 μm (Nováková a kol, 2008.)



3.4. Důležité veličiny ovlivňující kvalitu a bezpečnost reakce

3.4.1. pH

Pro správný průběh reakce je důležitá hodnota pH, kterou bude nutno udržet zpětnovazební regulací v rozmezí 6-7. Vzhledem ke kyselému charakteru reakce bude akčním zásahem regulace pH přidání roztoku $NaOH$. Kritický je hlavně pokles pH, protože v kyselém prostředí dochází k rozkladu $NaBH_4$, při kterém se uvolňuje toxický plyn. Proto bude aparatura vybavena nezávislým odsáváním par z reakční nádoby.

3.4.2. Obsah kyslíku

Aby se omezila oxidace vznikajícího „nanoželeza“, je nutné minimalizovat obsah kyslíku v destilované vodě používané v technologii výroby. Ke snížení obsahu kyslíku v destilované vodě (platí obecně pro libovolný plyn a kapalinu) lze použít prostou metodu vycházející z Henryho zákona, z něhož plyne, že rozpustnost plynu v kapalině klesá s rostoucí teplotou. Proto bude destilovaná voda před použitím převařena.

3.5. Fáze chemické reakce

1. příprava vodných roztoků $FeSO_4 \cdot 7H_2O + NiCl_2 \cdot 5H_2O$, $NaBH_4$, $NaOH$
2. regulace pH přidáním roztoku $NaOH$, to se provádí stále až do ukončení reakce
3. při požadovaném pH přikapávání $NaBH_4$
4. probíhá redukce „nanočástic“ Fe/Ni
5. ukončení reakce = po přidání množství $NaBH_4$ úměrného množství výchozích látek ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiCl_2 \cdot 5H_2O$)



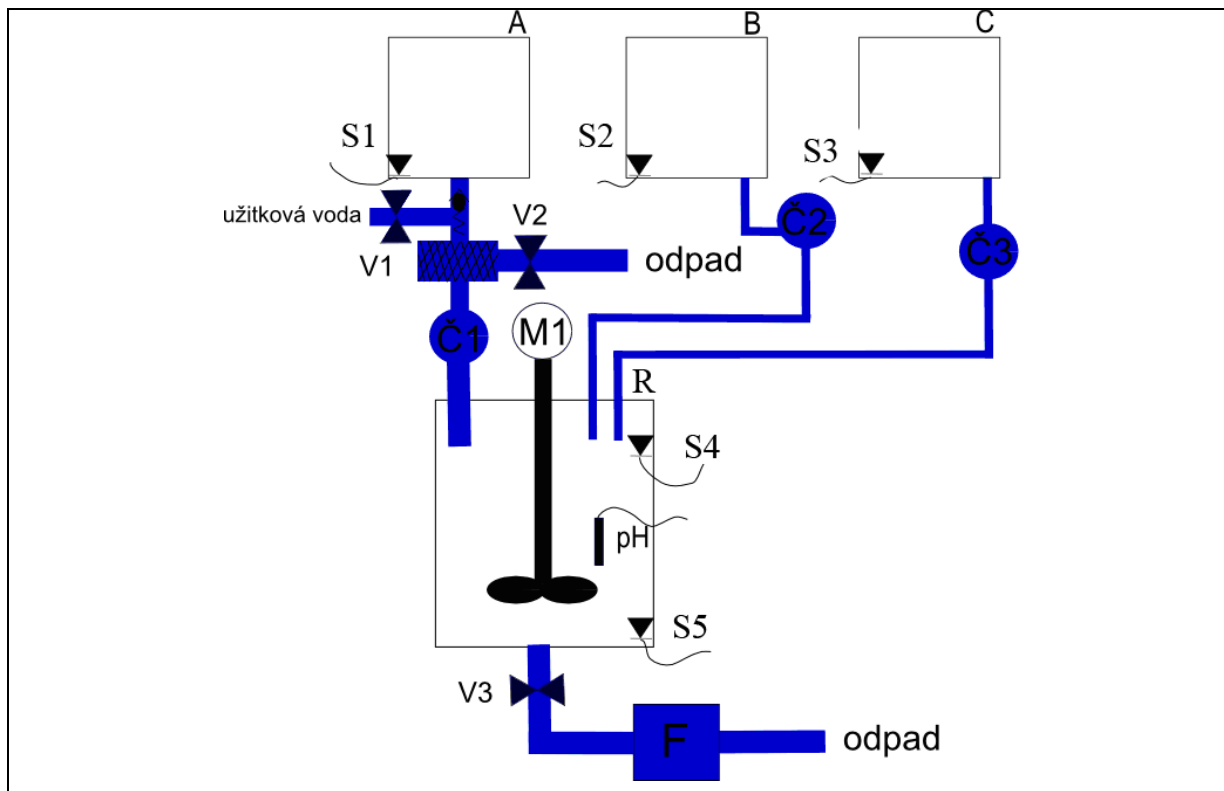
4. Návrh uspořádání aparatury pro výrobu „nanoželeza“ chemickou cestou

Uvedení technologie do provozu je naplánováno ve dvou etapách, které je při návrhu nutné uvažovat.

V první etapě bude spuštěn pokusný provoz v malém měřítku, který ověří teoretické předpoklady týkající se účinnosti zvolené technologie a umožní odstranění případných neduhů navrženého postupu. Při instrumentaci aparatury pro tuto fázi zadavatel klade důraz na přednostní užití technologických prvků běžně dostupných na trhu, event. na využití stávajících prostředků již firmou vlastněných.

Dokoupené prvky mají najít své uplatnění i v druhé etapě, kterou bude poloprovozní spuštění aparatury v objemu produkce schopné pokrýt potřeby firmy zadavatele (X.1 až X.10 kg/měsíc).

4.1. Uspořádání aparatury – první etapa





Obr 4.1 Uspořádání aparatury - první etapa

Nádrž	Obsah
A	Směs $FeSO_4 \cdot 7H_2O + NiCl_2 \cdot 5H_2O$
B	$NaOH$
C	$NaBH_4$
R	Reakční nádoba

4.2. Přiřazení signálů

Je třeba brát v úvahu možnost přerušení signálového vodice. Vhodnou volbou je nutné minimalizovat rizika vzniku nebezpečných situací při poruchách senzorů.

Tab 4.1 Přiřazení signálů

Senzory	Funkce / stav	Přiřazení signálů
Hladinový senzor S1	Identifikace vypuštění A	Aktivní v 1 / 0
Hladinový senzor S2	Identifikace vypuštění B	Aktivní v log 1
Hladinový senzor S3	Identifikace vypuštění C	Aktivní v log 1
Hladinový senzor S4	Reakční nádoba plná	Aktivní v log 0
Hladinový senzor S5	Reakční nádoba prázdná	Aktivní v log 0
Motor M1	Míchání	Aktivní v log 1
Ventil V1 (NC)	Čištění filtru	Aktivní v log 1
Ventil V2 (NC)	Výpust odpadu z filtru	Aktivní v log 1
Ventil V3 (NC)	Vypouštěcí ventil	Aktivní v log 1
Čerpadlo Č1	Přečerpání chemikálií	Aktivní v log 1
Čerpadlo Č2	Dávkování hydroxidu	Aktivní v log 1
Čerpadlo Č3	Dávkování $NaBH_4$	Aktivní v log 1
Filtrační zařízení F	Odfiltrování produktu a jeho proplach	Případně hladinové čidlo aktivní v log 0



4.2.1. Důvody volby uvedené úrovně signálů

Hladinové senzory S1-3 signalizují vypuštění nádrží, z čehož získáváme informaci o fázi, v které se technologie nachází a zároveň mají zamezit přehřátí čerpadel Č1-3. Z toho důvodu je volena úroveň log 1, přerušení signálového vodiče bude vyhodnoceno jako prázdná nádrž a dojde tedy k odstavení čerpadla. V případě, že se povede nádobu A umístit výše než reakční nádobu, nahradí se čerpadlo Č1 ventilem a senzor S1 bude volen aktivní v log 0. To zajistí, že i v případě poruchy čidla odteče vše.

Hladinový senzor S4 slouží k zamezení přetečení reakční nádoby. Díky zvolené aktivní úrovni log 0 se tak stane i při přerušení signálového vodiče.

U všech používaných motorů - jak k míchání tak k čerpání, je volba jednoznačně daná bezpečnostním hlediskem. Motor se nesmí samovolně rozeběhnout. Zároveň tato volba minimalizuje riziko běhu čerpadel nasucho.

Ventily V1-3 budou v klidovém stavu uzavřeny (NC), a aby nedošlo k jejich neplánovanému otevření, bude volena aktivní úroveň log 1.

Ve filtračním zařízení F bude umístěno hladinové čidlo pouze v případě, že se zvolí otevřená varianta. V tom případě se zvolí čidlo s aktivní úrovní v log 0, které zamezí přetečení filtru.

4.3. Specifikace technologických prvků první etapy

Zde jsou uvedeny přesnější požadavky, specifikující volbu provedení technologických prvků s ukázkou produktů, které splňují tyto kritéria.

4.3.1. Hladinové senzory

Musíme vybírat ze senzorů, u nichž nedochází k uzavírání stejnosměrného obvodu přes samotnou měřenou kapalinu (elektrolýza vedoucí k degradaci senzoru). Vhodné parametry mají plovákové spínače s jazýčkovým kontaktem, u nichž je elektrický obvod izolován od měřené tekutiny. Jsou levné (od 800,-Kč kus) a je u nich možná změna charakteru (spínací/rozpínací kontakt) pouhým otočením plováku.



Obr 4.2 Hladinový snímač pro vertikální montáž

4.3.2. Motor

U motoru na míchání jsou nežádoucí velké otáčky, protože „agresivní“ míchání by pravděpodobně nepříznivě ovlivnilo kvalitu reakce a to častější tvorbou aglomerátů. Cílem míchání je proto pomalá cirkulace kapaliny. Přijatelným motorem je malý DC motorek, u kterého bude vhodným snížením napájecího napětí docíleno optimálních otáček.

4.3.3. Ventily

Důležitým hlediskem je bezpečnost obsluhy, proto budou použity 2/2 přímo řízené magnetventily, ovládané bezpečným napětím 24VDC a stupněm krytí IP 65. Aby se zajistila dostatečná chemická odolnost, budou voleny magnetventily s nerezovým tělesem. Ventily V1-3 budou v provedení NC (bez proudu zavřené).

4.3.4. Čerpadla a proporcionální pH regulátor

Čerpadla použitá v technologii musí být odolná proti používaným chemikáliím. Samozřejmostí je i požadavek vyššího stupně krytí. Budou zapotřebí dva typy čerpadel a to přečerpávací a dávkovací. Přečerpávací bude sloužit k přečerpání roztoku $FeSO_4 \cdot 7H_2O + NiCl_2 \cdot 5H_2O$ do reakční nádoby. Dávkovací budou potřeba dvě - jedno na přidávání $NaOH$ a druhé bude dávkovat $NaBH_4$.

Toto přečerpávací čerpadlo (obr 4.3) splňuje všechny požadavky. Převod momentu z motoru na rotor je proveden magnetickou spojkou. U tohoto provedení



Ize předpokládat lepší těsnost oproti průchozí hřídeli. Nevýhodou je, že čerpadlo není samonasávací a proto bude muset být instalováno pod nátok.

Protože se počítá s použitím průmyslových chemikálií, u kterých je riziko přítomnosti mechanických nečistot, bude před čerpadla vřazen filtr. Největší objem projde přes přečerpávací čerpadlo. Proto zde bude vřazen filtr umožňující automatické čištění.



Obr 4.3 Čerpadlo na přečerpávání chemikálií ProMinent a filtr Culligan

Ve vlastnictví firmy zadavatele jsou dvě dávkovací čerpadla s vhodnými parametry. K dávkování $NaBH_4$ bude použito dávkovací čerpadlo HC 301. Jeho chemická odolnost je dostačující, krytí má IP 65. Tento model již umožňuje pokročilejší režimy řízení, například proporcionální k externímu analogovému signálu, proporcionální k externímu impulzu s možností násobit nebo dělit přijaté impulzy.

Druhé dávkovací čerpadlo AQUA HC 100 pH je kombinací dávkovacího čerpadla a proporcionálního regulátoru pH s integrovaným převodníkem pH, umožňující dvoubodovou kalibraci pH sondy. Bude použito k regulaci pH slabým roztokem $NaOH$. Problém je, že v technologii bude potřeba jeho zapínání a vypínání z nadřazeného řídicího systému v závislosti na stavu technologického procesu. A k tomu není uzpůsobeno, neboť chybí možnosti řízení jako u předešlého čerpadla.

První možností řešení je spínání jeho napájecího napětí. Ale to krom potřeby použití dalších elektrických přístrojů (stykačů atd.) by mohlo časem vést k poškození čerpadla vlivem přechodových dějů.



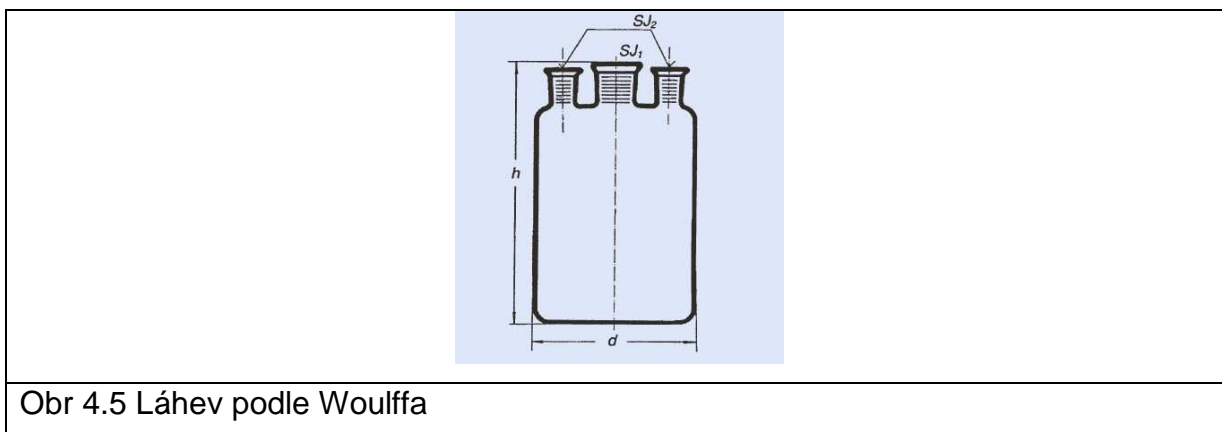
Lepším řešením proto bude ovládání čerpadla pomocí jeho hladinového jištění. Čerpadlo je totiž vybaveno vlastním hladinovým senzorem na ochranu proti běhu nasucho. Jde o spínací kontakt. Vzhledem k tomu, že návrh aparatury počítá s umístěním hladinového senzoru S2 na dno nádrže B, můžeme senzor čerpadla použít k jeho řízení z nadřazeného řídicího systému. Ochranu čerpadla převezme nadřazený řídicí systém.

Standardní pH elektrody dodávané výrobcem nevyhovují s ohledem na malý teplotní rozsah. Předpokládaná maximální teplota při začátku reakce je cca 80°C . Vyhovujících elektrod je na trhu velké množství.



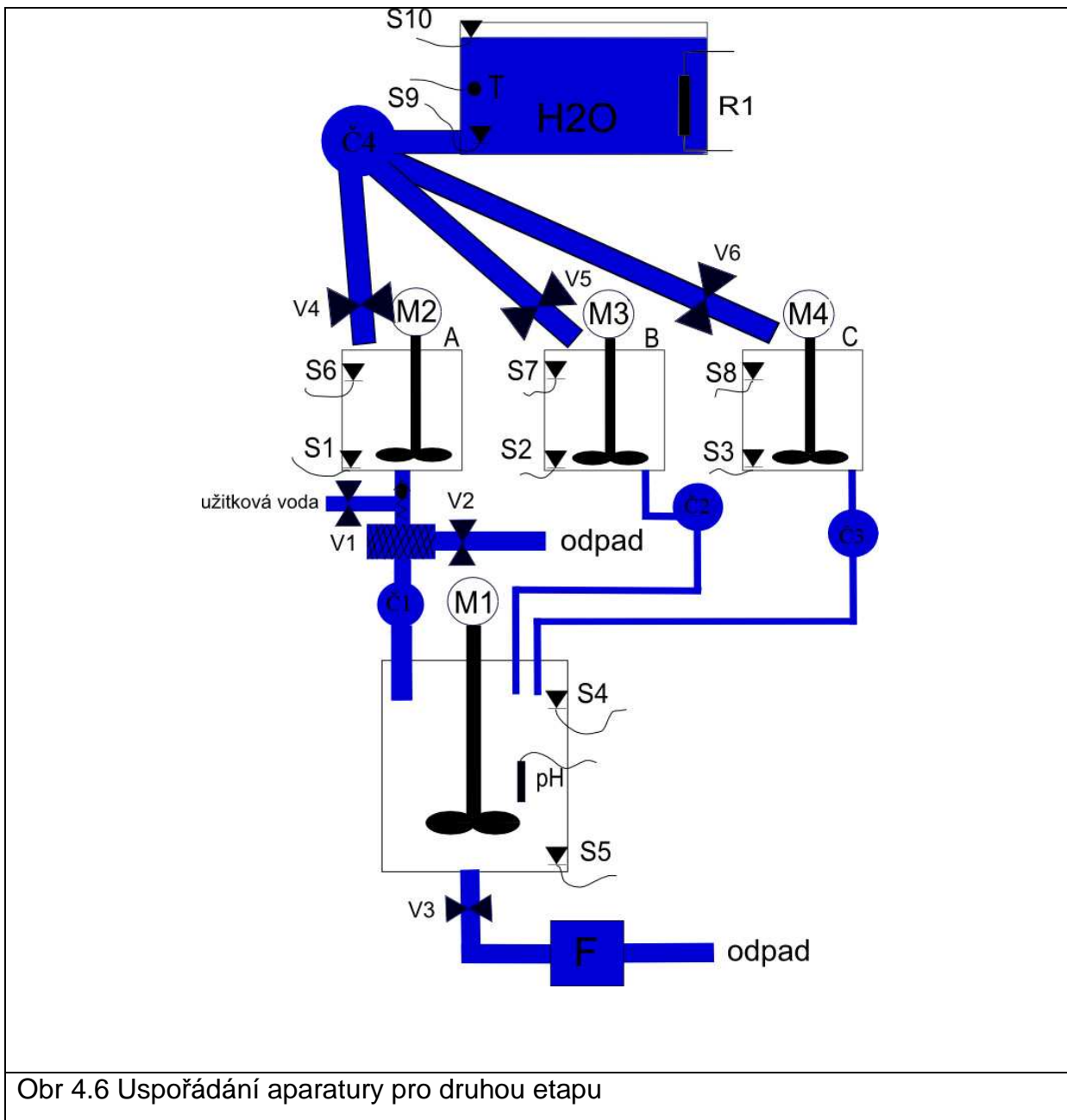
4.3.5. Reakční nádoba

Pro první fázi bude použita 5l láhev podle Woulffa se třemi zabroušenými hrdly a dolní výpustí. Podle teoretického předpokladu bude v této lahvi najednou připraveno maximálně 50g „nanoproduktu“ Ni/Fe.





4.4. Uspořádání aparatury – druhá etapa



Obr 4.6 Uspořádání aparatury pro druhou etapu

4.5. Přiřazení signálu

Přiřazení signálů uvedených výše pro první etapu, platí i pro etapu druhou. S výjimkou S1 to bude aktivní v log 1 kvůli ochraně čerpadla Č1, které zde již bude muset být použito.



Tab 4.1 Přiřazení signálů

Hladinový senzor S6	A plná	Aktivní v log 0
Hladinový senzor S7	B plná	Aktivní v log 0
Hladinový senzor S8	C plná	Aktivní v log 0
Hladinový senzor S9	Nádoba s vodou prázdná	Aktivní v log 1
Hladinový senzor S10	Nádoba s vodou plná	Aktivní v log 0
Motor M2	Míchání	Aktivní v log 1
Motor M3	Míchání	Aktivní v log 1
Motor M4	Míchání	Aktivní v log 1
Ventil V4 (NC)	Plnění nádoby A	Aktivní v log 1
Ventil V5 (NC)	Plnění nádoby B	Aktivní v log 1
Ventil V6 (NC)	Plnění nádoby C	Aktivní v log 1
Čerpadlo Č4	Přečerpání dest. vody	Aktivní v log 1
Teploměr T	Měření teploty dest. vody	4-20mA / 0-10V
Topení R1	Ohřev dest. vody	Aktivní v log 1

4.5.1. Důvody volby uvedené úrovně signálů

Zvolená úroveň u hladinových senzorů S6-8 a S10 zabrání přetečení i při přerušení signálového vodiče. S9 má dvě funkce - ochránit čerpadlo Č4 proti přehřátí a informovat, že došla destilovaná voda nezbytná pro běh technologie.

Volba úrovně u motorů byla objasněna výše.

Ventily V4-6 budou v klidovém stavu také uzavřené, i když z hlediska úspory elektrické energie by byla lepší varianta NO (bez proudu otevřená). Ventil bude totiž potřeba uzavřít jen pokud běží čerpadlo Č4 a příslušná nádoba je plná. Po vypnutí čerpadla by se mohly všechny ventily otevřít. Ale v případě NO je větší riziko, že ventil „zaroste“ a nebude ho možné uzavřít, což by mělo za následek přetečení nádoby a z toho plynoucí únik chemikálií.

Převodníky ke snímačům teploty (Pt 1000 atd.) jsou většinou standardně nabízeny s výstupem 4-20mA (0-10V bývá za příplatek).



Topení bude aktivní v log 1, aby se zabránilo samovolnému spuštění. To by mělo za následek přehřátí a v závislosti na zvolené technologii ohřevu i možnost požáru.

4.6. Specifikace technologických prvků druhé etapy

4.6.1. Hladinové senzory

Volba konstrukce senzoru S9 a S10 bude vycházet ze zvolené technologie ohřevu. V případě použití průmyslového mikrovlnného ohřevu budou senzory kapacitní a budou umístěny na vnějším vodoznaku mimo stínící klec, aby se zabránilo jejich poškození. Jinak se použije výše zmíněná konstrukce senzorů. Senzory S6-S8 budou stejné konstrukce jako v první etapě.

4.6.2. Motory a čerpadla

Budou zapotřebí silnější motory. Použijí se jednofázové motory M2-4 a třífázový motor M1, jejichž otáčky se podle potřeby upraví převodovkou nebo frekvenčním měničem. Všechna čerpadla použitá v první etapě najdou stejné uplatnění i v druhé. Navíc bude potřeba ještě čerpadlo Č4, u kterého je požadováno jen aby bylo samonasávací a bylo schopné přečerpávat vodu o max. teplotě <math><80^{\circ}\text{C}</math>. Jinak na něj nejsou kladeny žádné speciální nároky, protože bude přečerpávat jen destilovanou vodu.

4.6.3. Reakční nádoba

Reakční nádoba pro druhou etapu má objem cca 1000l. Chemická odolnost je zajištěna gumovou vystýlkou. Nádoba je již osazena 1,5 kW motorem určeným k míchání. Podle teoretického předpokladu bude v této nádobě možno najednou připravit několik kg „nanoproduktu“ Ni/Fe.



Obr 4.7 Reakční nádoba pro druhou fázi (cca 1000l)

4.7. Volba řídicího systému

4.7.1. Počty I/O

První etapa: DI-5, DO-7, AI-0/1 (v závislosti na metodě regulace Preg. / PID v PLC).

Druhá etapa: DI-11, DO-15, AI-1/2 (v závislosti na metodě regulace Preg./ PID v PLC).

4.7.2. PLC

Hlavním požadavkem na PLC je poměr cena/výkon (cena=HW+SW). Dále pak snadná rozšiřitelnost. Z toho důvodu odpadají kompaktní systémy a hledat budeme mezi modulárními systémy pro aplikace středního rozsahu. Ideální je volba systému, který umožňuje i pokročilejší metody regulace. V případě, že proporcionální regulace nedosáhne uspokojivých výsledků, bude možné přejít k sofistikovanějším metodám regulace.

Volba proběhne mezi dvěma systémy. Na jedné straně Siemens SIMATIC S7-200 (již firmou využívaný) a na straně druhé tuzemský produkt Tecomat Foxtrot.



Siemens SIMATIC S7-200 je z řady mikrosystémů od renomovaného německého výrobce. Umožňuje matematické výpočty, až 8 PID regulátorů, možnost připojení různých operátorských panelů, širokou škálu komunikačních možností. Programuje se v prostředí STEP-7 Micro/WIN které umožňuje i automatické nastavení parametrů PID regulátorů. Programování je možné ve třech jazycích. LAD (řebříčkový diagram), FBD(funkční bloky), STL (výpis instrukcí). Kalkulace nákladu na HW vychází podobně jako u Tecomatu Foxtrot, rozdíl v celkové ceně dělá SW. U Tecomatu je pro námi uvažovaný rozsah technologie potřebný SW zdarma. STEP-7 Micro/WIN stojí 299 €. Pro první etapu bez nutnosti rozšíření, by musel být zvolen modul s CPU 222 nebo vyšší. (CPU 222 jen v případě, že by uspořádání aparatury nevyžadovalo Č1, jinak by nestačil počet výstupů). Nevýhodou je absence analogových vstupů a výstupů až do verze CPU 224XP (má integrované 2AI a 1AO).

Tab 4.2 Sestava pokrývající potřeby druhé etapy SIMATIC S7-200

PLC	SIMATIC S7-200 CPU 224XP	495€,-
Rozšiřující DO modul	EM 222 8DO	95€,-
STEP-7 Micro/WIN		299€,-
I/O celkem, celková cena	DI-14, DO-18, AI-2, AO-1	889€,-
	Pří kurzu k 8.7.2008	20890,-
Ceny jsou bez DPH platné od 10.3 2008, aktuální ceník www.siemens.cz/micro		

Tecomat Foxtrot je malý výkonný modulární řídicí a regulační systém. Programuje se v prostředí Mosaic a jak již bylo řečeno, to je pro daný rozsah technologie zdarma. V prostředí Mosaic je implementován nástroj PID maker usnadňující správné nastavení parametrů regulátorů. Umožňuje i simulaci jednoduchých soustav do třetího řádu s dopravním zpožděním. Dále je k dispozici nástroj GraphMaker usnadňující ladění a diagnostiku řízeného systému. Je v něm možné zobrazit vybrané proměnné offline i v reálném čase. Zároveň je k dispozici simulátor PLC dovolující ladit programy bez nutnosti připojení reálného hardware.

Je také možný bezplatný přístup k Relianci což je SCADA/HMI systém určený pro monitoring a ovládání průmyslových technologií. Mohl by být použit k případné vizualizaci procesu.



Základní modul má lepší komunikační možnosti oproti srovnávané konkurenci. Obsahuje standardně rozhraní Ethernet 10/100 Mb.

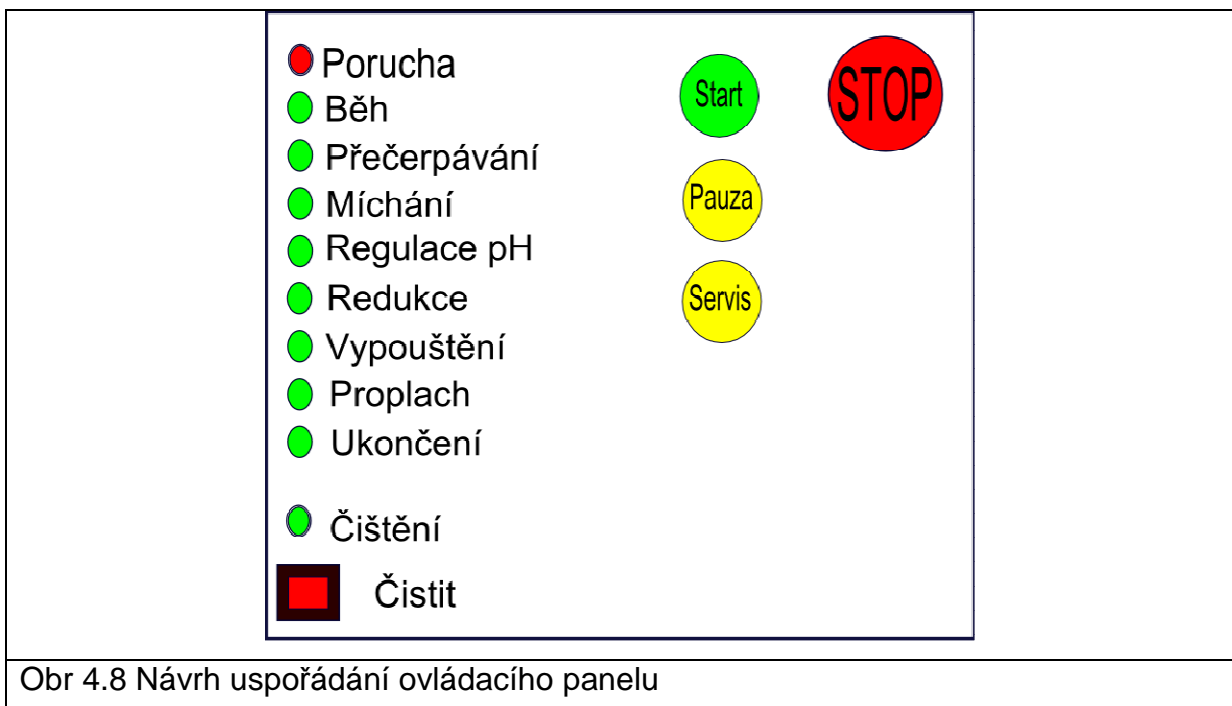
Tab 4.3 Sestava pokrývající potřeby druhé etapy Tecomat Foxtrot

PLC	Tecomat Foxtrot CP-1005	9900,-
Rozšiřující DO modul	IB-1301	2600,-
Rozšiřující DI modul	OS-11401	3600,-
I/O celkem, celková cena	DI-16, DO-18, AI-4, AO-2	16100,-
Ceny jsou bez DPH platné od 1.10.2007, aktuální informace www.tecomat.cz		

Jak je vidět sestava Tecomatu vychází o necelých 5000 Kč levněji. Rozdíl to není markantní. Konečná volba bude na zadavateli.

4.7.3. Ovládaní a monitorování

Protože jde o technologii malého rozsahu, nebude pochopitelně zřizováno žádné speciální ovládací a monitorovací pracoviště. Pro potřebu ovládaní postačí řídicí panel umístěný v těsné blízkosti technologie. Na panelu bude skupina ovládacích tlačítek a diody signalizující stavy technologie.





Pro potřeby monitorování postačí sběr vybraných veličin a jejich archivace pro následné posouzení jejich vlivu na kvalitu produktu.

Veličina	Důvod archivace
Teplota dest. vody na začátku procesu	Jak bylo již výše uvedeno, teplota má významný vliv na koncentraci kyslíku a tedy i na potenciální oxidaci produktu. Laboratorními zkouškami bude možné posoudit vliv na reaktivnost produktu.
Hodnoty pH během redukce	Na jejich základě bude možné vyhodnotit kvalitu regulace. A také případný vliv na kvalitu produktu.

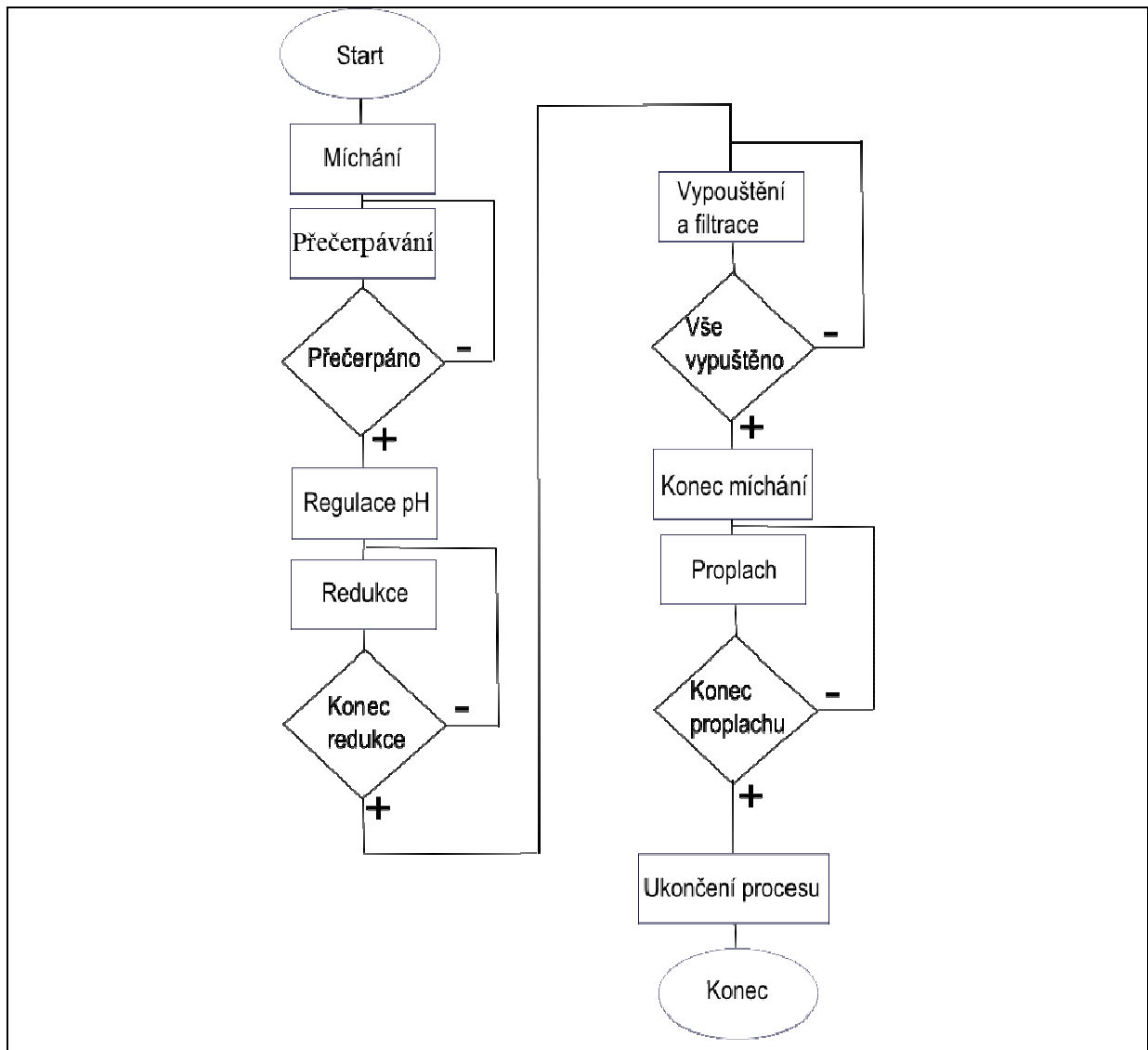
Doba archivace nasbíraných dat pravděpodobně nepřesáhne dva měsíce. Protože produkt je doporučené použít do měsíce od výroby.

5. Koncept programu pro PLC – algoritmus řízení

Uvedený koncept programu je určen pro první etapu. Po otestování v první etapě bude konkrétní program pro PLC, založený na konceptu, již jen rozšířen pro potřeby druhé etapy.

5.1. Vývojový diagram

Zde jsou znázorněny základní stavy aparatury a podmínky přechodu. V jednotlivých stavech se také provádí kontrola podmínek, které budou dále upřesněny.



Obr 5.1 Vývojový diagram procesu

5.2. Identifikace základních stavů aparatury

- Míchání:=M1;
- Přečerpávání:=Č1 AND NON proplachování;
- Regulace pH:=Č2;
- Redukce :=Č2 AND Č3;
- Vypouštění a filtrace:=V3 AND S5;
- Proplach:=Proplach;
- Čištění:=V1 AND V2;



5.3. Slovní popis algoritmu řízení

Jsou uvažovány výše zvolené úrovně signálů. Za přípravu roztoků v nádržích A,B,C v první etapě zodpovídá obsluha aparatury. Stiskem Start obsluha zároveň potvrzuje připravenost aparatury k běhu procesu.

IF (Start=1) THEN IF(S1 AND S2 AND S3=1) THEN start technologického procesu.

Při startu se kontroluje, zda je něco v nádobách pro případ, že by obsluha zapoměla některou nádobu naplnit. Jestli neprojde AND S1-3, zahlásí se chyba, která může znamenat i poruchu některého z čidel.

IF(start technologie možný) THEN spuštění míchání (M1=>1) a přečerpávání výchozích látek (Č1=>1).

Jestli čidlo S5 nepřejde od 0 do nastavené doby, vyhodnotí se to jako porucha čerpadla a dojde k vypnutí čerpadla Č1 i motoru M1 a přivolání obsluhy.

IF(S1==0) přečerpání je dokončeno THEN konec přečerpávání (Č1=>0).

Aby nedošlo k přehřátí čerpadla Č1 při poruše S1, bude určena maximální doba přečerpávání.

IF(přečerpání proběhlo úspěšně) THEN start regulace pH (Č2=>1).

Při běhu regulace pH se kontroluje signál z S2, aby nedošlo k běhu dávkovacího čerpadla nasucho.

IF(běží regulace AND uběhlo dané zpoždění) THEN spuštění redukce (Č3=>1).

I tady se kontroluje signál z S3 zamezující přehřátí, S3==0 zároveň znamená ukončení redukce.

IF(S3==0) THEN vypnutí dávkování redukčního činidla (Č3=>0) IF (uplynula definovaná doba po ukončení redukce) THEN vypouštění a filtrace (V3=>1).



Při filtraci se kontroluje (v případě otevřeného provedení), zda nehrozí přetečení – snímač =>0 pokud ano, uzavře se na nějakou dobu V3, po poklesu hladiny opět otevřen.

IF(S5==1)vše je již vypuštěno THEN ukončení procesu.

Operaci čištění filtru před Č1 nebude nejspíše nutné provádět po každém běhu aparatury. Bude nastaven počet běhů, po kterých k ní dojde. Zkontroluje se, zda už byl proces ukončen a na definovanou dobu se otevrou V1 a V2.

6. Závěr

V této práci byly provedeny kroky potřebné pro návrh aparatury na výrobu „nanočástic“ železa chemickou redukční cestou. Byly uvedeny veličiny ovlivňující kvalitu produktu a následně nalezeny metody, jak problematické veličiny řídit a měnit. Tyto metody zajistí kvalitnější a bezpečnější produkci.

Následovala instrumentace stanoveného uspořádání aparatury. Při instrumentaci se posuzovala nejen elektrická, ale i chemická odolnost jednotlivých částí technologie a vhodnost daného řešení (elektrického, mechanického, chemického atd.). Byly shrnuty požadavky na senzory, čerpadla, motory a mnohé další technologické prvky. Na základě těchto požadavků byl předložen návrh vhodných produktů. Při této fázi se povedlo zapojit prvky technologie, které má již zadavatel k dispozici. Technologické prvky, které bude nutné pořídit, najdou své uplatnění v obou etapách, tak jak bylo požadováno.

Technologické prvky byly voleny s ohledem na možnost, že proporcionální regulace nevyhoví. V takovém případě se pH elektroda doplní o převodník na standardizovaný signál. Regulaci by pak obstaraly algoritmy PLC.

Byl uveden návrh vybraných sestav PLC od dvou výrobců a provedena předběžná kalkulace. Protože zatím nejsou přesně známy konkrétní prvky instrumentace aparatury i co se týká sestavy PLC, byl uveden návrh algoritmu, který je současně konceptem programu pro PLC. Až budou známy konkrétní komponenty



technologie, postačí koncept přepsat do některého z jazyků používaných pro programování PLC.

Výhodou je rozvrhnutí do dvou etap. Po první etapě bude možné návrh podle potřeby doladit. První etapa mimo jiné umožní sběr dat, umožňujících informovanější odhad možností produkce v druhé etapě.

Z aktuálně dostupných údajů vyplývá, že zvolený postup je pro zadavatele technicky akceptovatelný a ekonomicky rentabilní.



Seznam použité literatury

- [1] Masciangioli, T., Zang, W.-X. (2003) Environmental technologies at nanoscale. Environ. Sci. Technik. 37:102A-108A
- [2] Muftikian, R., Fernando, Q., Korte, N. (1995) A method for the rapid dechlorination of low molecular weight chlorinated hydro-carbons in water. Water Res. 29:2434-2439
- [3] US Patent 6368406 - Nanocrystalline intermetallic powders made by laser evaporation
<<http://www.patentstorm.us/patents/6368406/fulltext.html>>, USA, 2002.
- [4] Nabond Iron Nanopowder
<http://www.nabond.com/Iron_nanopowder.html?gclid=CLyHm6b2l5QC FQUv1AodPicRtg>, Čína, 2007.
- [5] US Patent 6262129 - Method for producing nanoparticles of transition metals
<<http://www.patentstorm.us/patents/6262129.html>>, USA, 2001.
- [6] US Patent 5958329 - Method and apparatus for producing nanoparticles at a high rate
<<http://www.patentstorm.us/patents/5958329.html>>, USA, 1999
- [7] Drahoňovský, M., Ověření principů degradace chlorovaných alifatických uhlovodíků nanočásticemi železa, Rakovník, 2004.
- [8] Nováková, T. a kol Některé poznatky z charakterizace „nano“ železa, Sanační technologie XI
<http://www.ekomonitor.cz/cz/seminare/download/080520/22_Novakova.pdf>, Třebíč, 2008.
- [9] Kolektiv autorů, Kompendium sanačních technologií, Vodní zdroje Ekomonitor spol. sr.o., Chrudim 2006.
- [10] TUL zkoumá nanoželezo při sanaci spodních vod
<<http://www.gate2biotech.cz/tul-zkouma-nanozelezo-pri-sanaci-spodnich-vod>>, Praha, 2005.
- [11] ŘÍDICÍ SYSTÉMY PRO STROJE, PROCESY A BUDOVSY,
<<http://www.tecomat.cz/index.php?lang=cs&mlid=1&m2id=3&m3id=0&mid=62>> Kolín, 2008



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
Fakulta elektrotechnická
Katedra řídicí techniky
K13135

[12] Řídicí systém Simatic S7-200,
<http://www1.siemens.cz/ad/current/index.php?ctxnh=86f90bfae0&ctxp=doc_prospekty&PHPSESSID=39f522866e6671988950583046f09fd6>,
Siemens 2008