

*Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie
Technická univerzita v Košiciach*

METALURGIA JUNIOR 2019

Zborník príspevkov

*Konferencia sa koná pod záštitou doc. Ing. Ivety Vaskovej, PhD.,
dekanky FMMR TUKE*

*Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie
Technická univerzita v Košiciach*

METALURGIA JUNIOR 2019

Zborník príspevkov

11. - 12. jún 2019
Herľany

© COPYRIGHT 2019

Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie, Technická univerzita v Košiciach

Príspevky neprešli jazykovou úpravou editorov.
Konferenčné príspevky boli recenzované.

Názov: **METALURGIA JUNIOR 2019, Zborník príspevkov**
Editori: **Heželová Mária, Pikna Ľubomír**
Vydavateľ: **Technická univerzita v Košiciach**
Rok: **2019**
Vydanie: **prvé**
Náklad: **50**
Počet strán: **136**
ISBN: **978-80-553-3315-1**

OBSAH

STANOVENIE KORÓZNYCH CHARAKTERISTÍK ZINKOVÝCH ZLIATINOVÝCH POVLAKOV GABRIELA BARANOVÁ, MÁRIA HAGAROVÁ, MÁRIA KOLLÁROVÁ	6
ŠTÚDIUM KINETIKY RASTU BAKTERIÁLNEJ KULTÚRY (ACIDITHIOBACILLUS FERRIVORANS SS3) A OXIDÁCIE ŽELEZA (Fe^{2+}) V MINERÁLNO MÉDIU ZUZANA BÁRTOVÁ, DANIEL KUPKA.....	12
ZNEČISTENIE PODZEMNÝCH VÔD POD SKLÁDKOU CHZJD BRATISLAVA-VRAKUŇA A MOŽNOSTI ICH SANÁCIE GERGŐ BODNÁR, DANIEL KUPKA	18
INVESTIGATION OF PHONON SUPPRESSION BY NANOSTRUCTURING AND DOPING IN THERMOELECTRIC HALF-HEUSLER MATERIALS MILOŠ FEJERČÁK, KAREL SAKSL	22
VSÁDZKOVÁ KULTIVÁCIA ACIDITHIOBACILLUS FERRIVORANS SS3 A TVORBA HYDROXYSÍRANOVÝCH MINERÁLOV LENKA HAGAROVÁ, DANIEL KUPKA.....	28
MECHANICKÉ VLASTNOSTI A ŠTRUKTÚRNA ANALÝZA NICRRE POVLAKOV MICHAL IVOR, JÁN DUSZA	32
EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF PHASE EQUILIBRIA IN FE – W – B ALLOYS IVANA KIRKOVSKA, VIERA HOMOLOVÁ	36
CEMENTÁCIA ROZTOKU PO LÚHOVANÍ ÚLETOV Z PYROMETALURGICKEJ RAFINÁCIE MEDI DUŠAN KLEIN, DUŠAN ORÁČ	42
VYUŽITIE CEMENTÁCIE V PROCESE SPRACOVANIA PRIEMYSELNÝCH ODPADOV S OBSAHOM CÍNU JAKUB KLIMKO, DUŠAN ORÁČ	47
MOŽNOSTI HYDROMETALURGICKÉHO ZÍSKAVANIA YTRIA Z FLUORESCENČNÝCH LÁMP ANNA KOCHMANOVÁ, ANDREA MIŠKUFOVÁ.....	52
THYMUS VULGARIS L.–MEDIATED BIO-MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES MÁRIA KOVÁČOVÁ, MATEJ BALÁŽ	58
OPTIMALIZÁCIA PROCESU PRÍPRAVY A SPRACOVANIA LA1-XAGXMNO3-Δ PRE BIOMEDICÍNSKE APLIKÁCIE MARTIN KOVALIK, MÁRIA ZENTKOVÁ.....	63
KONCEPT TEPLOTNE STABILNEJ NANOKRYŠTALICKEJ ŠTRUKTÚRY KOMPOZITU NA BÁZE MEDI SO ZAMERANÍM NA JEHO VYUŽITIE PRE PRIEMYSELNÉ PLIACIE FRANTIŠEK KROMKA, ONDREJ MILKOVIČ.....	69
SPRACOVANIE TROSIEK Z VÝROBY OCELE KOMBINÁCIOU PRAŽENIA A LÚHOVANIA ZA ÚČELOM ZÍSKAVANIA KOVOV PATRIK KURUC, ANDREA MIŠKUFOVÁ.....	73

PRÍSPEVOK K METODIKE EXPERIMENTOV ZAMERANÝCH NA ŠTÚDIUM KINETIKY LÚHOVANIA MARYNA KYSLYTSYNA, PAVEL RASCHMAN, GABRIEL SUČIK	79
VÝSKUM MATERIÁLOVÝCH A GEOMETRICKÝCH VLASTNOSTÍ PRODUKTOV VYRÁBANÝCH ADITÍVNÝMI TECHNOLOGIAMI: LITERATÁRNY PREHĽAD KRISTÍNA LENGYELOVÁ	85
VPLYV MOLYBDÉNU NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI ZLIATINY TYPU Al – Si – Mg ŠTEFAN PAVUČKO, ALENA PRIBULOVÁ.....	91
NANOOXIDES FOR ENERGY OLHA SKURIKHINA, ERIKA TÓTHOVÁ	94
MATERIÁLOVÝ TOK GÁLIA A MOŽNOSTI JEHO RECYKLÁCIE RÓBERTA SLEZÁKOVÁ, ANDREA MIŠKUFOVÁ.....	99
ÚNAVOVÉ VLASTNOSTI LASEROVO ZVÁRANÝCH OCELÍ DC06EK ANNA ŠPEGÁROVÁ, MÁRIA MIHALIKOVÁ.....	106
ODSTRAŇOVANIE MEDI Z ROZTOKOV POMOCOU KALCINOVANEJ KAUSTICKEJ MAGNÉZIE MÁRIA ŠVANDOVÁ, PAVEL RASCHMAN	112
RIZIKÁ A METODIKA MANAŽÉRSTVA RIZÍK V AKREDITOVANÝCH LABORATÓRIÁCH V KONTEXTE NORMY ISO/IEC 17025:2017 ANDREA VASILŇAKOVÁ, VOJTECH MIKLOŠ.....	119
VPLYV RÔZNYCH RASTLINNÝCH EXTRAKTOV NA SYNTÉZU NANOČASTÍC STRIEBRA LUKÁŠ VESELOVSKÝ, OKSANA VELGOSOVA	125
ADSORPCIA ORGANICKÝCH HALOGENIDOV POMOCOU GRANULOVANÉHO AKTIVNÉHO UHLIA HALYNA YANKOVYCH, MIROSLAVA VÁCLAVÍKOVÁ	131

STANOVENIE KORÓZNYCH CHARAKTERISTÍK ZINKOVÝCH ZLIATINOVÝCH POVLAKOV

GABRIELA BARANOVÁ¹, MÁRIA HAGAROVÁ¹, MÁRIA KOLLÁROVÁ²

¹Ústav materiálov a inžinierstva kvality, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie TUKE

²Výskum a vývoj USSE, U. S. Steel Košice, s. r. o.

ABSTRAKT

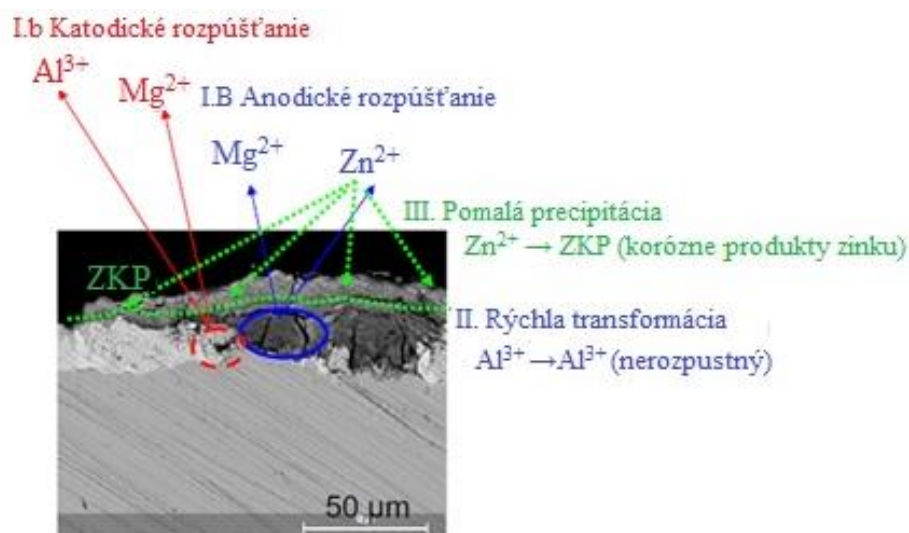
Cieľom príspevku bolo stanoviť koróznou odolnosť ocelových plechov so zliatinovými zinkovými povlakmi s rôznym obsahom hliníka a horčíka, určených pre automobilový priemysel. Na hodnotenie korózných charakteristík vzoriek exponovaných v roztoku SARS, ktorý simuluje prostredie kyslých dažďov, boli použité laboratórne korózne skúšky ako stanovenie voľného korózneho potenciálu E_{SCE} , rýchlosti korózie vzhľadom na meranú plochu j_{kor} a polarizačného odporu R_p podľa Tafela a Sterna. Z nameraných hodnôt E_{SCE} vyplynulo, že najvyššiu koróznou odolnosť mali povlaky s vyšším obsahom Al a Mg - ZMG2 a ZMG3, čo potvrdila aj makroskopická analýza. Počas korózneho skúšky sa povrch povlakovaných vzoriek pokryl koróznymi produktmi na báze zinku. Pri konvenčných žiarových zinkových povlakoch (GI) a povlakoch s najnižším obsahom legúr (ZMG1) došlo k vzniku bodového napadnutia, čo sa prejavilo prítomnosťou červenej hrdze na ich povrchu.

ÚVOD

Pozinkované ocelové plechy sú základným konštrukčným materiálom využívaným v automobilovom priemysle, predovšetkým vďaka ich vysokej korózne odolnosti. Zinkový povlak na povrchu ocele poskytuje dva druhy ochrany voči korózii, a to katódovú ochranu, kedy sa Zn povlak prednostne rozpúšťa a zároveň, kým sa nerozpustí vytvára bariérovú ochranu, ktorá bráni prechodu častíc, ktoré iniciujú koróziu smerom k substrátu [1]. Obidva spomínané druhy ochrany teda súvisia s rozpúšťaním Zn povlaku.

Veľká pozornosť sa venuje optimalizácii chemického zloženia zinkovej taveniny, s cieľom zvýšiť kvalitu povlakov a zároveň znížiť výrobné náklady. Vhodným riešením sa javia byť zinkové povlaky legované hliníkom a horčíkom, ako ukazuje výskum v posledných rokoch. Tieto povlaky vykazujú rádovo vyššiu odolnosť voči korózii v porovnaní s konvenčnými žiarovo nanášanými zinkovými povlakmi [1-3]. S obsahom Al a Mg sa výrazne znižuje strata hmotnosti povlaku počas korózneho procesu v aplikovaných podmienkach. To umožňuje nanášanie ochranného zliatinového povlaku v menších hrúbkach, čo sa prejaví v zníženej spotrebe zinku a celkovej nižšej hmotnosti vozidla.

Koróznou odolnosť zinkových zliatinových povlakov súvisí s tvorbou korózných produktov na ich povrchu, ich chemickým zložením a morfológiou. Niektoré zložky korózne vrstvy priaznivo ovplyvňujú ochrannú schopnosť povlaku, čím predlžujú nielen životnosť samotného povlaku, a tým aj životnosť konštrukčného dielu. Prítomnosť hliníka a horčíka v zinkovom povlaku výrazne ovplyvňuje zloženie korózných produktov na jeho povrchu. Horčík sa spolu so zinkom rozpúšťa v počiatočných fázach korózneho procesu (Obr.1) a jeho prítomnosť stabilizuje kryštalické formy základných solí zinku ako je simonkolleit ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$) či $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ a $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot nH_2O$ pred ich transformáciou na pórovitý $ZnCO_3$ či ZnO. V neskorších fázach korózne degradácie, keď sú zložky bohaté na zinok dostatočne spotrebované, prípadne ak nastane zvýšenie pH povrchu z dôvodu rovnomernej alebo lokálnej korózie, vytvoria sa podmienky vhodné pre rozpúšťanie hliníka (Obr.1). Ten vo forme Al^{3+} ovplyvňuje tvorbu oxidov zinku a zvyšuje tvorbu ochranného simonkolleitu na úkor nežiaduceho ZnO a $ZnCO_3$ [4-5].



Obr. 1 Mechanizmus tvorby korózných produktov na katódických a anodických miestach ZnAlMg povlakov [4]

Pôsobenie Al a Mg v zinkovom povlaku je komplementárne a komplexné. Pomer medzi týmito dvoma prvkami ovplyvňuje nielen povahu a bariérový účinok vytvorených korózných produktov, ale tiež ich morfológiu, a takisto aj morfológiu samotného povlaku. Morfológia štruktúrnych zložiek vrstvy zabraňuje vzniku miest s rozdielnym pH v anódových a katódových miestach, čo vedie k tvorbe vrstiev s vyššou koróznou odolnosťou [6-7].

Predkladaná štúdia je venovaná hodnoteniu korózneho odporu ocelových plechov s povlakmi typu ZnAlMg s rôznym obsahom legujúcich prvkov Al a Mg, určených pre automobilový priemysel.

PODMIENKY EXPERIMENTU

Experimentálny materiál

Na stanovenie korózneho odporu boli použité vzorky ocelových plechov s povlakom typu ZnAlMg. Ako porovnávacia vzorka bol použitý plech s povlakom GI (žiarovo pozinkovaný ocelový plech, GI (z angl. galvanized)). Obsah legujúcich prvkov Al a Mg v analyzovaných povlakoch a ich hrúbka sú uvedené v Tab. 1.

Tab. 1 Označenie vzoriek s obsahom Al a Mg (v hm%), priemerná hrúbka povlaku (μm)

Vzorka	Al	Mg	Hrúbka povlaku
ZMG1	0,9 – 1,1	0,9 – 1,1	11,60
ZMG2	1,4 – 1,6	1,4 – 1,6	10,01
ZMG3	1,9 – 2,1	1,9 – 2,1	10,61
GI	0,20	<0,05	11,28

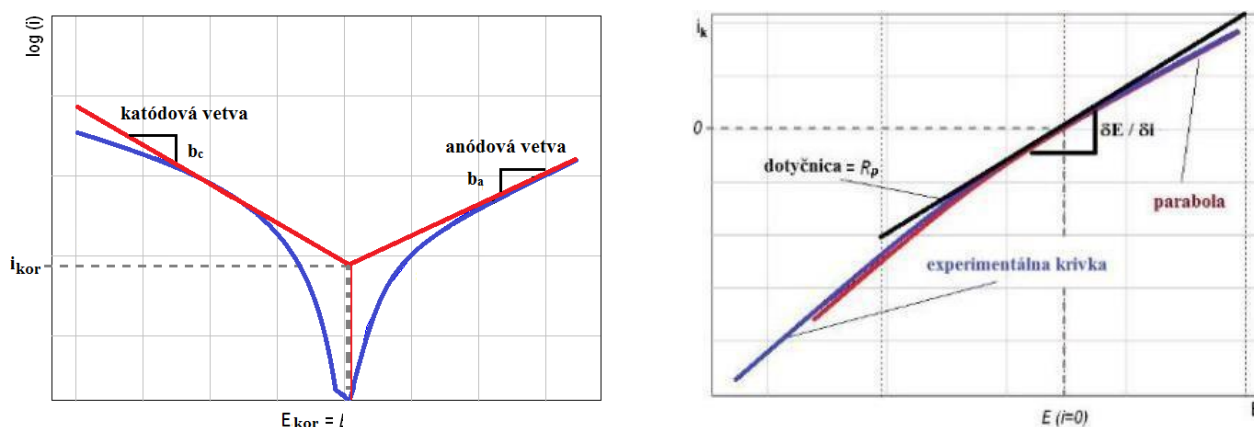
Metodika experimentov

Na stanovenie korózných charakteristík povlakovaných vzoriek boli použité laboratórne korózne skúšky, a to meranie voľného korózneho potenciálu E_{SCE} , rýchlosti korózie vzhľadom na meranú plochu j_{kor} a polarizačného odporu R_p podľa Tafela a Sterna vzoriek exponovaných v roztoku SARS (chemické zloženie roztoku je uvedené v Tab. 2), ktorý simuluje prostredie kyslých dažďov, a to po dobu 4 dni a 1, 2, 4, 8 a 12 týždňov. Merania boli realizované aj na začiatku expozície (v čase 0).

Tab. 2 Chemické zloženie roztoku SARS [8]

SARS	0,01 mmol.l ⁻¹ HNO ₃
	1 mmol.l ⁻¹ NaCl
	1 mmol.l ⁻¹ Na ₂ SO ₄

Voľný korózný potenciál E_{SCE} bol stanovovaný voči referenčnej kalomelovej elektróde pomocou voltmetra Agilent 34405 ½ Digit Multimeter počas celej doby expozície vzoriek v koróznom prostredí. Na stanovenie korózneho prúdového hustoty j_{kor} boli využité merania potenciodynamických polarizačných kriviek a ich vyhodnotenia podľa Tafela (Obr. 2) Vyhodnotením polarizačných kriviek Stern – Gearyho metódou bol stanovený polarizačný odpor R_p (Obr. 3) [9].



Obr. 3 Princíp Stern-Gearyho metódy [9]

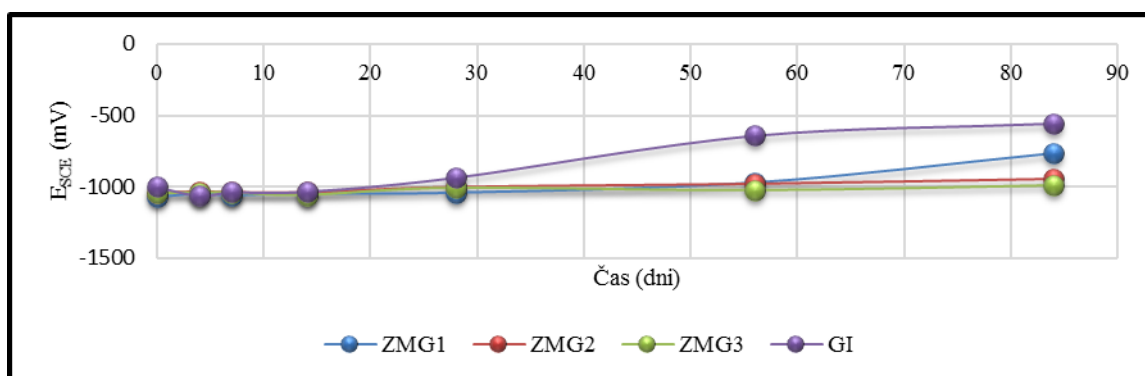
Na získanie polarizačných potenciodynamických kriviek bol použitý potenciostat Voltalab 21 PGP201, ktorý využíva trojelektrodové zapojenie: referenčnú kalomelovú elektródu (SCE), pomocnú platinovú elektródu (Pt) a ako pracovnú elektródu vybranú vzorku (oceľový plech so Zn povlakom). Vzorky boli polarizované v rozsahu -1500 mV až 1000 mV vs. SCE, pričom rýchlosť zmeny potenciálu bola 5mV.s⁻¹.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Meranie voľného korózneho potenciálu E_{SCE} v roztoku SARS

Na Obr. 4 je uvedená časová závislosť E_{SCE} pre vzorky so zinkovými povlakmi. Na začiatku expozície boli namerané hodnoty -1001 mV pre GI povlak (s najnižším obsahom legujúcich prvkov Al a Mg) príp. -1075 mV pre povlak ZMG1. Pre povlak s najvyšším obsahom legujúcich prvkov ZMG3 bola zistená počiatočná hodnota E_{SCE} -1045 mV. Prvá zmena v priebehu korózneho potenciálu bola zaznamenaná vo 4. týždni expozície v SARS, a to pre vzorku GI a predstavovala hodnotu $E_{SCE} = -934$ mV. Táto zmena súvisela s postupným rozpúšťaním zinkového povlaku na oceľovom substráte. Zmena potenciálu v priebehu 8. týždňa expozície na -642 mV znamenala začiatok vzniku červenej korózie, a teda rozpúšťanie oceľového základu. Rozpúšťanie zliatinového povlaku ZMG1 vedúce k strate jeho ochrannej funkcie sa prejavilo v zmene korózneho potenciálu na hodnotu -974 mV v 8. týždni merania a vznik prvej červenej hrdze (v podobe bodového napadnutia, ktoré je vyznačené červenými šípkami na Obr. 5) indikoval už aj rozpúšťanie samotného oceľového substrátu, čo sa prejavilo v nameranej hodnote potenciálu -769 mV v 12. týždni.

Povlaky ZMG2 a ZMG3 si zachovali ochrannú funkciu takmer počas celej doby korózneho skúšky; v prípade povlaku ZMG2 pokles potenciálu na hodnotu -980 mV, resp. -948 mV sa prejavil v 8. týždni, resp. v 12. týždni, čo však nevedlo k vzniku bodového napadnutia. Všetky namerané hodnoty E_{SCE} pre jednotlivé doby expozície sú číselne vyjadrené v Tab. 3.



Obr. 4 Grafická závislosť meraní voľného korózneho potenciálu ESCE v závislosti na čase expozície

Tab.3 Výsledky meraní voľného korózneho potenciálu ESCE

Prostredie	Vzorka	ESCE (mV)						
		0 dni	4 dni	1 týždeň	2 týždne	4 týždne	8 týždňov	12 týždňov
SARS	ZMG1	-1075	-1052	-1063	-1050	-1045	-974	-769
	ZMG2	-1040	-1031	-1036	-1036	-1002	-980	-948
	ZMG3	-1045	-1041	-1042	-1058	-1008	-1025	-991
	GI	-1001	-1062	-1038	-1032	-934	-642	-557

Stanovenie rýchlosti korózie j_{kor} podľa Tafela a polarizačného odporu R_p podľa Sterna

Namerané hodnoty okamžitej rýchlosti korózie j_{kor} podľa Tafela a hodnoty polarizačného odporu podľa Sterna sú uvedené v Tab. 4. Grafické zobrazenie merania vzoriek podľa Tafela v 12. týždni skúšky s dokumentáciou skorodovaného povrchu vzoriek je uvedené na Obr. 5.

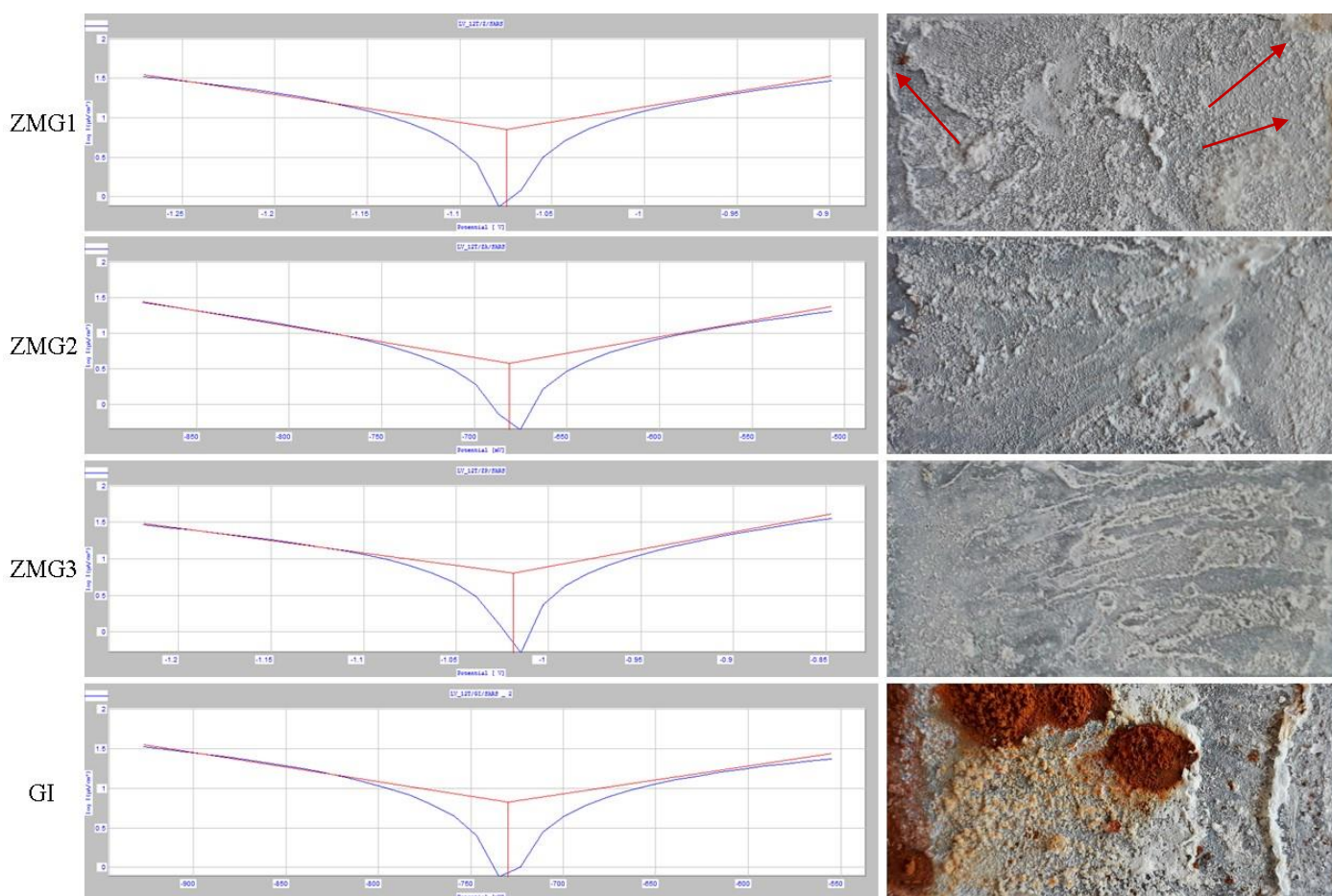
Tab. 4 Hodnoty rýchlosti korózie j_{kor} namerané podľa Tafela a hodnoty polarizačného odporu R_p podľa Sterna

Vzorka	v čase 0		4 dni		1 týždeň		2 týždne	
	j_{kor} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	R_p [$\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$]	j_{kor} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	R_p [$\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$]	j_{kor} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	R_p [$\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$]	j_{kor} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	R_p [$\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$]
ZMG1	3,645	17,15	5,483	6,52	11,881	3,14	6,637	5,70
ZMG2	1,288	55,10	14,842	2,72	15,093	2,76	11,123	3,53
ZMG3	2,122	24,52	9,662	4,43	11,532	3,41	10,733	4,00
GI	1,766	41,45	8,562	4,53	12,764	2,34	6,894	5,77
vzorka	4 týždne		8 týždňov		12 týždňov			
	j_{kor} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	R_p [$\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$]	j_{kor} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	R_p [$\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$]	j_{kor} [$\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	R_p [$\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$]		
ZMG1	13,850	2,78	6,262	6,62	7,104	6,14		
ZMG2	15,844	2,75	6,981	5,88	3,813	7,78		
ZMG3	12,801	3,25	8,093	4,8	6,395	6,1		
GI	23,250	1,75	9,751	4,26	6,690	6,68		

Celý proces expozície pozinkovaných vzoriek v prostredí SARS bol sprevádzaný rozpúšťaním zinkového povlaku a v prípade vzoriek GI a ZMG1 aj rozpúšťaním ocelového základu. Táto skutočnosť sa prejavila v náraste prúdovej hustoty (predstavuje rýchlosť korózie) na maximálnu hodnotu $23,250 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ vo 4. týždni merania. Tento proces bol sprevádzaný vznikom prvého bodového napadnutia povrchu ocele. Na uvedených povlakoch s rastúcou dobou expozície sa zároveň znižovala aj ochranná funkcia povlaku, čo sa prejavilo v poklese polarizačného odporu.

Na vzorke ZMG2 bola nameraná najnižšia rýchlosť korózie v počiatočnom stave (v čase 0) a predstavovala hodnotu $1,228 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$; zároveň bol na tejto vzorke nameraný najvyšší polarizačný odpor R_p , ktorý dosiahol hodnotu $55,10 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$. S postupujúcou dobou expozície narastala korózná rýchlosť a zároveň klesal polarizačný odpor. Pokles koróznej rýchlosti bol zaznamenaný v 8. týždni merania, čo mohlo predstavovať ustálenie ochranného účinku vzniknutých korózných produktov zinku na povrchu povlaku. Ako potvrdila aj makroskopická analýza na povrchu uvedenej vzorky sa nachádzali len sivobiele korózne produkty, bez znakov lokálneho napadnutia substrátu.

Priebeh korózneho procesu na vzorke ZMG3 (1,94% Al, 2,06% Mg) bol podobný ako v prípade vzorky ZMG2 (1,46% Al, 1,44% Mg). S postupujúcou dobou koróznej skúšky narastala aj rýchlosť korózie, sprevádzaná poklesom polarizačného odporu. Aj v tomto prípade v 8. týždni expozície poklesla korózná rýchlosť na $8,093 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ a narástol polarizačný odpor na hodnotu $4,8 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$. Možno teda predpokladať, že aj v tomto prípade sa zvýšil ochranný účinok vzniknutých korózných produktov na povrchu povlaku, ktorý trval až do konca koróznej skúšky. Na povrchu uvedenej vzorky sa nachádzali sivobiele korózne produkty na báze zinku. Neprejavili sa žiadne znaky korózneho napadnutia ocelového základu.



Obr. 5 Meranie pozinkovaných vzoriek podľa Tafela a dokumentácia povrchu korodovaných vzoriek po 12 týždňovej expozícii v roztoku SARS

ZÁVER

Na základe stanovenia voľného korózneho potenciálu pozinkovaných vzoriek bolo možné stanoviť ochranný účinok povlaku počas jeho expozície v roztoku SARS. Z nameraných hodnôt E_{SCE} a makroskopickej analýzy povrchu vzoriek je možné uviesť, že korózneho potenciál sa v závislosti od času menil pre jednotlivé povlaky rôzne. Najvyššiu ochrannú funkciu mal povlak ZMG2 a ZMG3, pri ktorých počas celej doby koróznej skúšky boli namerané ustálené hodnoty potenciálu. Najmenej ochranný charakter povlaku bol zistený pri vzorke GI, kedy už vo 4. týždni koróznej skúšky poklesol korózneho potenciál na hodnoty, ktoré naznačili lokálne korózne napadnutie oceľového substrátu.

Proces tvorby ochrannej pasívnej vrstvy je sprevádzaný anódovým rozpúšťaním zinkového povlaku. Počas celej doby expozície v SARS sa menila korózna rýchlosť, ktorá charakterizovala rozpúšťanie zinkového povlaku. V prípade vzoriek ZMG2 a ZMG3 bol zachovaný ochranný účinok povlakov vďaka prítomnosti koróznych produktov na báze zinku po celú dobu koróznych skúšok. Táto skutočnosť sa neprejavila pri povlaku GI a ani pri povlaku ZMG1, kedy rozpúšťanie povlaku vytvorilo podmienky pre vznik korózneho napadnutia aj samotného oceľového základu. Výsledkom bola tvorba červenej hrdze na povrchu týchto vzoriek.

Vysoká korózna odolnosť zinkových povlakov súvisí s fázovým zložením a morfológiou produktov korózie na ich povrchu. Na základe fázovej analýzy koróznych produktov testovaných vzoriek bude možné potvrdiť prítomnosť zložiek, ktoré priaznivo vplyvajú na zvýšenie korózneho odolnosti zinkových zliatinových povlakov.

LITERATÚRA

- [1] Hosking N. C. Next generation corrosion protection for the automotive industry. PhD thesis, 2008, University of Nottingham
- [2] Hao X. and Zhang Q. Corrosion Behavior of ZnAlMg Coating of Dual Phase Steel Sheet. *Advanced Materials Research*, Vol. 881-883, p. 1275-1279
- [3] Schuerz S. et al. Corrosion behaviour of Zn–Al–Mg coated steel sheet in sodium chloride-containing environment. *Corrosion Science*, 2009, Vol. 51, p. 2355–2365
- [4] Volovitch P. et al. Understanding corrosion via corrosion product characterization: II. Role of alloying elements in improving the corrosion resistance of Zn–Al–Mg coatings on steel. *Corrosion Science*. 2011, Vol.53, p. 2437–2445
- [5] Prošek T. et al. Composition of corrosion products formed on Zn–Mg, Zn–Al and Zn–Al–Mg coatings in model atmospheric conditions. *Corrosion Science*, 2014, Vol. 86, p. 231–238
- [6] Prošek T. et al. Effect of the microstructure of Zn–Al and Zn–Al–Mg model alloys on corrosion stability. *Corrosion Science*, 2016, Vol. 110, p. 71-81
- [7] Elvins J. and Spittle J.A. Microstructural changes in zinc aluminium alloy galvanising as a function of processing parameters and their influence on corrosion. *Corros. Sci.*, 2005, Vol. 47, p.2740–2759
- [8] Halama M. et al. Korózneho monitoring aktívneho/pasívneho stavu Zn povlakov. *Koroze a ochrana materiálu*, 2012, Vol. 6 s. 43-46
- [9] Cervová J. Korózne procesy v oceľových úložných zariadeniach. Dizertačná práca, 2017, Technická univerzita v Košiciach

ŠTÚDIUM KINETIKY RASTU BAKTERIÁLNEJ KULTÚRY (*ACIDITHIOBACILLUS FERRIVORANS* SS3) A OXIDÁCIE ŽELEZA (Fe^{2+}) V MINERÁLNO MÉDIU

ZUZANA BÁRTOVÁ, DANIEL KUPKA

Ústav geotechniky, Slovenská akadémia vied, Košice

ABSTRAKT

Súčasnú poznatky o procesoch prebiehajúcich v oblastiach s veľmi nízkymi hodnotami pH (menej ako 3), ktoré sú často zaťažené vysokou koncentráciou kovov a síranov, sú aj v súčasnosti stále ešte limitované. V týchto extrémnych podmienkach sa nachádzajú mikroorganizmy, ktoré získavajú energiu aeróbne oxidáciou vodíka, anorganických zlúčenín síry a dvojmocného železa (Fe^{2+}) [1] alebo anaeróbne oxidáciou síry alebo mravčanu spojenou s redukciami trojmocného železa (Fe^{3+}) [2].

V našom experimente sme sa pokúsili zhodnotiť podmienky kultivácie chemolitoautotrofných baktérií, pričom sme laboratórne merali rýchlosť spotreby O_2 , CO_2 a následne sme z nameraných parametrov určovali hodnoty Fe^{2+} (rýchlosť oxidácie železa). Ďalej sme sledovali meniace sa hodnoty redox potenciálu a pH počas bakteriálnej oxidácie železa pri konštantnej teplote 25°C v živnom médiu s presne definovaným zložením. Vnesením výsledkov meraní do grafického zobrazenia v priebehu času sme získali rastové krivky pre jednotlivé kultivácie.

Železo oxidujúce baktérie patria medzi prvé skupiny mikroorganizmov, ktoré boli identifikované ako jednotky vykonávajúce základné geologické procesy na zemi. Kvôli ťažkostiam pri ich kultivácii a mnohým nejasnostiam v otázkach týkajúcich sa ich metabolizmu, ich štúdium zaostáva za inými dôležitými litotrofnými, železo oxidujúcimi baktériami. V súčasnosti však dochádza k nárastu našich vedomostí ohľadom tejto skupiny chemolitoautotrofných acidofilných baktérií (pH nižšie ako 3) [3].

Na základne laboratórnych experimentov, ktoré umožňujú skúmať bakteriálne spoločenstvá nachádzajúce sa v podmienkach spojených s bývalou banskou činnosťou sa predpokladá, že viac ako čisté kultúry sú pri biolúhovaní a bioťažbe účinnejšie zmesné kultúry. Sú efektívnejšie pri oxidácii železnateho alebo sírneho substrátu a tiež sa lepšie dokážu adaptovať na meniace sa nároky pri cieľoch spojených s biolúhovaním a bioťažbou v budúcnosti [4].

ÚVOD

Už v polovici 90-tych rokov minulého storočia značne stúpol záujem o problematiku získavania kovov procesom biolúhovania sulfidických minerálov pomocou mikroorganizmov. Jednak túto metódu využívajú veľké korporácie na získavanie vzácnych kovov [5], no s touto témou tiež úzko súvisí problematika environmentálnych záťaží a to konkrétne kyslých banských a horninových výtokov (AMD/ARD) [6].

Biolúhovanie a bioťažba sú zaužívané technológie na získavanie kovov z polymetalických a chudobných rúd. Vzhľadom na to, že zásoby svetových ložísk sa znižujú a dopyt rastie je tu predpoklad, že v blízkej budúcnosti sa pozornosť bude obracať práve na zdroje v podobe banských odpadov, ktoré obsahujú často vyššie koncentrácie kovov ako súčasné nerastné zdroje [7].

Pre bližšie pochopenie týchto procesov je esenciálne objasnenie biochemických dejov prebiehajúcich pri oxidácii železnateho a sírneho substrátu [5]. Lúhovanie sulfidických minerálov acidofilnými baktériami zahŕňa množstvo oxidačných reakcií, pri ktorých sa síra v jej najviac redukovanom oxidačnom stave (-2) oxiduje v konečnom dôsledku do svojho najviac oxidovaného stavu (+6) a železo sa oxiduje z (+2) na (+3) [8].

Kyslé banské výtoky vznikajú v dôsledku kontaktu sulfidických minerálov (hlavne pyritu) s kyslíkom, vodou a baktériami. V procese oxidácie sa uplatňujú chemické a biologicko-chemické procesy [9].

Na ložiskách sulfidických rúd „*in situ*“ je biologicko-chemická oxidácia katalyzovaná vplyvom chemolitoautotrofných acidofilných baktérií, ako sú napr. *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus ferrivorans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* [10].

Procesom oxidačného lúhovania pyritu alebo iných sulfidov vzrastá v banských vodách najmä koncentrácia Fe a prvkov ako sú: Mn, Ni, Zn, Al, Cu, Co, As, U, Pb... Ďalším dôsledkom oxidácie sulfidov je zvyšovanie koncentrácií síranov, čo sa prejavuje zvyšujúcou sa mineralizáciou vôd a poklesom hodnôt pH [11].

Železo a síra sú bežnými prvkami a už na počiatku vývoja života na zemi, kedy tu bola prítomná redukujúca atmosféra, sa vo veľkých množstvách dostali do prostredia vo forme pyritu. Význam pyritu pri evolúcii života je zaujímavou teóriou a poskytuje nám významný modelový systém. Hovorí o tom, že primitívne baktérie si vyvinuli adaptácie na získavanie energie zo sulfidických minerálov, hlavne pyritu [12].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

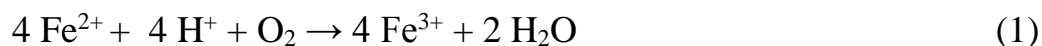
Bakteriálne bunky sa budú po inokulácii do tekutého živného média rozmnožovať a bakteriálna kultúra bude rásť. Toto médium musí obsahovať všetky potrebné živiny na to, aby mohol narastať počet buniek (množstvo biomasy). Hodnoty koncentrácie buniek alebo biomasy vynesene v závislosti na čase kultivácie následne vytvoria takzvanú rastovú krivku. Je potrebné zaistiť, aby bol celý systém vo svojom objeme homogénny a potom uvidíme, že rastové krivky pre rôzne druhy baktérií majú určité spoločné črty, vykazujú určité zákonitosti a pravidelnosť, ktoré môžeme vyjadriť matematickou formuláciou.

V uzavretom systéme sa jednotlivé parametre neustále v čase menia. Napríklad stúpa počet buniek a tiež produktov metabolizmu a naopak klesá koncentrácia živín.

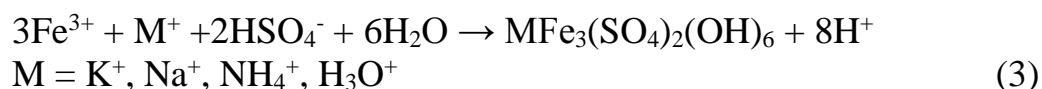
MATERIÁL A METÓDY

Parametre kultivácie sú nesmierne dôležité pre správne hodnotenie rastu bakteriálnej kultúry. Dôležité je mať presne definované živné médium a tiež vonkajšie podmienky, aby sa jednotlivé pokusy mohli replikovať. V našom prípade sme pracovali s čistou bakteriálnou kultúrou *Acidithiobacillus ferrivorans* SS3 pri konštantnej teplote 25°C a hodnote pH 2,5. Médium bolo miešané pri otáčkach 180 rpm. Sledovali sme rýchlosť spotreby O₂, CO₂ a hodnoty redox potenciálu a pH v presne definovanom živnom roztoku. Jedná sa o tekuté minerálne médium vhodné pre vznik tuhých fáz, ako sú oxohydroxysulfát schwertmannit alebo jarozity (tab.1). V tomto prípade práve zloženie živného média určuje vznik určitého druhu minerálu.

Do 495ml média sme vniesli 5ml inokula kultúry *Acidithiobacillus ferrivorans* SS3, vyrastenej v podobných podmienkach pri 25°C. Proces oxidácie Fe²⁺ (1) a hydrolýzy Fe³⁺ je viditeľný v nasledujúcich rovniciach:



Samotná oxidácia Fe²⁺ v prvej fáze kultivácie odoberá z reakcie H⁺, čo vedie k zvyšovaniu hodnoty pH. Hydrolýza trojmocného železa je reakcia, ktorá aciditu produkuje a vedie k vzniku sekundárnych minerálov, oxohydroxysulfátov železa ako sú schwertmannit (2) a jarozit (3) podľa reakcií:

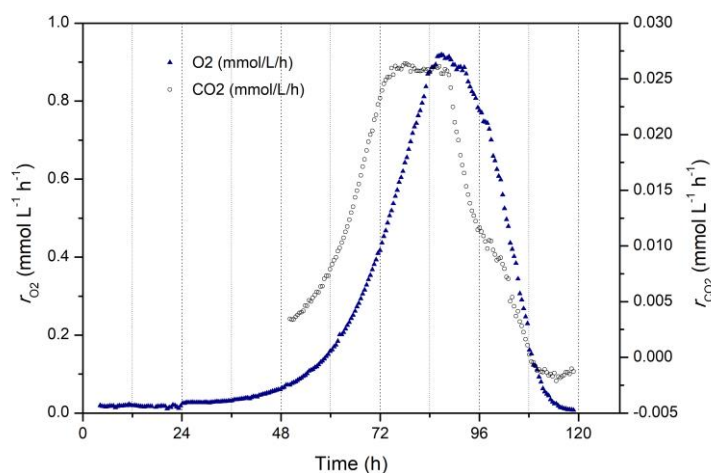


Tab. 1 Chemické zloženie živných roztokov za účelom syntézy určitého typu minerálu. Médium pre syntézu amóniového jarozitu je obsahuje vysokú koncentráciu amónia (NH_4^+)

Syntetizovaná fáza-minerál	Zloženie	Koncentrácia (g L^{-1})	Koncentrácia (mM)
schwertmannit	H_2SO_4 (5M)	0.81	4.05
	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.39	1.6
	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	0.70	6.1
	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	33.36	120
jarozit	H_2SO_4 (5M)	0.81	4.05
	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.39	1.6
	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	0.70	6.1
	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	33.36	120
	K_2SO_4	2.18	12.5 (25 mM K^+)
amóniový jarozit	H_2SO_4 (5M)	0.81	4.05
	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.39	1.6
	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	0.70	6.1
	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	33.36	120
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	10.90	82.5 (171.1 mM NH_4^+)

VÝSLEDKY A DISKUSIA

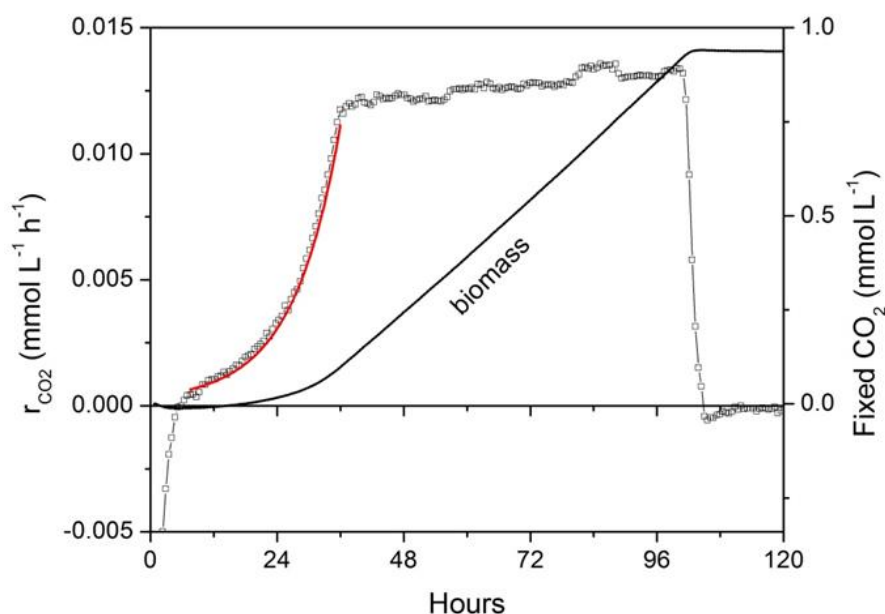
Naším cieľom bolo študovať kinetiku jednotlivých kultivácií a vznik tuhých fáz. Určovali sme špecifickú rýchlosť spotreby O_2 a CO_2 pomocou on-line analýzy plynov a následne aj špecifickú rýchlosť pre oxidáciu železnatého substrátu a teda vzniku jednotlivých minerálov. Keďže pre obligátne autotrofy (*A. ferrivorans*) je jediným zdrojom uhlíka okolité CO_2 , môžeme na základe tejto spotreby určiť prírastok biomasy a teda špecifickú rastovú rýchlosť v ktoromkoľvek čase inkubácie $-r_{\text{CO}_2} = r_X$.



Obr 1 Rýchlosť spotreby O_2 a CO_2

Počet baktérií (biomasa - C_x) v rastúcej kultúre je exponenciálna funkcia času. Exponenciálny rast bakteriálnej kultúry je proporcionálny exponenciálnemu nárastu rýchlosti spotreby CO_2 a O_2 . Špecifická rýchlosť rastu μ (4) sa vypočíta zo sklonu lineárnej časti grafu, ktorá vznikla zlogaritmovaním rastovej rýchlosti dC_x/dt v exponenciálnej fáze v súvislosti s príslušným časovým údajom podľa nasledujúcej rovnice:

$$\mu = \frac{1}{C_x} \frac{dC_x}{dt} = \frac{d \ln C_x}{dt} \quad (4)$$



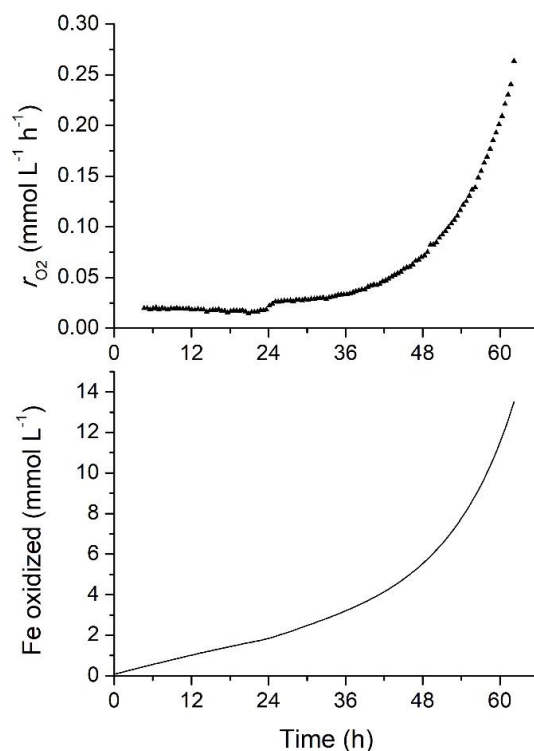
Obr 2 Počet baktérii v rastúcej kultúre ako exponenciálna funkcia času

Špecifické rýchlosti pre kultivácie v jednotlivých minerálnych médiách sú v tabuľke 2.

Tab 2 Špecifické rýchlosti pre kultivácie v jednotlivých minerálnych médiách

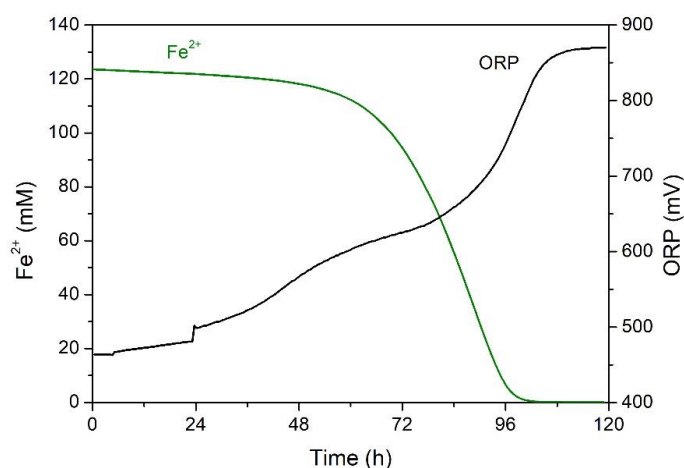
Minerálne médium	Špecifická rastová rýchlosť μ (h^{-1})	Doba vzniku (h)
schwertmannit	0.095 ± 0.001	7.29 ± 0.06
jarozit	0.110 ± 0.001	6.29 ± 0.08
amóniový jarozit	0.085 ± 0.001	8.14 ± 0.09

Kyslík, ako konečný akceptor elektrónov, sme sledovali počas kultivácie, pričom sme jeho namerané hodnoty využívali na výpočet hodnoty Fe^{2+} . Podľa stechiometrickej rovnice popisujúcej rast na Fe^{2+} ako zdroji energie, je tento pomer vyjadrený v rovnici (1) kde na 1mol O_2 pripadajú 4 moly Fe^{2+} .



Obr 3 Rýchlosť spotreby kyslíka vs. rýchlosť oxidácie Fe^{2+}

Inokulum sme pridali po 24 hodinách kultivácie. Za ten čas prebiehala v médiu iba chemická oxidácia železa a po vnesení inokula môžeme pozorovať náhly nárast oxidačno-redukčného potenciálu (ORP). To je zapríčinené rýchlo sa meniacim pomerom Fe^{3+}/Fe^{2+} .



Obr 4 Nárast oxidačno-redukčného potenciálu vs. klesajúca koncentrácia Fe^{2+}

ZÁVER

Pri našich experimentoch sa nám podarilo získať hodnoty špecifickej rastovej rýchlosti pre rôzne typy kultivačného média pri určených podmienkach za prítomnosti *A. ferrivorans*. Počas kultivácie sa nám prejavovala limitácia prestupu CO_2 do média, čiže sme nedosahovali najvyššie možné rastové hodnoty. Toto limitovanie sa nám prejavuje častejšie ako limitácia O_2 , keďže využívame atmosferický vzduch, v ktorom je koncentrácia CO_2 (0,0415%) značne nižšia oproti O_2 (20,947%).

Podarilo sa nám tiež docieľiť vznik sekundárnych minerálov v závislosti od zloženia živného média a tým simulovať procesy odohrávajúce sa v podmienkach s nízkym pH, ako sú už spomínané kyslé banské a horninové výtok (AMD/ARD). Tieto procesy boli urýchlené pôsobením chemolitoautotrofných acidofilných baktérií *A. ferrivorans*, ktoré využívali Fe^{2+} ako zdroj energie v procese oxidácie. Oxidovaná forma Fe^{3+} následne precipitovala vo forme sekundárnych minerálov oxohydrofysulfátov. Najbežnejším minerálom v prostredí kyslých banských vôd je schwertmannit, jednotlivé výsledky sú teda merané práve v minerálnom médiu vhodnom pre vznik schwertmannitov.

POĎAKOVANIE

Tento článok vznikol vďaka finančnej podpore projektu VEGA 2/0142/19

LITERATÚRA

- [1] Dopson M. and Johnson D.B. Biodiversity, metabolism and applications of acidophilic sulfur-metabolizing microorganisms. *Environ Microbiol*, 2012, 14(10), p. 2620-31
- [2] Hedrich S. and Johnson D.B. Aerobic and anaerobic oxidation of hydrogen by acidophilic bacteria. *FEMS Microbiol Lett*, 2013, 349(1), p. 40-5
- [3] Emerson D. et al. Iron-oxidizing bacteria: an environmental and genomic perspective. *Annu Rev Microbiol*, 2010, 64, p. 561-83
- [4] Johnson D.B. Biodiversity and interactions of acidophiles: Key to understanding and optimizing microbial processing of ores and concentrates. *Transactions of Nonferrous Metals Society of Chi-na*, 2008, 18(6), p. 1367-1373
- [5] Rohwerder T. and Sand W. Mechanisms and biochemical fundamentals of bacterial metal sulfide oxidation, *Microbial Processing of Metal Sulfides*. E.R. Donati and W. Sand, Editors. 2007, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 35-58
- [6] Yardley B. *Geochemical Reaction Modeling: Concepts and Applications*. Craig M. Bethke. Oxford University Press, New York, 1996, p. 414
- [7] Johnson D.B. Biomining—biotechnologies for extracting and recovering metals from ores and waste materials. *Current Opinion in Biotechnology*, 2014, 30, 24-31
- [8] Johnson D.B., Ghauri M.A., and McGinness S. Biogeochemical cycling of iron and sulphur in leaching environments. *FEMS Microbiology Reviews*, 1993, 11(1), p. 63-70
- [9] Pitter, P., *Hydrochemie*. 3., přeprac. vyd. Vydavatelství VŠCHT. 1999, Praha.
- [10] Kušnierová M. and Fečko P. *Minerálne biotechnológie I. v ťažbe a úprave sulfidických ložísk: I.* 2001: Vysoká škola báňská - Technická univerzita
- [11] Bethke C.M. *Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling*. 2 ed. 2007, Cambridge: Cambridge University Press
- [12] Wachtershauser G., Origin of life. *Life as we don't know it*. *Science*. 2000, 289(5483), p. 1307-8

ZNEČISTENIE PODZEMNÝCH VÔD POD SKLÁDKOU CHZJD BRATISLAVA-VRAKUŇA A MOŽNOSTI ICH SANÁCIE

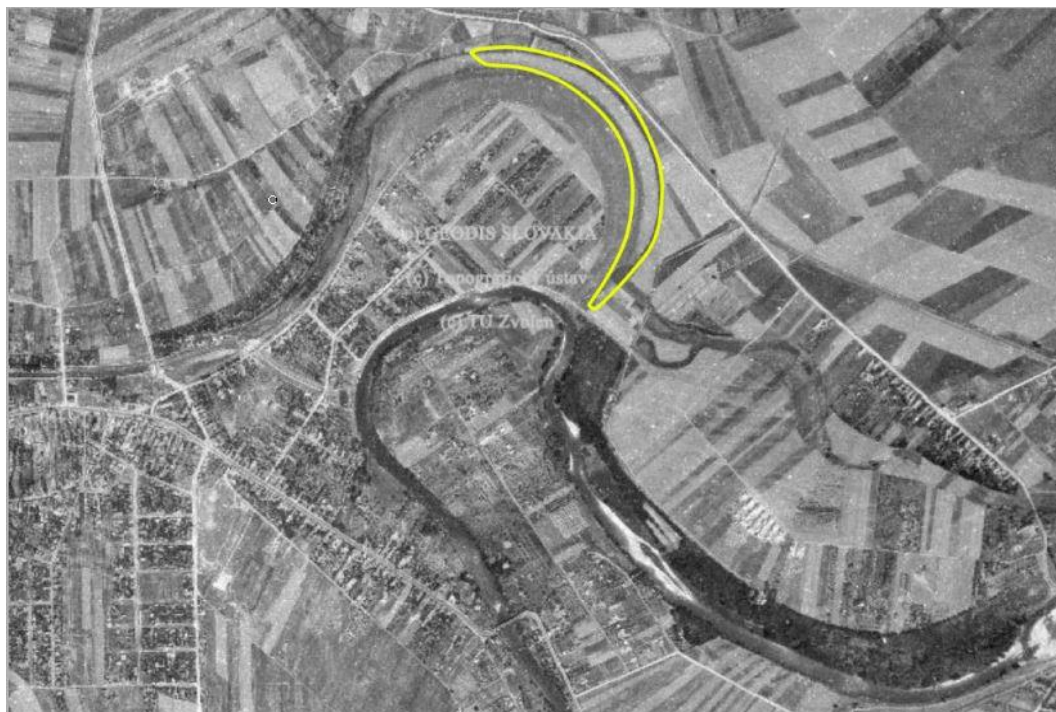
GERGÖ BODNÁR, DANIEL KUPKA
Ústav geotechniky SAV, Košice

ABSTRAKT

Cieľom príspevku je popis environmentálnej záťaže na území mestskej časti Vrakúňa – Bratislava a návrh procesu čistenia podzemných vôd. Environmentálna záťaž spôsobená ukladaním chemického odpadu v 60. – 80. rokoch 20.storočia do koryta Mlynského ramena predstavuje veľké environmentálne a zdravotné riziko európskeho meradla.

ÚVOD

Skládka CHZJD vo Vrakuni sa nachádza na rozhraní bratislavských mestských častí Ružinov a Vrakúňa, na ploche asi 4,65 ha. Územie má polmesiacový tvar s plochou orientovaný SV – JZ smerom. Od roku 1873 bola vypúšťaná odpadová voda z chemickej výroby "Dynamitky" cez otvorený kanál (Smradľavka) do Malého Dunaja vo Vrakuni až do roku 1966. Počas skládkovania v období rokov 1966 – 1980 tu bolo uložených viac ako 90 000 m³ odpadu z bývalých Chemických závodov Juraja Dimitrova bez vybudovania nepriepustných tesniacich prvkov. Hrúbka odpadov sa pohybovala od 1,5 m do 2,5 m. Po roku 1980 sa začala rekultivácia skládky spočívajúca v prekrytí odpadu zeminou z výkopových prác pri výstavbe vtedajšieho Domu odborov. Celková mocnosť pokryvných materiálov dosahuje 2 až 3 m. Na zeminu bolo navezených postupne 22000 m³ ornice z vodného diela Gabčíkovo. Po sprevádzkovaní vodného diela Gabčíkovo v roku 1992 začala hladina podzemnej vody stúpať, čo spôsobilo, že v roku 1996 dosiahla nielen zónu kontaminovaných hornín, ale aj samotný chemický odpad. Celkový objem skládkového materiálu je 120 950 m³ [1]



Obr. 1. Historická ortofotografia z roku 1950 s vyznačenou časťou Mlynského ramena, kde bol ukladaný chemický odpad v období 1966-1979

Zdroj: <http://mapy.tuzvo.sk/HOFM/>

Oblasť Žitného ostrova predstavuje významnú prirodzenú akumuláciu podzemných vôd, ktorá bola v roku 1978 vyhlásená za chránenú vodohospodárku oblasť (CHVO) – Nariadením vlády SSR č. 46/1978 Zb. Bez účinnej sanácie a izolácie telesa skládky môže únik toxických látok znegativovať túto najväčšiu zásobáreň pitnej vody v strednej Európe.

CHARAKTER ZNEČISTENIA A PLÁNOVANÉ OCHRANNÉ PRVKY NA SANÁCIU ÚZEMIA

Kvalita podzemnej vody v tejto oblasti je dlhodobo sledovaná pomocou pomerne veľkej siete pozorovacích objektov SHMÚ, ktorá je na území Bratislavy. Prvý podrobný prieskum v oblasti skládky vo Vrakuni bol realizovaný v rokoch 2014 a 2015 združením DEKONTA Slovensko, spol. s r. o. Na základe výsledkov prieskumu a modelovania šírenia kontaminácie, bolo preukázané, že niektoré znečisťujúce látky ohrozujú kvalitu podzemnej vody v oblasti Vrakune, Ružinova a Podunajských Biskupíc a prenikajú ďalej do Žitného ostrova.

Projekt spolupráce BSK-SAV-UK

Bratislavský samosprávny kraj, Slovenská akadémia vied a Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského v Bratislave sa v nadväznosti na Rámcovú zmluvu o spolupráci medzi BSK a SAV rozhodli spoločne prispieť k zlepšeniu stavu územia pomocou hľadania vhodných dekontaminačných metód pre dotknuté územie, ktoré sa vyznačuje mimoriadne rôznorodým charakterom znečistenia.

Pri odoberaní vzoriek podzemných vôd určených na porovnanie obsahu kontaminantov s analýzami iných laboratórií sme sa riadili postupom používaným vo firme DEKONTA Slovensko, spol. s r. o. a v Štátnom geologickom ústave Dionýza Štúra. Z porovnania nami nameraných hodnôt obsahu kontaminantov v podzemných vodách s dátami uvedenými v Záverečnej správe spoločnosti DEKONTA z roku 2015, možno konštatovať, že hodnoty sú takmer zhodné.

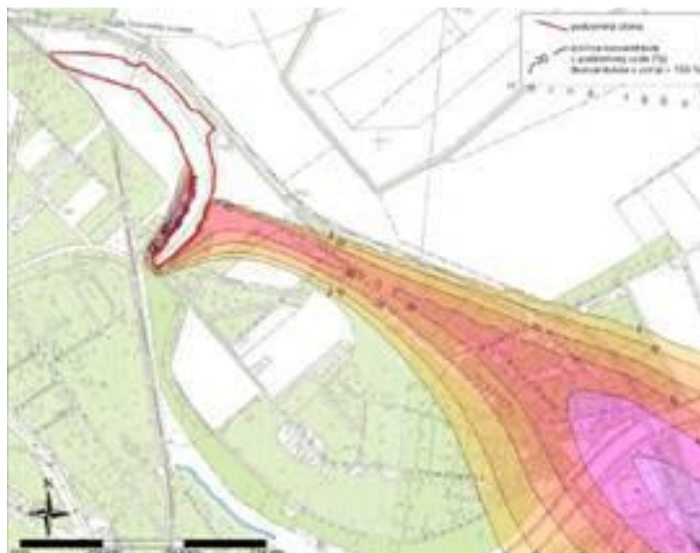
Vo vzorkách sa však okrem látok sledovaných podľa normy nachádza aj veľké množstvo ďalších látok, ktoré neboli zahrnuté a hodnotené v doteraz publikovaných správach a môžu mať významný vplyv na zdravie človeka. Pri komplexnej identifikácii neznámych chemických látok, nachádzajúcich sa v podzemnej vode pod skládkou, sme použili kombináciu rôznych separačných a identifikačných metód. Tieto metódy nie sú akreditované, preto ich vykonávajú najmä výskumné pracoviská, čo predstavuje veľkú pridanú hodnotu v prípade riešenia takto komplikovaných environmentálnych záťaží. Vo vzorkách podzemných vôd zo skládky bola zistená prítomnosť 965 chemických látok. Z tohto počtu sme doposiaľ identifikovali 282 látok, čo predstavuje približne 3-násobok doteraz analyzovaných látok v podzemných vodách zo skládky Vrakuna.

Nami identifikované látky tvoria asi 90 % celkovej hmoty chemických organických látok, prítomných v podzemných vodách pod skládkou CHZJD.[2]

Identifikované znečisťujúce chemické látky:

- chlórované pesticídy (hexachlórbenzén - HCB, izoméry hexachlórcyklohexánu - HCH),
- chlórované benzény (chlórbenzén, 1,2-dichlórbenzén, 1,3-dichlórbenzén, 1,4-dichlórbenzén, 1,2,4-trichlórbenzén),
- chlórované alifatické uhľovodíky (trichlórétén - TCE, tetrachlórétén - PCE),
- aromatické uhľovodíky (benzén, etylbenzén, xylény, toluén - BTEX),
- polychlórované bifenyly (PCB),
- herbicídy (ametrín, atrazín, atrazín-2-hydroxy, chloridazon, chloridazon-desfenyl, prometrín, propazín, simazín a ďalšie),
- ropné látky (skupinový ukazovateľ analyzovaný ako nepolárne extrahovateľné látky - NEL a uhľovodíkový index C10-C40),
- arzén (As),
- fenoly,
- polycyklické aromatické uhľovodíky (PAU).

V dôsledku rýchleho prúdenia podzemnej vody a mobilizácie kontaminantov znečistenie presahuje územie skládky. Prekročené limity jednotlivých kontaminantov boli pozorované aj vo veľkej vzdialenosti od lokality skládky. [3]



Obr. 2 Modelové rozšírenie znečistenia v podzemnej vode 2 roky po vybudovaní steny bez sanácie
Zdroj: T. Kovács in A. Polenková a kol., 2016

Na sanáciu environmentálnej záťaže je plánovaná výstavba podzemnej tesniacej steny a povrchovej tesniacej vrstvy na území bývalej skládky CHZJD. Podzemná tesniaca stena je navrhnutá tak aby, zamedzila úniku znečistenej podzemnej vody mimo územia skládky. Okolo telesa skládky sa plánuje vybudovanie podzemnej tesniacej steny (PTS), s dĺžkou 2 080 m a predpokladanou hĺbkou do 22,0 – 23,0 m. PTS má byť zapustená 2 – 3 m do nepriepustného podložia, čím sa má zamedziť, kontaktu s podzemnou vodou a úniku znečistenej podzemnej vody z telesa skládky. Aby nedochádzalo k dotácii podzemnej vody zo zrážok, je potrebné povrch skládky prekryť tesniacou vrstvou. Dosiahne sa tak izolácia skládky ako zdroja znečistenia podzemnej vody. Pre celkovú sanáciu územia je potrebné vybudovania prevádzky systému čistenia podzemnej vody. Účelom je postupné vyčistenie podzemnej vody na úroveň, ktorá už nebude riziková pre daný spôsob využívania územia. Podzemná voda sa bude čerpať z vnútra skládky ale aj z priestoru za PTS v smere prúdenia podzemnej vody od skládky. Čerpaním sa lokálne zmení smer prúdenia podzemnej vody (vytvorí sa hydraulická bariéra), takže sa znečistená podzemná voda už nebude ďalej šíriť. Súčasťou tohto systému bude čistiareň kontaminovanej vody, ktoré bude pozostávať z filtračných systémov, čistiacich systémov na princípe fyzikálno-chemických procesov a biologických procesov. Technológia čistenia kontaminovaných vôd musí byť zostavená tak, aby podzemná voda po vyčistení spĺňala cieľové limity sanácie. [4]

Pri návrhu ďalších krokov pre vývoj metód dekontaminácie podzemných vôd pod skládkou a v jej okolí sme vychádzali z vlastných poznatkov a „know-how“ získaných v rámci riešenia výskumných projektov na pôde SAV, ako aj z najnovších postupov uvedených vo svetovej literatúre. Zamerali sme sa najmä na metódy eliminácie organických kontaminantov z podzemných vôd pomocou sorpcie na selektívnych adsorbentoch a metódy rozkladu znečisťujúcich látok pomocou pokročilých oxidačných procesov a bio-degradácie. V rámci nášho výskumu boli študované procesy úpravy reálnych vzoriek kontaminovaných podzemných vôd z telesa skládky.

ZÁVER

Chemické zloženie kontaminácie je pestré a možno ju zaradiť do niekoľkých hlavných skupín ako chlórované uhľovodíky, fenolické látky, gumárenské chemikálie založené najmä na báze benzotiazolu a pesti-cídy. Väčšina z identifikovaných látok nie je zahrnutá v žiadnej norme, ich výskyt sa teda nesledoval a preto ani nie sú uvádzané v doteraz publikovaných správach. Obsah týchto látok je pritom približne 10-krát vyšší ako obsah sledovaných látok podľa platných noriem. Biologický účinok identifikovaných chemických látok na zdravie človeka pritom nie je dostatočne preskúmaný, pričom nie je známy ani ich synergický efekt ani schopnosť akumulácie týchto látok v organizme.

Sanácia skládky vo Vrakuni má byť realizovaná izoláciou znečistenia formou nepriepustnej steny a vybudovaním systému na efektívne čistenie kontaminovanej podzemnej vody na požadované environmentálne a zdravotné hodnoty. Kontaminanty zastúpené na lokalite majú vysokú toxicitu a sú problematické z pohľadu možností čistenia. Preto je potrebné realizovať súbor laboratórnych a pilotných testov, ktorých účelom by bolo objektivizovať prevádzkovú účinnosť a finančné náklady na rôzne druhy technológií.

POĎAKOVANIE

Práca bola podporená projektom „Spoločný projekt BSK, SAV a PriF UK na výskum možnosti dekontaminácie environmentálnej záťaže Bratislava – Vrakuňa - Vrakunská cesta, skládka CHZJD“, projektom spolufinancovaným zo zdrojov EÚ ITMS 26220120064 a projektom VEGA 2/0142/19.

LITERATÚRA

- [1] Informácie o skládke chemického odpadu vo Vrakuni. 2017
- [2] R. Kubinec, J.B., P. Galbavá, Ž., Szabóová, D. Kupka, Z. Bártová, E. Mačingová., I. Slaninka, A. Machlica, V. Kekláč, Nové metódy identifikácie organických polutantov vo vodách. Zborník vedeckých prednášok z konferencie Geochémia 2017, 2017: p. 88 – 89
- [3] Dekonta, Prieskum environmentalné záťaže - záverečná práca. 2015
- [4] Schwarz, J., Sanácia environmentálnej záťaže - výstavba podzemnej tesniacej steny a povrchovej tesniacej vrstvy - Bratislava – Vrakuňa – skládka CHZJD. 2018

INVESTIGATION OF PHONON SUPPRESSION BY NANOSTRUCTURING AND DOPING IN THERMOELECTRIC HALF-HEUSLER MATERIALS

MILOŠ FEJERČÁK^{1,2}, KAREL SAKSL^{1,2}

¹*Institute of Materials Research, Slovak academy of sciences, Košice*

²*Pavol Jozef Šafárik University, Košice*

ABSTRACT

We live in the age when humanity finds itself on the edge of energy crisis, fossil fuels are consumed and our energy consumption rises every year. One solution would be to obtain energy from renewable sources and to minimize the losses of energy produced, e.g. reuse the waste heat. Thermoelectric materials can convert heat directly and reversibly into electricity and allow therefore to use waste thermal energy more efficiently. Their benefits include the absence of moving parts, quiet operation, reliability, durability, and the fact that they do not produce any polluting emissions, so we can use them in a wide range of applications and they are also attractive from an environmental point of view. Half-Heusler alloys belong to one of the most promising thermoelectric materials composed of relatively non-toxic and abundant elements, with highest $ZT = 1.5$ at 700 K for $Zr_{0,25}Hf_{0,25}Ti_{0,5}Ni_1Sn_{0,998}Sb_{0,002}$ at. % alloy. In our study we try to improve the thermoelectric performance of this alloy by doping it with semiconducting dispersion phase β -FeSi₂, which should reduce the thermal conductivity of the origin alloy. Since thermal conductivity depends to large extent on the propagation of phonons we have investigated how the nanostructuring of the samples by means of ball milling and doping impact the phonon behavior. For this purpose we have conducted inelastic neutron scattering experiments using the time-of flight spectrometer NEAT at Helmholtz Zentrum Berlin. In this paper are presented results of our study demonstrating the effect of phonon suppression by nanostructuring and doping in thermoelectric half-Heusler alloys.

INTRODUCTION

Thermoelectric materials have been extensively studied because of their huge potential in waste heat recovery and refrigeration industry [1]. They can convert temperature gradient in to electricity and vice versa. The efficiency of this process is summarized by the dimensionless figure of merit:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (1)$$

Where S is the Seebeck coefficient ($\mu\text{V/K}$), σ - the electrical conductivity (S/m), κ - the thermal conductivity ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$) and T - the absolute temperature (K). From the equation (1) is obvious that for increase of ZT we have to either increase the numerator $S^2 \sigma$ (the power factor) or decrease κ . All three parameters S , σ , κ are strongly connected. The σ parameter depends on number of free charge carriers. The thermal conductivity κ is combination of two terms - electrical κ_e (heat transported by charge carriers) and lattice thermal conductivity κ_L , where heat is transported through crystal lattice by form of lattice vibrations - phonons. The κ_e parameter is interconnected to the σ by Wiedemann-Franz law [2] and therefore in praxis the reduction of κ is realized only by decreasing κ_L . From the kinetic theory, the lattice thermal conductivity can be estimated as:

$$\kappa_L = \frac{1}{3} C v_m l \quad (2)$$

Where C is the lattice specific heat (J/K), v_m - the mean sound velocity (m/s) and l - the mean free path of the phonons (m). There are several approaches to reduce κ_L by means of reducing l (scattering of the phonon waves): nano-structuring [3], alloying [4], and guest atom inclusion [5]. Particularly powerful method used for studying phonons is inelastic neutron scattering.

The aim of the presented work was to develop a new thermoelectric material with high conversion efficiency, which would consist of non-toxic, inexpensive and affordable elements. Therefore, we decided to produce a half-Heusler (HH) alloy: $Zr_{0,25}Hf_{0,25}Ti_{0,5}Ni_1Sn_{0,998}Sb_{0,002}$ at. %, which achieves $ZT_{max} = 1.5$ at 700 K [6]. To decrease lattice thermal conductivity we introduce nanostructuring of the sample by means of high energy ball milling and spark plasma sintering (sample HH0). For further lowering of κ_L we have doped this alloy with a semiconducting dispersion phase β -FeSi₂ in the form of 2 vol. % (sample HH1). Inelastic neutron scattering experiments were performed to understand lattice dynamics – phonon behavior of nanostructuring and doping effects on HH samples. To compare temperature dependent phonon density of states (DOS) of ball milled HH0 sample and doped sample HH1, we measured also origin HH alloy prepared just by arc-melting and subsequently annealed in furnace (sample HH00). For better clarity, chemical compositions and preparation processes of each sample are summarized in Table 1.

Tab. 1 Thermoelectric HH samples

Name	Chemical composition	Preparation methods
HH00	$Zr_{0,25}Hf_{0,25}Ti_{0,5}Ni_1Sn_{0,998}Sb_{0,002}$ at. %	Arc-melting: 3x, Annealing 3 h at 800°C in protective atmosphere
HH0	$Zr_{0,25}Hf_{0,25}Ti_{0,5}Ni_1Sn_{0,998}Sb_{0,002}$ at. %	Arc-melting: 3x, Ball milling: 1 h in protective atmosphere, SPS
HH1	$Zr_{0,25}Hf_{0,25}Ti_{0,5}Ni_1Sn_{0,998}Sb_{0,002}$ at. % + 2 vol. % β -FeSi ₂	Arc-melting: 3x, Ball milling: 1 h in protective atmosphere, SPS

MATERIALS PREPARATION

All HH samples were prepared from elements of high purity: Zr (99.2%), Hf (99.7%), Ti (99.99%), Ni (99.98%), Sn (99.9%), Sb (99.9999%), Fe (99.98%), Si (99.9999%). After proper weighting, samples were arc-melted, at least 3 times to ensure homogeneity, in the Edmund Bühler - Compact Arc Melter MAM-1 using maximum power of the device. Additionally, HH00 was annealed for 3 hours at 800 °C in tube furnace in order to reduce the residual stresses formed by rapid cooling in arc-melting process. HH0 and HH1 ingots were firstly crashed, then pre-milled in vibration mill and finally ball milled under Ar atmosphere for 1 hour at 200 RPM in planetary ball mill - FRITSCH PULVERISETTE 6. Prepared powders were compacted by spark plasma sintering at temperature 1473 K under pressure 16 kN for 10 minutes using 20 mm graphite dies in SPS HP D10-SD. Obtained compacts (pellets) were then cleaned from graphite and polished.

NEUTRON SCATTERING EXPERIMENTS

In order to determine thermal dynamics of the HH samples, inelastic neutron scattering (INS) experiments were performed. All 3 HH samples were measured at the NEAT time-of-flight (TOF) spectrometer – V3 beamline located at Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB). HZB is operating a swimming-pool fission reactor BER II. with cold source of 10 MW power.

NEAT SPECTROMETER

NEAT is a chopper system TOF spectrometer. Neutrons are generated in cold source reactor and then travel a long distance of 64 m to the sample. On their way through neutron guide they pass seven rotating discs choppers with small openings, which function is to cut neutrons of desired wavelength (λ_0) from continuous energy spectrum of the reactor. Second important function of choppers is, that they create a well-defined time pulses of neutrons, what is necessary for the TOF technique. Monochromatic neutron pulses then hit the sample and are scattered to detector. The sample to detectors distance is constant 3 m. NEAT is composed of 416 ³⁺He radially placed detectors covering scattering angles from 142° to - 82° [7]. With known distances between pulse creating chopper – sample – detectors and with fixed λ_0 , we are now able to measure TOF of neutron scattered on the sample. Scattered neutrons arrive at the detectors at times determined by their scattered energies E. Therefore we can calculate neutron energy transfer $\hbar\omega = E_0 - E$,

which in our energy range represents the phonons. Given the angle between the incident (k_0) and scattered neutron wave-vectors (k), i.e., the scattering angle Φ , the wave-vector transfer $Q = k_0 - k$ is readily calculated. Measuring the intensities of time and angular scattered neutrons we can calculate a neutron scattering function $S(Q, \omega)$ or more precisely dynamic structure factor.

EXPERIMENTAL PART

Each HH sample was loaded in to a flat Al sample holder (SH) and placed to cryostat installed inside in the detector chamber. Upper part of the SH was covered by Cd shielding in order to reduce Al intensity as much as it was possible. Because we want to use full cross section of the neutron beam at the sample (2 x 6 cm), we decided to cut the disc samples along and place them on each other like „8“, to cover more space. Sample HH00 (not SPS-ed) in form of round ingot was not cut. All 3 samples: HH0, HH1 and HH00 were measured at neutron wavelengths: 2, 3, and 5 Å by temperatures: 100, 200, 300, 400 K. At the same conditions empty SH (empty can) and also Vanadium standard were measured.

For data processing we have used MANTID software. Best resolution of phonon branches we obtained by using 3 Å wavelength, so in further calculations only this energy data will be used. Because measured samples had different scattering intensity, samples HH00 and HH1 were normalized to weight of the sample HH0.

RESULTS

The first insight of nanostructuring effect we observe by investigation of elastic part of the spectra. In Figure 1 are presented elastic neutron spectra of all the 3 HH samples measured at the temperatures 100, 200, 300 and 400 K. On spectra from the HH0 and HH1 samples we do not observe Bragg reflection (200). Suppression of the (200) peak can be attributed to effective nanostructuring of the matrix alloy caused by high energy ball milling process - samples HH0 and HH1.

More information about the nanostructuring effect we obtain from inelastic part of spectra - phonon DOS. Figure 2 compares HH samples, normalized to the weight of HH0, at the same temperatures. At each temperature is visible that the well annealed and relaxed HH00 sample exhibits higher intensity than HH0 sample after ball milling and spark plasma sintering. Therefore we can say that nanostructuring effectively suppress phonons, since both samples have the same chemical composition, and they differ just in the method of preparation. Figure 2 shows phonon DOS only at 100 K and 400 K. The graphs for 200 K and 300 K looks very similar. Overall intensity loss caused by nanostructuring is more visible on $S(Q, \omega)$ plots of samples HH00 and HH0 measured at 400 K, see Figure 3.

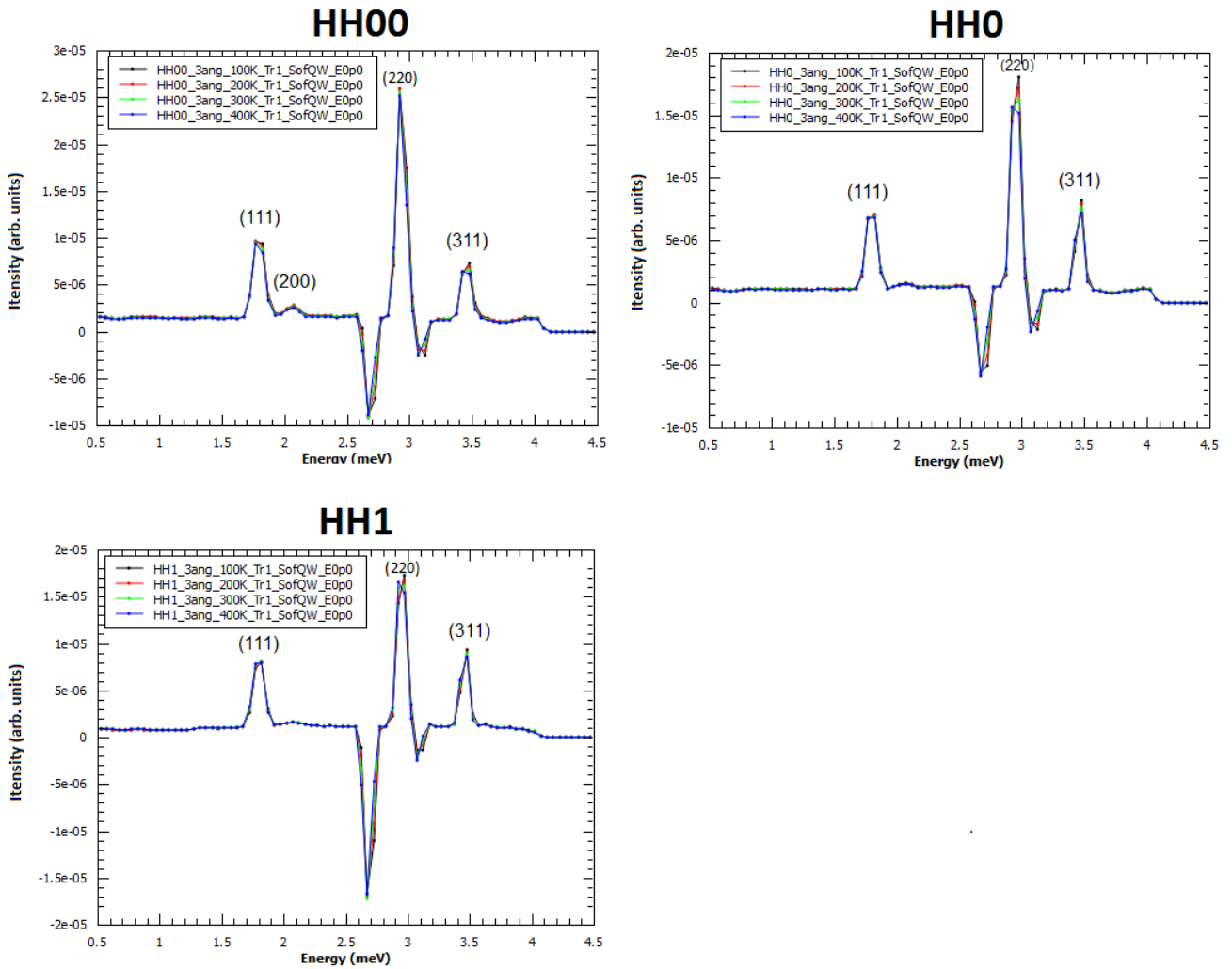


Fig. 1 Elastic part of the neutron spectrum of HH samples

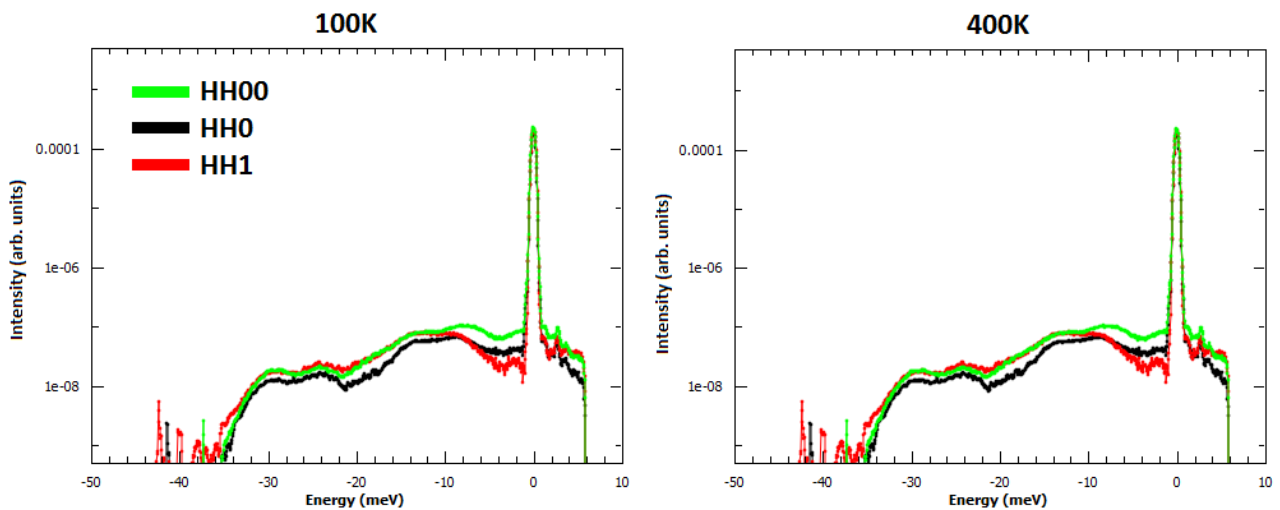


Fig. 2 Comparison of inelastic neutron spectra for 3 HH samples at the same temperatures

Sample HH1 cannot be directly compared to the origin HH00 sample, because the addition of β -FeSi₂, which has different scattering length than pure HH alloy. However, the effect of doping with dispersion phase β -FeSi₂ is clearly visible in region from 0 to -10 meV, where sample HH1 has lower intensity than HH0 and so we can say that doping is effectively suppressing phonons at lower frequencies.

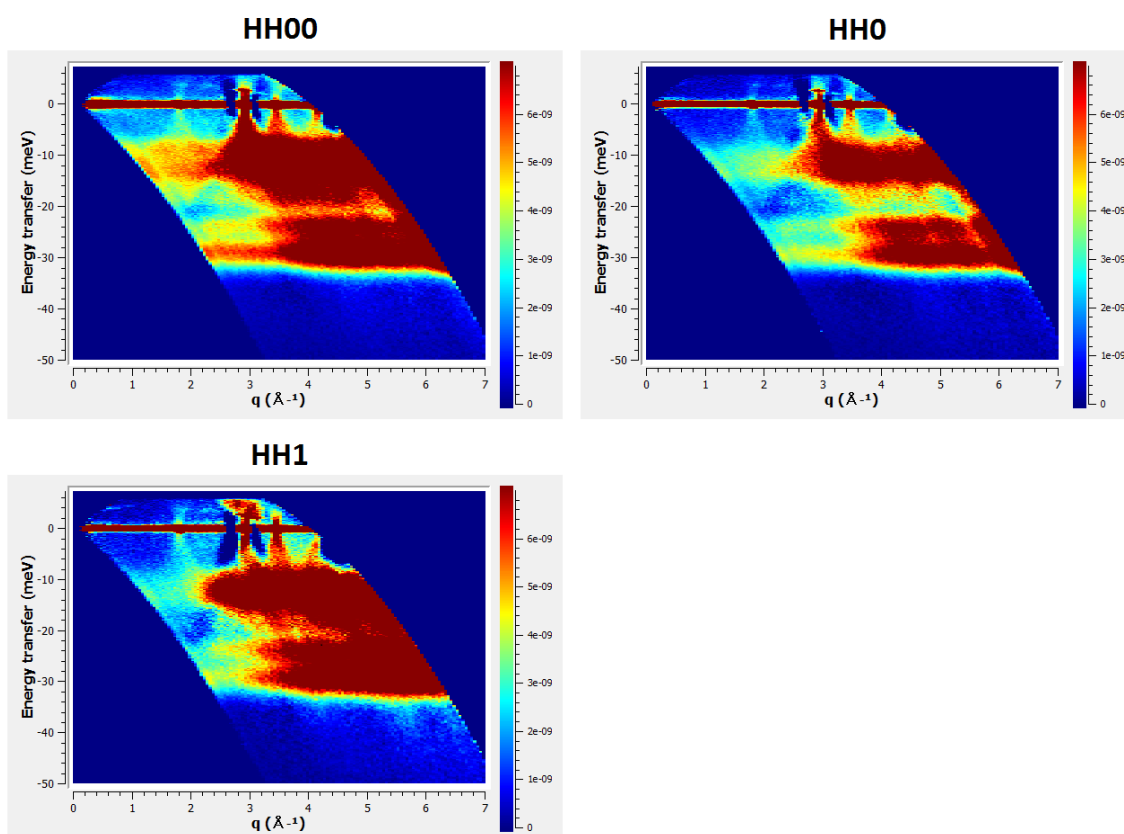


Fig. 3 $S(Q, \omega)$ plots of INS for HH samples measured at 400 K normalized to weight of HH0 sample

CONCLUSION

In here presented study, effects of high energy ball milling and doping with dispersion β -FeSi₂ phase on half-Heusler thermoelectric alloys was investigated by means of inelastic neutron scattering experiments. The following results were obtained. Elastic part of INS spectra documents effective suppression of (200) Bragg peak caused by ball milling. Inelastic signals of the ball milled HH0 sample shows overall intensity decrease compared to relaxed alloy in wide temperature range. The $S(Q, \omega)$ plots from the nanostructured samples show significantly lower intensity what confirm effective phonon suppression. The dispersion β -FeSi₂ inclusion effect is most pronounced in the lower frequencies below -10 meV, where the HH1 sample shows further phonon suppression. These phonon suppression effects are in agreement with our thermal conductivity measurements of HH samples where sample HH1 shows significantly lower thermal conductivity than sample HH0.

ACKNOWLEDGEMENTS

Here I would like to express my thanks to the TOF group from Helmholtz Zentrum Berlin, namely: M. Russina, V. Grzimek and G. Guenther, firstly for the opportunity to work with them and then for lots of help by neutron experiments. Also I want to thank national scholarship programe of the Slovak Republic which provides me funding for my 4 mounths stage at HZB. This work was supported by the research grant projects APVV-15-0202, APVV-17-0008 and VEGA No. 2/0013/19. This work was realized within the framework of the project „Research Centre of Advanced Materials and Technologies for Recent and Future Applications „PROMATECH”, ITMS 26220220186, supported by the Operational Program “Research and Development” financed through the European Regional Development Fund.

REFERENCES

- [1] Snyder G.J. and Toberer E.S. Complex thermoelectric materials. *Nat. Mater.*, 2008, vol. 7, no. 2, pp. 105–114
- [2] Johnson M. and Mahan G.D. Mott's formula for the thermopower and the Wiedemann-Franz law. *Phys.Rev. B*, 1980, vol. 21, no. 10, pp. 4423-4429
- [3] Poudeu P.F.P., Angelo J.D. et al. High Thermoelectric Figure of Merit and Nanostructuring in Bulk p-type. *Angew. Chem. Int. Ed.*, Na 1. 2006, pp. 3835–3839
- [4] Kimura Y. and Zama A., Thermoelectric properties of p -type half-Heusler compound HfPtSn and improvement for high-performance by Ir and Co additions Thermoelectric properties of p -type half-Heusler compound HfPtSn and improvement for high-performance by Ir and Co additions., *Appl. Phys. Lett.*, 2006, vol. 89, pp. 172110-172113
- [5] Nolas G. S., Cohn J. L., Slack G. A., and Schujman S. B., Semiconducting Ge clathrates : Promising candidates for thermoelectric applications Semiconducting Ge clathrates: Promising candidates for thermoelectric applications., *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73, vol. 178, pp. 1–4
- [6] Sakurada S. and Shutoh N., Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of (Zr , Hf) NiSn half-Heusler compounds Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of ,, Zr , Hf ... NiSn half-Heusler compounds., *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86 vol. 082105, pp. 8–11
- [7] Russina M. et al., Upgrade project NEAT'2016 at Helmholtz Zentrum Berlin – What can be done on the medium power neutron source, *Phys. B Phys. Condens. Matter*, 2018, no. 551., pp. 506-511

VSÁDZKOVÁ KULTIVÁCIA ACIDITHIOBACILLUS FERRIVORANS SS3 A TVORBA HYDROXYSÍRANOVÝCH MINERÁLOV

LENKA HAGAROVÁ, DANIEL KUPKA
Ústav geotechniky SAV, Košice

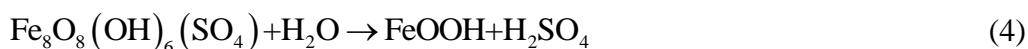
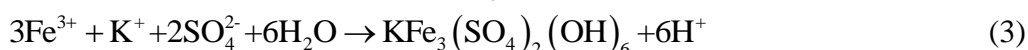
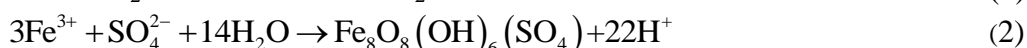
ABSTRAKT

Pri biolúhovacích procesoch dochádza v dôsledku oxidácie železa k vzniku rôznych hydroxysíranových minerálov. Cieľom tejto práce je pozorovanie koncentračných zmien železa, draslíka, síranov a syntéza Fe-III-hydroxysíranových minerálov v tekutých médiách za prítomnosti železo oxidujúcich acidofilov *Acidithiobacillus ferrivorans* SS3. Výsledkom syntézy boli minerály schwertmannit a jarozit, ktoré boli charakterizované rastrovacím elektrónovým mikroskopom (z angl. Scanning Electron Microscope, SEM) v kombinácii s EDX (z angl. Energy Dispersive X-ray) detektorom. Schwertmannit bol syntetizovaný za absencie monovalentných katiónov. Jarozit precipitoval v roztoku doplnenom o 25 mM K₂SO₄.

ÚVOD

Bakteriálny druh *Acidithiobacillus ferrivorans* SS3 (pôvodne pomenovaný ako *At. ferrooxidans* SS3 [1]) je psychrotolerantný acidofil schopný rastu v rozmedzí od 5 – 35 °C (optimum ~ 25 °C), ktorý získava energiu z oxidácie železnatých katiónov, anorganických zlúčenín síry (z angl. inorganic sulfur compounds – ISCs). Ako zdroj uhlíka využíva CO₂. Pri nízkych teplotách *At. ferrivorans* katalyzuje rozpúšťanie kovov v biotechnologickom procese, ktorý sa nazýva biolúhovanie (z angl. bioleaching) a vystupuje ako dominantný druh pri rozpúšťaní kovových sulfidov pri teplote 7 °C [1]. Zmiešané kultúry s dominanciou *At. ferrivorans* sú študované pri nízkych teplotách na odstraňovanie ISC z vôd pri banskom spracovaní.

Zrazeniny tvorené najmä Fe zlúčeninami označované ako okre (z angl. yellow boy) predstavujú dobrý indikátor kontaminácie povrchových vôd bankskými drenážnymi vodami AMD (z angl. acid mine drainage). Tvorba zrazenín predstavuje významnú environmentálnu záťaž, pretože zrazeniny sa ľahko dostávajú do suspenzií, negatívne ovplyvňujú riečne a močiarne systémy, životnosť vápencových nádrží a konštruovaných nádrží a taktiež zohrávajú dôležitú úlohu pri viazaní a transporte toxických prvkov [2]. Východiskovou reakciou pre vznik AMD je predovšetkým oxidácia pyritu. Priebeh oxidácie pyritu a tvorby sekundárnych minerálov predstavuje zložitý biochemický proces zahrňujúci hydratáciu, hydrolýzu, oxidáciu a mikrobiálnu katalýzu [3]. Pri vhodne zvolených podmienkach acidofilný bakteriálny druh *At. ferrivorans* podporuje oxidáciu Fe²⁺ (1) a následnú precipitáciu Fe-III-hydroxysíranových minerálov ako napr. schwertmannit (Fe₈O₈(OH)₆SO₄) alebo jarozit (KFe₃(SO₄)₂(OH)₆) [4]. Schwertmannit (2) predstavuje metastabilný minerál červenohnedej farby. Má relatívne veľkú povrchovú plochu a je schopný adsorpcie kovov a oxyaniónov ako napr. arzeničnanov, fosforečnanov a síranov. Pri pozorovaní pomocou SEM má „ihličkovitý“ tvar kryštálov ktoré tvoria typickú „hedge hog“ štruktúru. Transformáciou schwertmannitu, v závislosti od pH prostredia vznikajú jarozit (3) alebo goethit (4) [5]. Jarozit je minerál s dobrým kryštalickým usporiadaním, má pseudokubický tvar kryštálov a slamenožltú farbu. Hydroxysíranové typy minerálov sú vo forme okrových zrazenín prítomné takmer všade v tokoch a jazerách ovplyvňovaných bankskými vodami [6].



PODMIENKY EXPERIMENTU

Pre experiment sme využili bakteriálny druh *Acidithiobacillus ferrivorans* SS3 (DSM No.: 17398), ktorý kultivujeme v kyslom médiu s nasledujúcim zložením na 1l média FeSO₄·7H₂O (33,4 g), MgSO₄·7H₂O

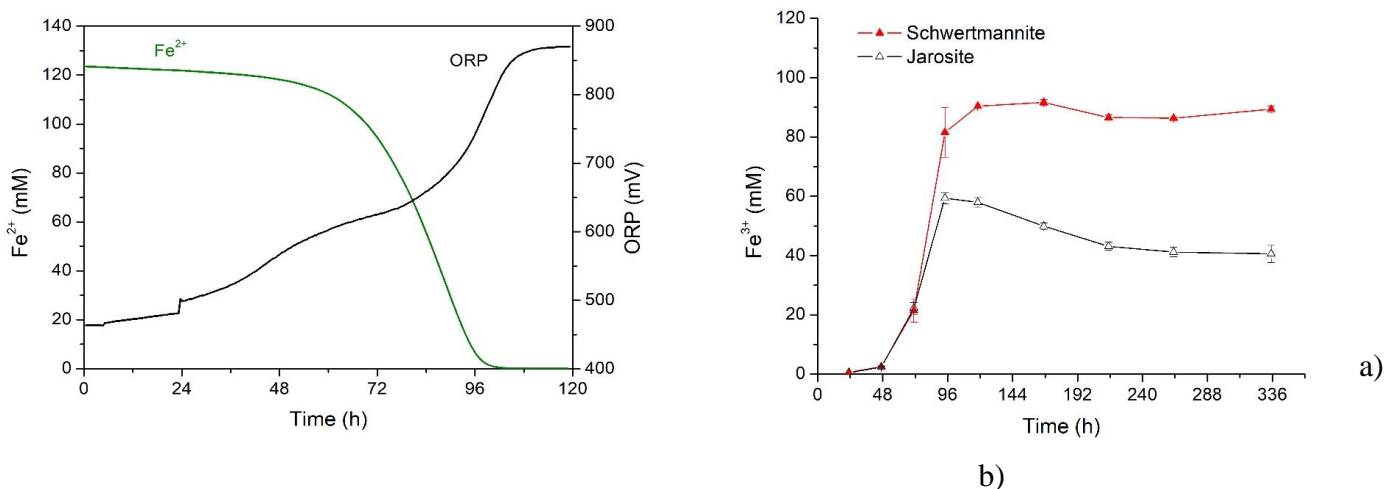
(0,33g), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (0,70 g). Rast a rozmnožovanie bakteriálnej kultúry *At. ferrivorans* SS3 prebiehalo vo vsádzkovej kultivácii. Do vysterilizovaných kultivačných fliaš sme pripravili 495 ml živného média a 5 ml vyrastenej bakteriálnej kultúry (inokula). Syntéza schwertmannitu prebiehala v médiu, s nízkou koncentráciou jednomocných kationov (K^+ , Na^+ , NH_4^+) (na 1l média - $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,33g), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (0,70 g), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (33,4 g). Syntéza jarozitu prebiehala v roztoku s prídavkom 50 mM K^+ vo forme síranu draselného (na 1l média - $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (33,4 g), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,39g), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (0,70 g), K_2SO_4 (4,36 g). Počiatočná hodnota pH týchto roztokov je cca 2,5. Kultivácia prebiehala pri optimálnej teplote pre rast *Acidithiobacillus ferrivorans* SS3 25 °C v aeróbných podmienkach. Kultivačné fľaše boli magneticky miešané pri 180 otáčkach/min, prietok vzduchu bol nastavený na 250 ml/min.

K naočkovaní inokula došlo po 24 hod. od začiatku analýzy. Vzorky boli odoberané každých 24 hod. Koncentrácia Fe^{2+} bola hodnotená na základe titrácie s KMnO_4 , koncentrácia Fe^{3+} bola stanovovaná pomocou UV spektrofotometrie pri vlnovej dĺžke 300 nm. Koncentrácia iónov K^+ a SO_4^{2-} bola určená pomocou iónovej chromatografie (Dionex ICS 5000, Sunnyvale, CA, USA). Po ukončení kultivácie boli Fe III precipitáty z roztoku odseparované filtráciou, sušené pri laboratórnej teplote a následne hodnotené pomocou SEM mikroskopie, EDX a XRD analýzy.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

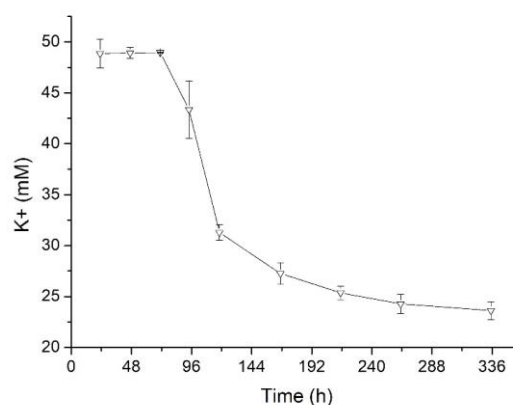
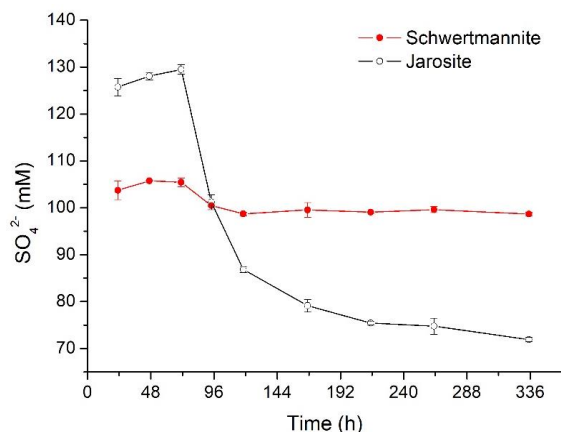
Bakteriálna oxidácia Fe^{2+} vzdušným kyslíkom prebieha podľa rovnice (1), trojmocné železo ako produkt oxidácie následne hydrolyzovalo a precipitovalo so síranmi a inými asociovanými prvkami do formy minerálov schwertmannit ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$) a jarosit. Vznik schwertmannitu bol pozorovaný v roztoku bez prítomnosti monovalentných kationov. Na druhej strane jarosit ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) precipitoval v roztoku doplnenom o 25 mM K_2SO_4 .

V dôsledku bakteriálnej oxidácie koncentrácia Fe^{2+} postupne klesala z pôvodnej koncentrácie 124 mM po cca 96 hod. až na nulu. (obr. 1a). Oxidačno-redukčný potenciál (ORP) sa počas oxidácie Fe^{2+} na Fe^{3+} zvyšoval zo 460 mV a dosiahol hodnotu cca 870 mV (absolútne hodnoty) (obr. 1a). V dôsledku hydrolyzy Fe^{3+} dochádza k precipitácii železa a formovaniu Fe-III-hydroxysíranových minerálov. Maximálna koncentrácia Fe^{3+} v médiu pre schwertmannit dosiahla hodnotu 95 mM a v médiu pre jarosit 60 mM po cca 96 hod. (obr. 1b).



Obr. 1. a) Zmeny koncentrácie Fe^{2+} a zmeny ORP v roztokoch, b) Zmeny koncentrácie Fe^{3+} v dôsledku bakteriálnej oxidácie a následnej Fe^{3+} hydrolyzy.

Počas oxidácie Fe^{2+} a hydrolyzy Fe^{3+} dochádzalo k zmenám v koncentrácii aniónov SO_4^{2-} (obr. 2a). V dôsledku procesov hydrolyzy Fe^{3+} a formovaniu jarozitu (rovnica 2) boli zaznamenané taktiež zmeny v koncentrácii monovalentných kationov K^+ (obr. 2b).

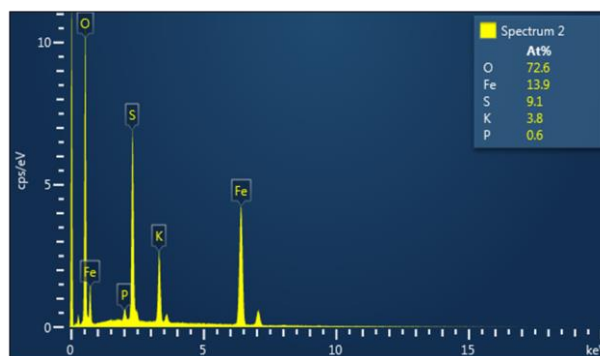
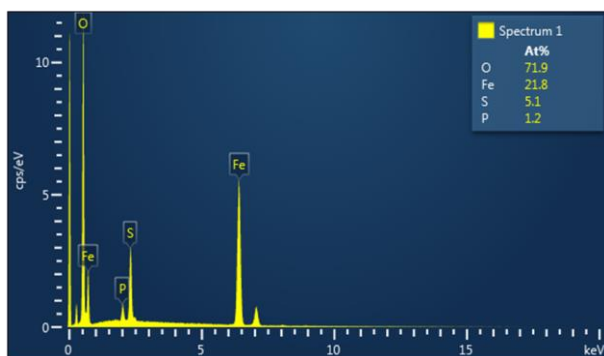


a)

b)

Obr. 2. a) Zmeny v koncentrácii aniónov SO_4^{2-} počas syntézy schwertmannitu, resp. jarozitu b) Zmeny v koncentrácii katiónov K^+ počas syntézy jarozitu

Minerálne zloženie precipitátov bolo hodnotené pomocou prvkovej analýzy (EDX analýzy) vzoriek tuhých fáz pre schwertmannit (obr. 3a) a jarosit (obr. 3b). Atomárny percentuálny podiel jarozitu preukázal zabudovanie Fe, S a monovalentných katiónov K^+ do minerálu.

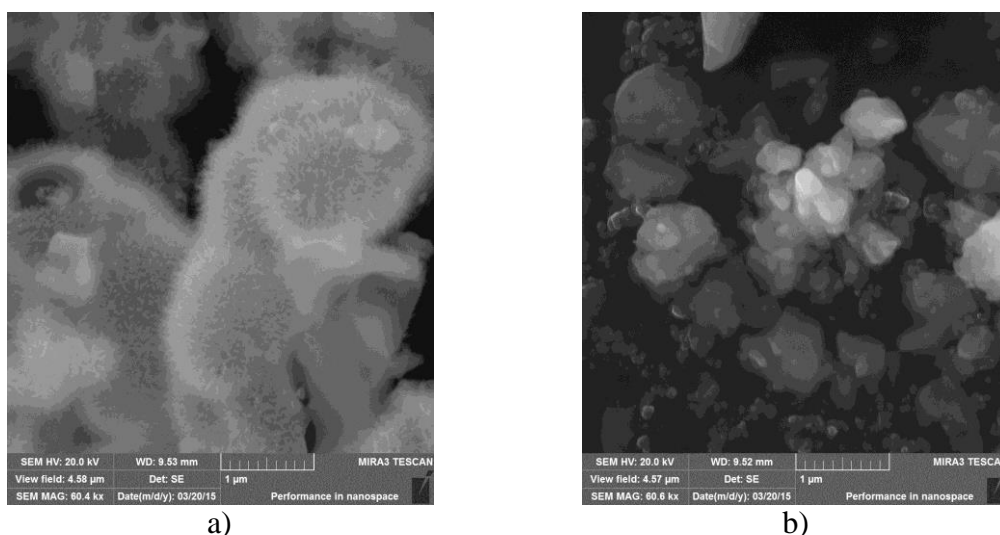


a)

b)

Obr. 3. EDX spektrá minerálov: a) schwertmannit, b) jarosit.

Pomocou elektrónového mikroskopu (SEM) bola zhodnotená typická morfológia pre schwertmannit (obr. 4a), čo predstavuje globulárne agregáty s vystupujúcimi ihličkami. Nasyntetizovaný jarosit sa použitím SEM javil ako hladké globulárne agregáty (obr. 4b).



Obr. 4. SEM fotografie minerálov: a) schwertmannit, b) jarozit.

ZÁVER

Biotechnologické využitie mikroorganizmov schopných oxidovať Fe^{2+} na Fe^{3+} je možné aplikovať v oblastiach spracovania nerastných surovín, odpadov, kontroly a sanácie kontaminovaných vôd a pôd vrátane kyslých drenážnych banských vôd AMD. Dáta získané z biologickej oxidácie železa prostredníctvom bakteriálneho druhu *Acidithiobacillus ferrooxidans* SS3 demonštrujú jeho dôležitosť v procesoch biolúhovania.

POĎAKOVANIE

Tento príspevok vznikol vďaka finančnej podpore projektu VEGA 2/0142/19.

LITERATÚRA

- [10] Kupka D. et al. Bacterial oxidation of ferrous iron at low temperatures. *Biotechnology and Bioengineering*, 2007, Vol. 97, p. 1470-8
- [11] Bigham J. M. Nordstrom D. K. Iron and aluminium hydroxysulfates from acid sulfate waters. *Rev. Mineral. Geochem.*, 2000, Vol. 40, p. 351-403
- [12] Jones F. S. et al. Synthesis and properties of ternary (K, NH_4 , H_3O)-jarosites precipitated from *Acidithiobacillus ferrooxidans* cultures in simulated bioleaching solutions. *Materials Science and Engineering C.*, 2014, Vol. 44, p. 391-399
- [13] Gramp P. et al. Monovalent cation concentrations determine the types of Fe(III) hydroxysulfate precipitates formed in bioleach solutions. *Hydrometallurgy*, 2008, Vol. 94, p. 29-33
- [14] Bigham J. M. et al. Influence on pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage. *Applied Geochemistry*, 1996, Vol. 11, p. 845-849
- [15] Bigham J. M. Mineralogy of ochre deposit formed by sulfide oxidation. *Miner. Assoc. Canada*, 1994, Vol. 22, p. 103-132

MECHANICKÉ VLASTNOSTI A ŠTRUKTÚRNA ANALÝZA NICRRE POVLAČOV

MICHAL IVOR, JÁN DUSZA

Ústav materiálového výskumu Slovenskej akadémie vied, Košice

ABSTRAKT

Povlaky, ktoré sa používajú v elektrárnach sú vo väčšine prípadoch vystavené špecifickej forme korózie, ktorá je sprevádzaná mechanickým opotrebením. Cieľom príspevku je popis mikroštruktúry a mechanických vlastností NiCrRe povlakov nanášaných na substrát dvoma spôsobmi: HVOF a Plazmovým striekaním a následne ich porovnať s materiálom, na ktorý tieto povlaky nanášame. V našom prípade je to typ ocele 16Mo3.

ÚVOD

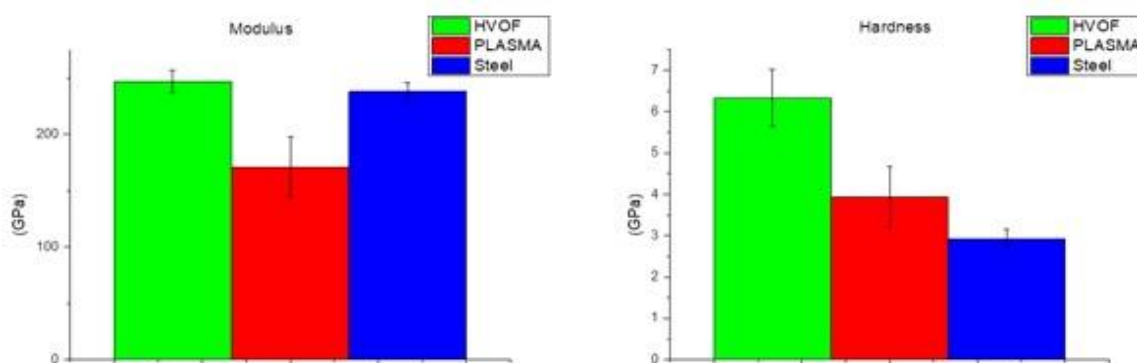
Vysoká povrchová erózia a rýchlosť korózie chloridov v spaľovacích kotloch v elektrárnach vyžadujú nové náterové hmoty s optimálnymi vlastnosťami pre dobrý výkon kotla a predĺženie jeho životnosti. Na splnenie týchto požiadaviek bolo potrebné vyvinúť povlak, ktorý bude odolný nie len korózií ale aj mechanickému opotrebeniu. Preto bol vyvinutý povlak na báze NiCrRe.

Techniky nanášania povlakov striekaním za tepla boli zdrojom ochrany pre využitie v širokom rozsahu aplikácií od turbín, elektrární a čerpadiel. Tieto procesy predstavujú dôležitú a nákladovo efektívnu techniku na zlepšenie vlastností konštrukčných dielov a na zvýšenie ich životnosti. Použili sme dve techniky žiarového striekania a to Plazmové striekanie a vysokorýchlostné striekanie pomocou technológie HVOF za vzniku hustých povlakov s minimálnym množstvom oxidových nečistôt a nižšej pórovitosti. Na týchto povlakoch bola vykonaná štruktúrna analýza a mechanické testy[1].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Nanoindentácia

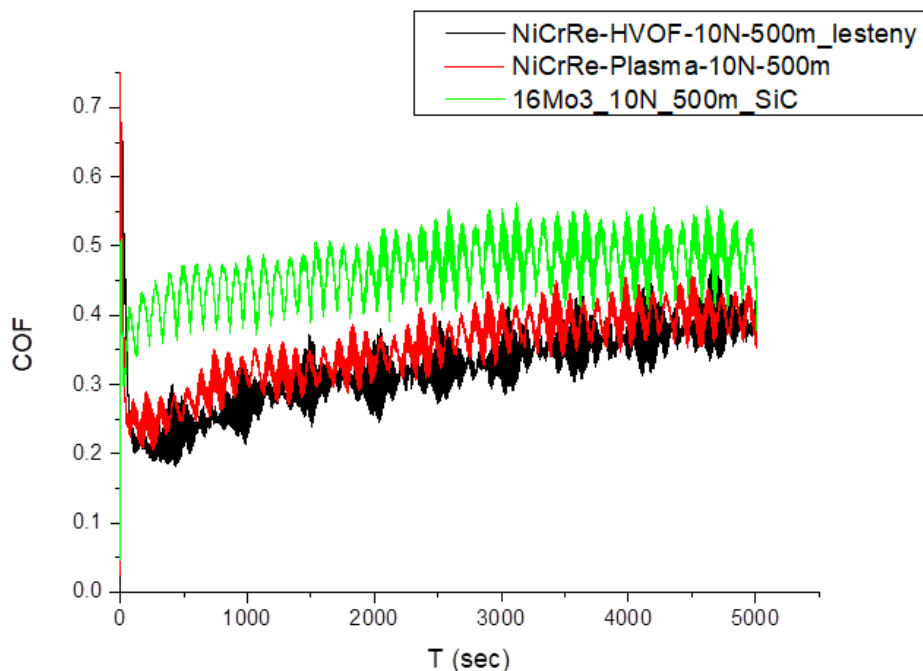
Nano-tvrdosť bola skúmaná pomocou Nano-indentora Agilent G200. Na meranie tvrdosti bol použitý Berkovichov hrot a metóda kontinuálneho merania tuhosti (Continuous Stiffness Measurement) a maximálna hĺbka vpichu bola 1500 nm. Na každom materiáli sa pripravilo 25 vpichov, usporiadaných v matici 5x5 so vzdialenosťou medzi vpichmi 50 nm. Hodnoty nano-tvrdoosti a Youngovho modulu pružnosti povlaku NiCrRe sú zobrazené v tabuľke 1. Výsledky merania taktiež môžeme porovnať v grafe na obr.1[2].



Obr. 1 Porovnanie hodnôt tvrdosti a Youngovho modulu pružnosti základného materiálu a NiCrRe povlakov nanesených metódou HVOF/Plazma

Tribológia

Tribologické charakteristiky boli študované s použitím univerzálneho tribometra Bruker UMT 3. Trenie a opotrebenie NiCrRe povlaku sa skúmalo s použitím reciprokého pohybu a ako trecie médium bola použitá guľôčka SiC tento test prebiehal pri teplote okolia v podmienkach suchého posuvu pri aplikovanom zaťažení 10 N. Rýchlosť posuvu 0,1 m / s a vzdialenosť bola 500 m. Koeficienty trenia jednotlivých materiálov sú zobrazené v grafe na obr.2. Z grafu vyplýva, že najlepší koeficient trenia mal, ktorý bol nanášaný metódou HVOF. Najhoršie vlastnosti v tomto prípade mal základný materiál oceľ 16Mo3[3].



Obr. 2 Koeficient trenia skúmaného povlaku NiCrRe HVOF/Plazma a ocele 16Mo3 pri aplikovanom zaťažení 10 N

Objemové straty materiálu (objem stopy opotrebovania) v dôsledku opotrebovania boli merané vysoko presným konfokálnym mikroskopom PLunox 3D od spoločnosti SENSOFAR, a následne bola vypočítaná špecifická miera opotrebovania (K_i) podľa rovnice (1):

$$K_i = \frac{V_i}{S * F} \quad (1)$$

Kde K_i - miera opotrebovania [$\text{mm}^3/\text{N.m}$]
 V_i – objem [mm^3]
 S – dráha [m]
 F - sila [N]

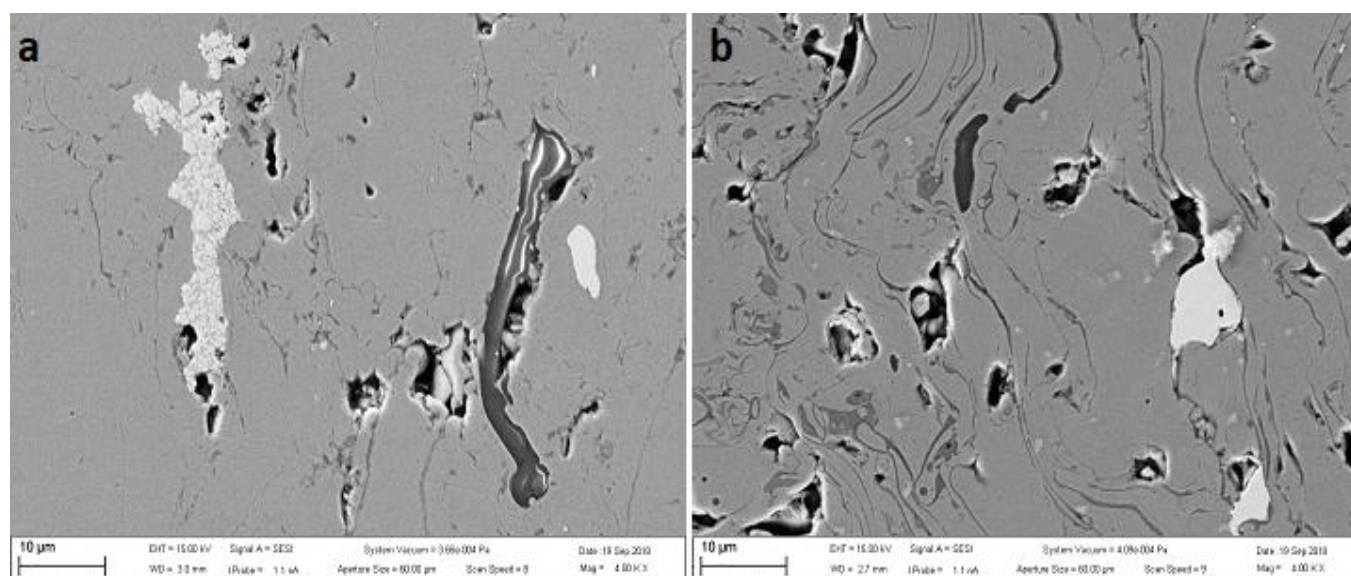
Výsledky miery opotrebovania sa nachádzajú v tabuľke č.1

Tab. 1 Hodnoty nano-tvrдости, Youngovho modulu pružnosti a opotrebenia základného materiálu a NiCrRe povlakov

Vzorka	Youngov Modul [GPa]	Nano-tvrdosť [GPa]	Opotrebenie(10N) [mm ³ /N.m]
Oceľ 16Mo3	223,5 ± 8,7	2,55 ± 0,25	5,7 x 10 ⁻⁶
Plzama (NiCrRe)	158 ± 24,4	3,74 ± 0,76	4,5 x 10 ⁻⁶
HVOF (NiCrRe)	237,6 ± 10,2	6,3 ± 0,68	3,14 x 10 ⁻⁶

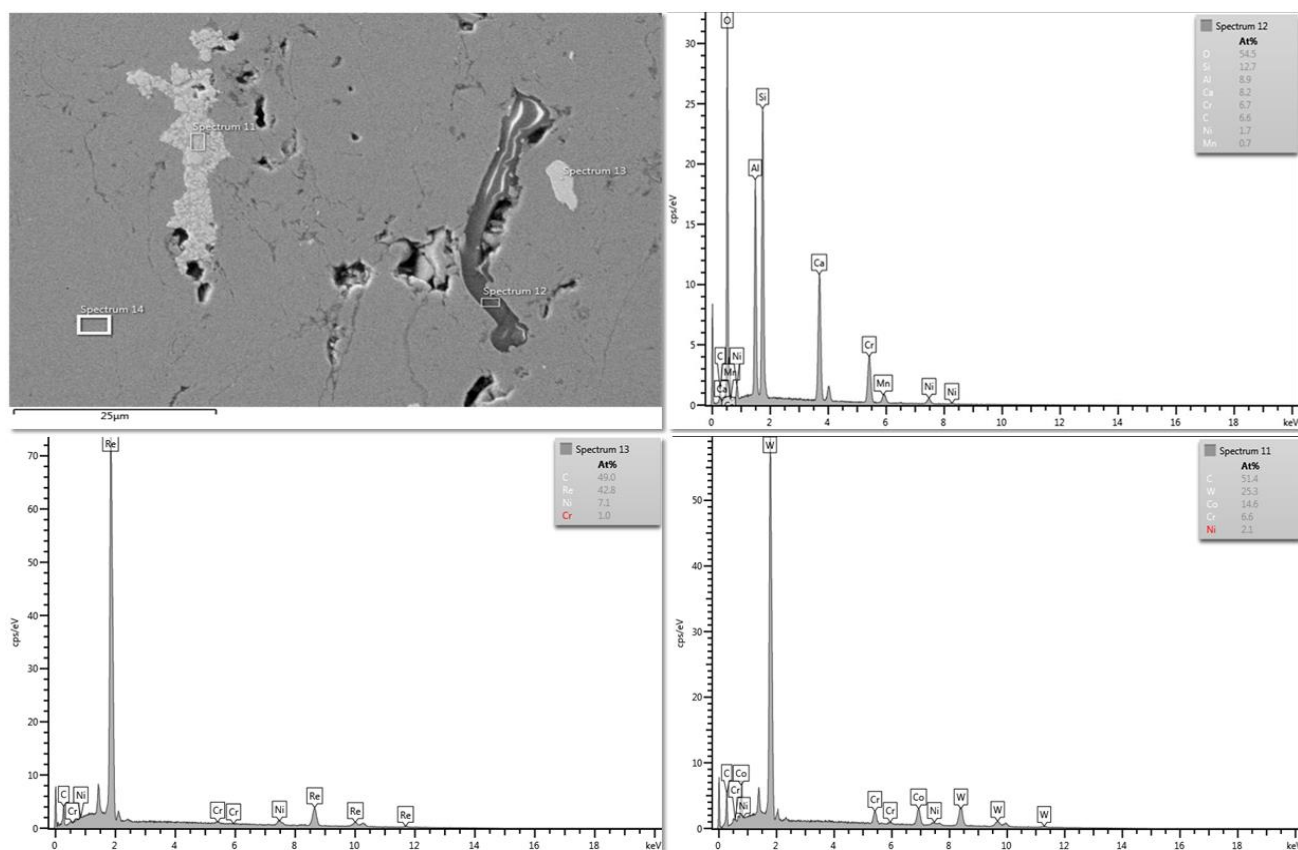
Štruktúrna analýza

Mikroštruktúra bola študovaná pomocou rastrovacej elektrónovej mikroskopie a energeticky disperznej röntgenovej spektroskopie (EDX). Na obr.3 môžeme vidieť povlaky NiCrRe, ktoré boli nanosené na substrát dvoma rôznymi spôsobmi HVOF a plazmovým striekaním. Z fotiek vyplýva, že povlak nanosený pomocou HVOF vykazuje oveľa nižšiu pórovitosť ako povlak nanosený pomocou plazmy. Taktiež v oboch prípadoch sa v štruktúre nachádzajú častice rénia, ktoré nám potvrdila aj EDX analýza a v štruktúre tiež môžeme vidieť veľké množstvo rôznych fáz a nehomogenít.



Obr. 3 Porovnanie mikroštruktúry povlakov NiCrRe nanášaných a-metódou HVOF, b-plazmovým striekaním

Následnou EDX analýzou sme určili chemické zloženie častíc v danom materiály. EDX analýzou sme zistil, že v štruktúre sa nachádzajú aj rôzne zlúčeniny oxidov, ktoré mohli vzniknúť v procese nanášania povlaku pomocou HVOF.



Obr. 4 EDX analýza povlaku NiCrRe HVOF

ZÁVER

Metódy Plazmového striekania a striekania HVOF sa použil na nanosenie povlaku NiCrRe na ocel' 16Mo3. Vrstva obsahuje relatívne malý objemový podiel pórovitosti. Pri jednotlivých technológiách HVOF a Plazmového striekania môžeme vidieť rozdiel v pórovitosti a v homogenite povlakov. Povlak nanosený metódou HVOF obsahuje menšie množstvo pórov a nehomogenít ako povlak nanášaný metódou plazmového striekania. Hrúbka vrstvy bola približne 870 μm pri povlaku striekaného HVOF a chemické zloženie bolo založené na nikle, chróme s bielymi ostrovčekmi rénia, pri povlaku nanášanom metódou HVOF sme našli aj veľké množstvo kyslíka čo mohlo byť spôsobené technológiou výroby.

Miera opotrebovania povlaku NiCrRe striekaného HVOF je výrazne nižšia ako pri NiCrRe striekaného plazmou alebo pri oceli 16Mo3. Priemerné hodnoty modulu pružnosti a tvrdosti striekaného povlaku HVOF boli $E_{IT} = 237,6$ Gpa, $H_{IT} = 6,3$ Gpa tieto hodnoty boli vyššie ako pri povlaku nanášanom pomocou plazmy. Najnižšie hodnoty boli namerané na základnom materiály oceli 16Mo3.

POĎAKOVANIE

Autori článku ďakujú za výskumný grant projektom MVTs-ERA.NET 2 –NICRRE a APVV-15-0469.

LITERATÚRA

- [1] Chmielewski M. et al. Rhenium doped chromium–alumina composites for high-temperature applications. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2016, 54, p. 196–202
- [2] Hvizdoš P., Dusza J., Balázsi Cs. Tribological properties of Si₃N₄ - graphene nanocomposites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33, p. 2359-2364
- [3] Lofaj F et al. Nanohardness and tribological properties of nc-TiB₂ coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33, p. 2347-2353.

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF PHASE EQUILIBRIA IN FE – W – B ALLOYS

IVANA KIRKOVSKA, VIERA HOMOLOVÁ

*Institute of Materials Research, Slovak Academy of Sciences, Košice***ABSTRACT**

Phase equilibria in Fe-W-B alloys have been experimentally investigated in this study. Arc-melted and annealed alloys at 1323 K with varying composition were characterized using scanning electron microscope (SEM) equipped with EDX analyzer and X-Ray diffraction (XRD) analysis. Fe₂B, FeB and μ (W₆Fe₇) binary phases, as well as, ternary FeWB phase and solid solutions of Fe and W are stable at 1323 K. The maximum solubility of W in iron borides Fe₂B and FeB was determined to be about 1 at %. Boron solubility in intermetallic μ -phase (W₆Fe₇) was not observed.

INTRODUCTION

Metal borides, particularly transition metalborides are recognized as prospective candidates for high wear, corrosion and temperatures resistant applications [1, 2]. In recent years FeWB ternary metalboride have been investigated and identified as a material which possesses superior properties, e.g. high hardness and excellent thermal stability [3-8]. Knowledge of the systems's phase relations, such as, phase relative stability or the solubility of different elements, is essential for understanding and predicting alloy behavior under different conditions, e.g. during processing.

Most comprehensive review of the Fe-W-B system, so far have been provided by Rogl [9]. Fe-W-B phase diagram have been investigated by Has et al. [10] at 1273 K, Leithe-Jasper et al. [11] at 1323 K and most recently OuYang et al. [12] at 1323 K. There is discrepancy between the phases reported by these authors. Additionally, the alloy preparation methods and heat treatment conditions are quite different in all the previously mentioned studies.

In this study, equilibrated alloys by long term annealing, are used to experimentally study the phase relations in Fe-W-B alloys.

MATERIAL AND METHOD

The alloys investigated in this study, were prepared from high purity powders (Fe – 99.9 %, W – 99.9, B – 99.9 %) used as raw materials. The powders were pressed into pellets ($\phi = 10$ mm) using uniaxial pressing at 200 MPa. To produce the alloys, the pellets were melted using argon arc furnace (Mini Arc Melter MAM-1). The four alloys as casts are shown in Figure 1. Further, the solidified alloys were sealed in silica glass tubes and annealed at temperature of 1323 K for 2000 h, using electric resistance furnace (LAC type L 06 S). The composition and annealing conditions for the prepared alloys are given in Table 1.

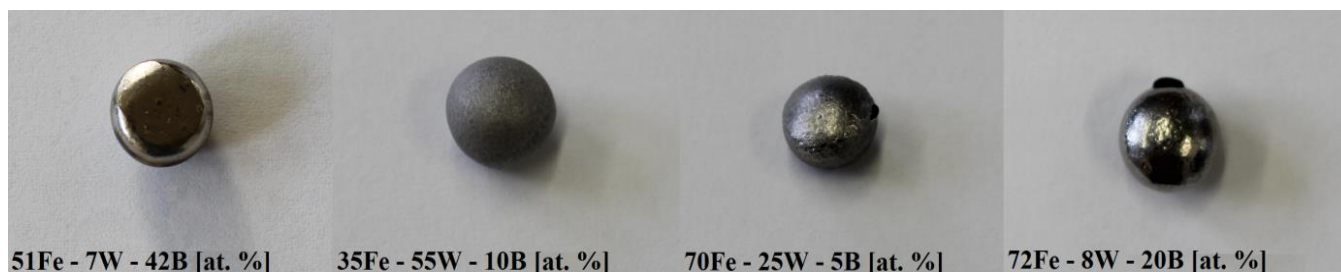


Fig.1 Fe – W – B cast alloys with different composition

Tab. 1 Alloys chemical composition and annealing conditions

Alloy	Composition [at%]			Annealing Conditions T [K] / time [h]
	Fe	W	B	
1	51	7	42	1323 / 2000
2	35	55	10	1323 / 2000
3	70	25	5	1323 / 2000
4	72	8	20	1323 / 2000

For the purpose of analysis, the annealed alloys were metallographically prepared i.e. grinded and polished. Quantitative analysis of the prepared samples was done using JEOL JSM-700F Scanning Electron Microscope equipped with INCA EDX analyzer. X-ray diffraction analysis using Philips X'Pert Pro was done to determine the phase composition of the alloys.

RESULTS AND DISCUSSION

The following phases have been observed using experimental method in these alloys: Two iron borides FeB and Fe₂B, intermetallic μ -phase (W₆Fe₇), ternary FeWB phase and solid solutions of iron and tungsten. Crystallographic data of observed phases is given in Table 2.

Tab. 2 Crystallographic data of observed phases

Phase	Pearson symbol	Proto-type	Space group	Reference
FeB	<i>oP8</i>	FeB	<i>Pnma</i>	[13]
Fe ₂ B	<i>tI12</i>	CuAl ₂	<i>I4/mcm</i>	[13]
μ (W ₆ Fe ₇)	<i>hR39</i>	W ₆ Fe ₇	<i>R$\bar{3}$m</i>	[13]
FeWB	<i>oP12</i>	TiNiSi	<i>Pnma</i>	[14]
α - Fe	<i>cI2</i>	W	<i>Im3m</i>	[15]
W	<i>cI2</i>	W	<i>Im3m</i>	[15]

SEM Backscatter images showing the microstructure of the alloys are given in Figure 2. SEM-EDX-spectra for these alloys is presented in Figure 3. Under backscatter analysis the heavier elements appear brightest. Hence, in all alloys under study here, each phase with the highest amount of W i.e high average Z number appears lightest in the images, Fig 2 a)-d). Three different grey - colored areas are distinguishable in all alloys, Fig.2 a)-d). In Figure 2 a), the microstructure of alloy 1 is presented. Two iron borides FeB (darkest gray) and Fe₂B (medium gray) and one ternary boride (lightest gray) are identifiable. In Table 3 the identified phase composition for each alloy is given. The phases identified in alloy 2 are as follows: W (lightest grey), μ (W₆Fe₇) appears as medium grey and FeWB (darkest gray), Fig.2 b). In alloy 3 the following phases are identified: α - Fe (darkest color), further, μ - phase (W₆Fe₇) identified as medium gray and FeWB (lightest gray), Fig. 2 c). The μ - phase (W₆Fe₇) is present in very small quantity, as can be seen in Fig. 2 c). The following phases are identified in alloy 4: α - Fe (darkest color), Fe₂B (medium gray) and FeWB (lightest gray), Fig.2 d).

In Figure 4 the result of qualitative phase analysis on the obtained X-ray diffraction pattern of each alloy is shown. The phases identified in each alloy are as follows: in alloy 1: FeB, Fe₂B; In alloy 2: W, FeWB and μ (W₆Fe₇); in alloy 3: α - Fe, FeWB and μ (W₆Fe₇); In alloy 4: α - Fe, FeWB and Fe₂B.

With the use of SEM-EDX analysis the solubility was determined as shown in Table 3. The solubility of tungsten in iron borides is low. The highest solubility of W in Fe₂B is identified in alloy 4, 1.3 at. %, while the solubility of W in FeB is found to be 1 at. % in alloy 1. The solubility between Fe and W is determined to be between 4 - 5 at. %. No solubility of boron is observed in the μ -phase (W₆Fe₇).

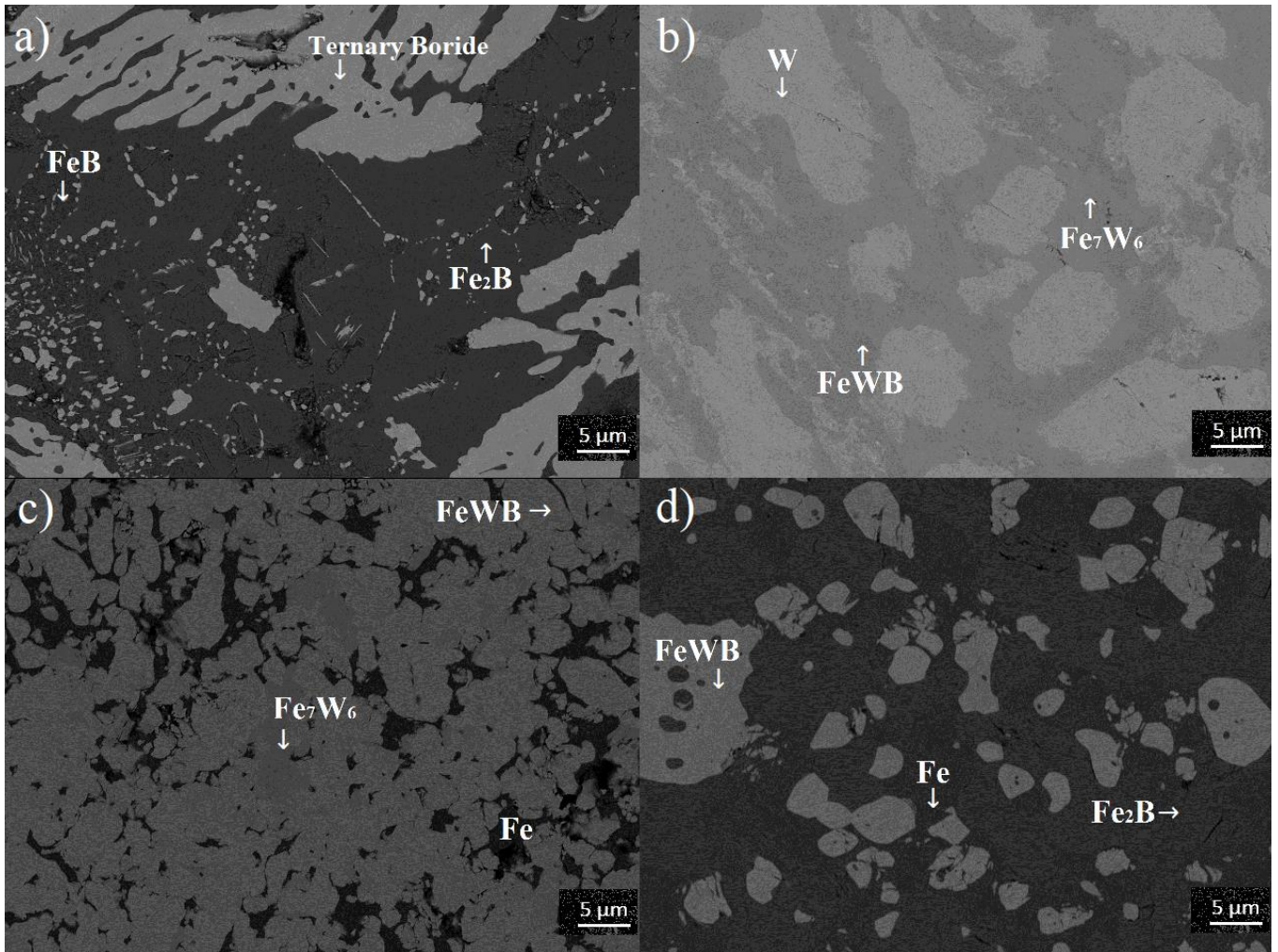


Fig. 2 Microstructure of the investigated Fe – W – B alloys after annealing at 1323K for 2000 h: 57Fe-7W-42B (a); 35Fe-55W-10B (b); 70Fe-25W-5B (c); 72Fe-8W-20B (d).

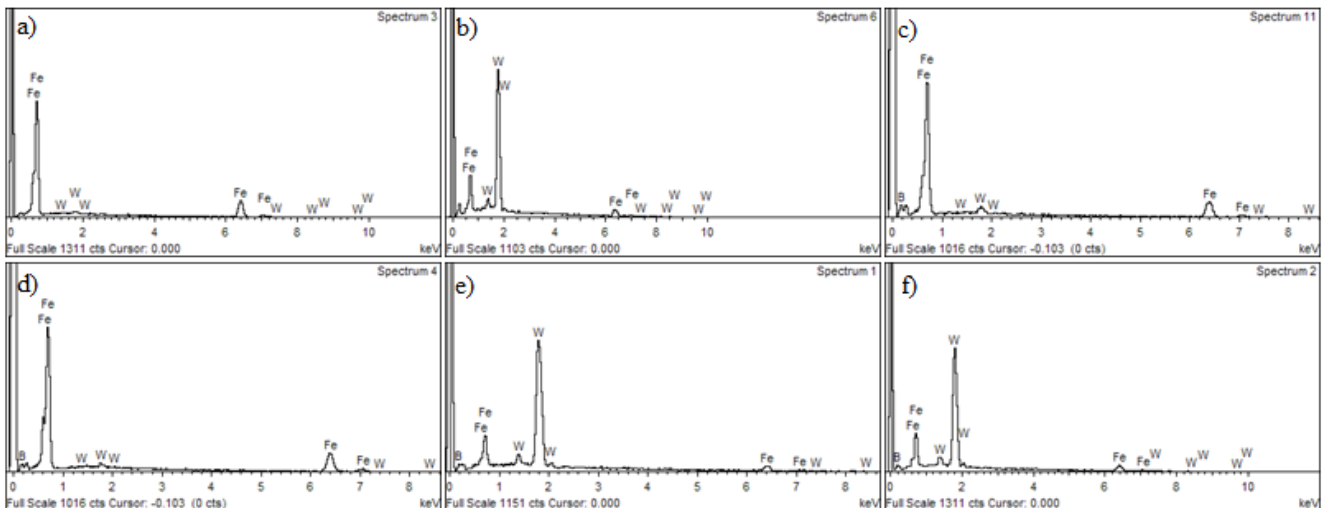


Fig. 3 EDX spectrum of the Fe in 72Fe-8W-20B alloy (a); μ – Fe₇W₆ in 35Fe-55W-10B alloy (b); FeB boride in 57Fe-7W-42B alloy (c); Fe₂B boride in 57Fe-7W-42B alloy (d); FeWB ternary boride in 70Fe-25W-5B alloy (e); FeWB ternary boride in 72Fe-8W-20B alloy (f)

Tab. 3 Identified phases and determined solubility

Alloy	Identified phase composition	W Solubility [at%]			Fe Solubility [at%]
		Fe ₂ B	FeB	Fe	W
1	FeB + Fe ₂ B + ternary boride	0.6	1.0	-	-
2	W + μ (W ₆ Fe ₇) + FeWB	-	-	-	5.0
3	α - Fe + μ (W ₆ Fe ₇) + FeWB	-	-	4.0	-
4	α - Fe + Fe ₂ B + FeWB	1.3	-	0.6	-

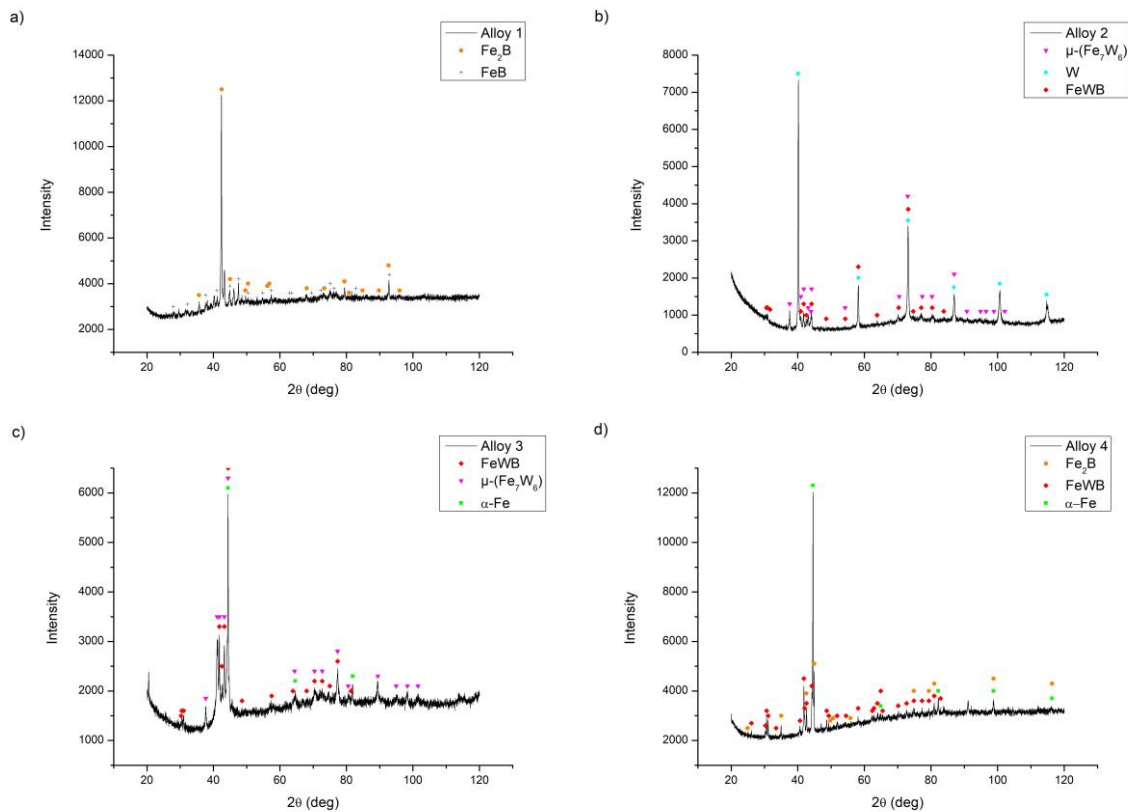


Fig. 4 X-ray diffraction pattern of the investigated Fe-W-B alloys after annealing at 1323 K: 57Fe-7W-42B (a); 35Fe-55W-10B alloy (b); 70Fe-25W-5B alloy (c); 72Fe-8W-20B alloy (d)

The phases observed in alloy 3 i.e. α - Fe + μ (W₆Fe₇) + FeWB in this study, are in accordance with isothermal sections at 1323 K reported by Leithe-Jasper et al. [11]. The laves phase (Fe₂W) at 1273 K was observed by Has et al. [10]. Laves phase (Fe₂W) was also reported stable by OuYang et al. [12] at temperature of 1323 K, but not observed by Leithe-Jasper et al. [11] at the same temperature. In this study at temperature of 1323 K, laves phase (Fe₂W) is not found to be stable.

In alloy 1, besides the two iron borides FeB and Fe₂B the existence of a ternary boride is confirmed by SEM – EDX analysis. Previous studies suggest the existence of W₂FeB₂, see [10-12]. Herein, the existence of this phase could not be confirmed or altogether dismissed. The XRD analysis was not able to confirm the W₂FeB₂. Also, SEM – EDX-spectra shows boride with very high W and Fe solubility. Further, analysis is needed to explicitly identify W₂FeB₂ phase stability at this temperature. According to Rogl [9] the W₂FeB₂ ternary phase generally can appear in two structural modifications, orthorhombic and tetragonal. The low-temperature orthorhombic form of W₂FeB₂ has been observed at 1050 °C by Leithe-Jasper et al. [11] at 1323 K. W₂FeB₂ phase is characterized by very high hardness, wear resistance and corrosion resistance properties [16].

FeWB phase was observed in alloys 2-4. FeWB ternary boride is confirmed stable in this study by experimental investigation. The FeWB phase is the lowest boron-content ternary phase present

in this system. FeWB phase is observed at 1323 K by Leithe-Jasper et al. [11] and OuYang et al. [12]. The existence of the FeWB phase has been already confirmed at even lower temperature of 1173 K by Kuzma et al. using XPD on sintered powder compacts for 480 h [17].

μ -phase (W_6Fe_7) has been observed in both alloy 3 and alloy 4. Boron solubility in μ -phase (W_6Fe_7) was not observed. Binary Fe-W phase diagram, suggest formation of this phase at high temperatures from the liquid, during solidification. The μ -phase (W_6Fe_7) has a narrow homogeneity range in the Fe-rich side of the system at 1323 K. The existence of this phase was confirmed by previous studies, see [11-12]. This phase has a detrimental effect on mechanical properties i.e. causes embrittlement [18].

In alloy 1, iron borides FeB and Fe₂B are found stable at 1323 K. Fe₂B iron boride is also observed at 1323 K in alloy 4. On the bases of the related Fe-B binary diagram, the iron borides in the system form at high temperatures, from the liquid, during solidification of the arc-melted alloys. The subsequent process of long-term isothermal annealing, results in equilibrium chemical composition of the phases present in these alloys. This results are in accordance with previously reported results, see [10-12].

The experimental results obtained in this study, i.e. phases present in each of the equilibrated alloys, as well as, equilibrium phase compositions, were used to determine part of the isothermal section of the Fe-W-B phase diagram at 1323K as it is shown in Figure 5.

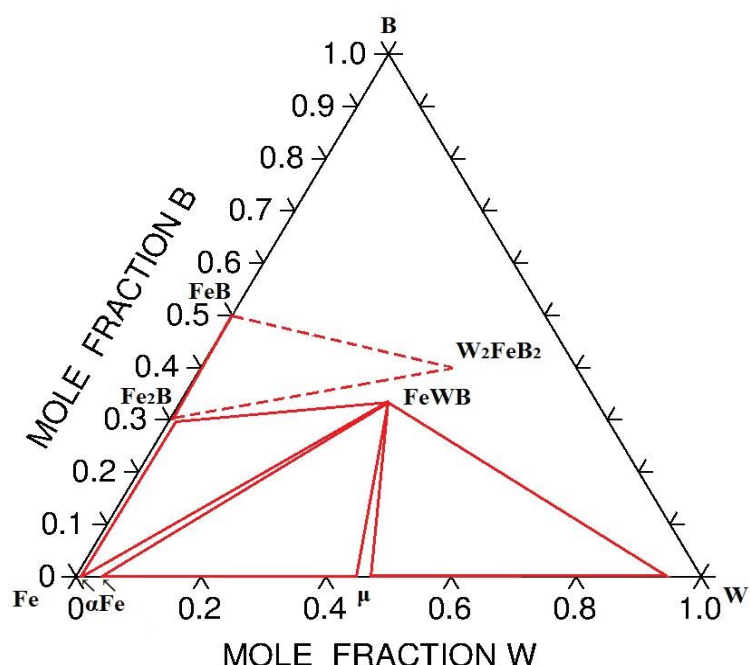


Fig. 5 The experimentally determined part of isothermal section of the Fe-W-B phase diagram at 1323 K

SUMMARY

In this study, phase equilibria in Fe-W-B alloys was experimentally investigated using equilibrated alloys with varying composition annealed long term at 1323K. The results can be summarized as follows:

- (i) Two iron borides FeB and Fe₂B, intermetallic μ – phase (Fe_7W_6), α - Fe and W, as well as, ternary WFeB boride are found in equilibrium in the investigated alloys at 1323 K
- (ii) In these alloys the following three-phase regions are found: W + FeWB + Fe_7W_6 in alloy 2, μ (Fe_7W_6) + FeWB + Fe in alloy 3 and Fe + FeWB + Fe₂B in alloy 4.
- (iii) Solubilities of the third element in the binary phases as well as, solubility in solid solutions of iron and tungsten in the investigated alloys was determined.
- (iv) Ternary phase FeWB is found in equilibrium.

Based on the experimental results, part of isothermal section of the Fe-W-B system at 1323 K was suggested.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by Slovak Grant Agency VEGA under the project No. 2/0073/18.

REFERENCES

- [1] Fokwa P.T.B. Borides: Solid-State Chemistry. Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry, 2014, p.1-14
- [2] Gu Q. et al. Transition Metal Borides: Superhard versus Ultra-incompressible. Advanced Materials, 2008, Vol.20, No.19, p. 3620-3626
- [3] Li J. et al. Reactive synthesis of FeWB powders and preparation of bulk materials. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014, Vol.46, p. 80-83
- [4] Hongwei Y. et al. Microstructure Evolution and Phase Transformation of FeWB Based Cermets During the Vacuum Sintering. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, Vol 47, No.2, p. 463-468
- [5] Li C. et al. Study on the synthesis behavior of Fe–W–B powders and the preparation of bulk. Advanced Powder Technology, 2015, Vol. 26, No.5, p. 1410-1416
- [6] Li C. et al. A novel route of synthesising Fe–W–B alloy powders and characterisation thereof. Powder Metallurgy, 2017, Vol.60, No.4, p. 241-248
- [7] Li C. et al. Phase evolution of Fe–W–B powders and stability of FeWB ternary boride prepared by reactive synthesis. Materials Research Express, 2018, Vol.5, No.1, p.1-7
- [8] Liu X. et al. Effects of Tungsten Addition on the Microstructure and Corrosion Resistance of Fe-3.5B Alloy in Liquid Zinc. Materials (Basel),2017, Vol.10, No.4, p. 1-14
- [9] Rogl P. Boron – Iron – Tungsten. Ternary Alloy Systems Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data, 2008, Vol. 11D1, p. 455-463
- [10] Haschke H. et al. Untersuchungen in den Dreistoffen: {Mo, W}-{Fe, Co, Ni}-B. Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften, 1966, Vol.97, No.5, p. 1459-1468
- [11] Leithe Jasper A. et al. Reinvestigation of Isothermal Sections in M(M=Mo, W)-Fe-B Ternary Systems at 1323 K. Journal of the Japan Institute of Metals, 2000, Vol. 64, No.2, p.154-162
- [12] OuYang X. et al. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the B-Fe-W ternary system. Calphad, 2018, Vol. 63, p. 212-2019
- [13] Villar P. Pearson's Handbook Desk Edition, ASM International, Ohio, 1997
- [14] Ferro R. et al. Intermetallic chemistry, Elsevier, Oxford, 2008
- [15] Villars P. Inorganic Solid Phases, Springer, Heidelberg, 2016
- [16] Abakay E. et al. Wear Properties of TIG Surface Alloyed Steel with 50%Fe-10%W-40%B Alloy. Acta Physica Polonica A, 2015, Vol.127, No.4, p. 957-960
- [17] Kuz'ma B. et al. Crystal Structure of the Compounds MoCoB, WCoB, and WFeB. J. Struct. Chem., 1968 Vol. 9, No.2, p. 268–269
- [18] Geddes B. et al. Superalloys: Alloying and Performance, ASM International, Ohio, 2010

CEMENTÁCIA ROZTOKU PO LÚHOVANÍ ÚLETOV Z PYROMETALURGICKEJ RAFINÁCIE MEDI

DUŠAN KLEIN, DUŠAN ORÁČ

Ústav recyklačných technológií, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie,
Technická univerzita v Košiciach, Košice

ABSTRAKT

V hutníckom priemysle vzniká množstvo odpadov, ktoré majú materiálový potenciál. Jedným z týchto odpadov je aj úlet z pyrometalurgickej rafinácie medi, ktorý obsahuje približne 30 % zinku. Lúhovaním tohto úletu v 1 M kyseline sírovej pri teplote 80 °C sa získal roztok s obsahom záujmového kovu – zinku. Proces lúhovania v kyseline sírovej je neselektívny, preto je potrebné pred samotným získavaním zinku nežiaduce kovy ako meď, železo, nikel a olovo z roztoku odstrániť.

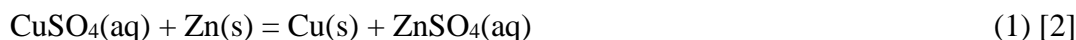
Cieľom príspevku je overiť možnosť cementácie roztoku po lúhovaní úletov z pyrometalurgickej rafinácie medi.

ÚVOD

Pre mnoho odpadov vznikajúcich v hutníctve je vhodnou cestou spracovania hydrometalurgia. Či už je to z dôvodu množstva vyprodukovaného odpadu alebo jeho zloženia. Medzi odpady vhodné na hydrometalurgické spracovanie patria aj úlety z pyrometalurgickej rafinácie medi.

Tieto úlety obsahujú veľké množstvo zinku, približne 33 %, ale tiež 7 % medi a ďalšie kovy ako nikel a olovo. Lúhovaním úletov v kyseline sírovej prechádzajú všetky tieto kovy do roztoku. Pred získaním zinku z roztoku je potrebné tento roztok rafinovať – odstrániť nežiaduce kovy [1].

Jednou z možností odstránenia kovov z roztoku je cementácia. Princíp cementácie je založený na vytesnení ušľachtilejšieho kovu z roztoku menej ušľachtilým. Chemická reakcia vytesnenia medi z roztoku zinkom je znázornená rovnicou (1):



Cementáciu medi z roztoku pomocou zinku úspešne overili viacerí autori vo svojich prácach. Javí sa preto vhodné využitie tejto metódy aj pri odstránení medi z roztoku po lúhovaní úletov z pyrometalurgickej rafinácie medi. Cementáciou by malo byť možné odstrániť z roztoku aj železo, nikel a olovo nakoľko majú vyšší štandardný potenciál ako zinok [3 – 6].

PODMIENKY EXPERIMENTU

Roztok použitý na cementáciu sa získal lúhovaním úletov z pyrometalurgickej rafinácie medi z druhotných surovín v 1 M H₂SO₄. Okrem záujmového kovu – zinku, roztok obsahuje aj meď, železo a ďalšie kovy. Koncentrácia kovov v roztoku je zobrazená v Tab. 1.

Tab. 1 Koncentrácia kovov v roztoku

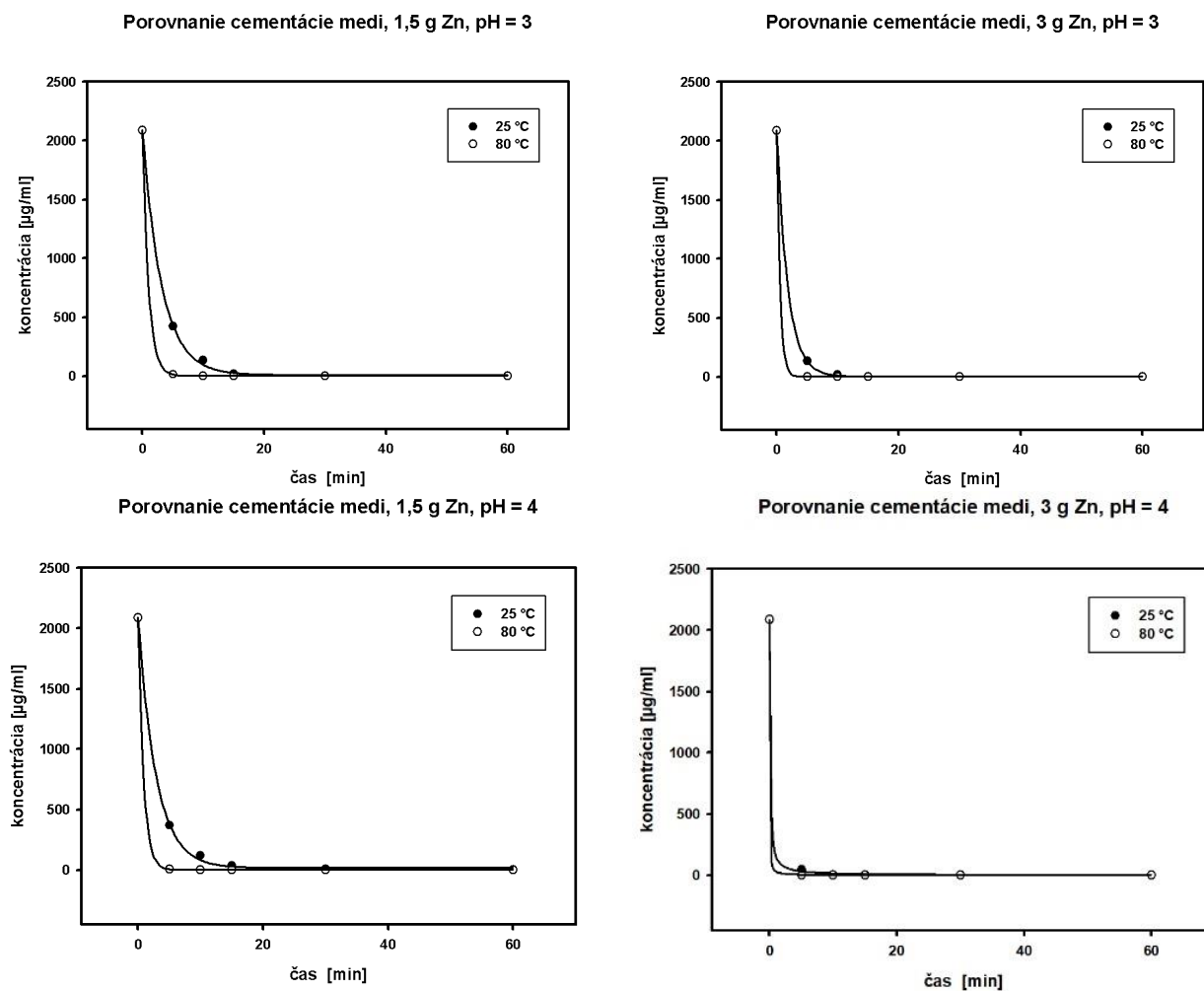
Kov	Zn	Cu	Fe	Ni	Pb
Koncentrácia [µg/ml]	8620	2088,4	168	6,18	6,91

Na cementáciu sa použil práškový zinok v dvoch hmotnostiach 1,5 a 3 g. Objem roztoku bol vo všetkých prípadoch 400 ml. Pred samotnou cementáciou sa upravilo pH roztoku na hodnotu 3 resp. 4 pomocou 4 M roztoku NaOH. Experimenty sa uskutočnili ako pri teplotách 25 a 80 °C. Vzorky sa odoberali v 5, 10, 15, 30 a 60 minúte.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Cementácia medi

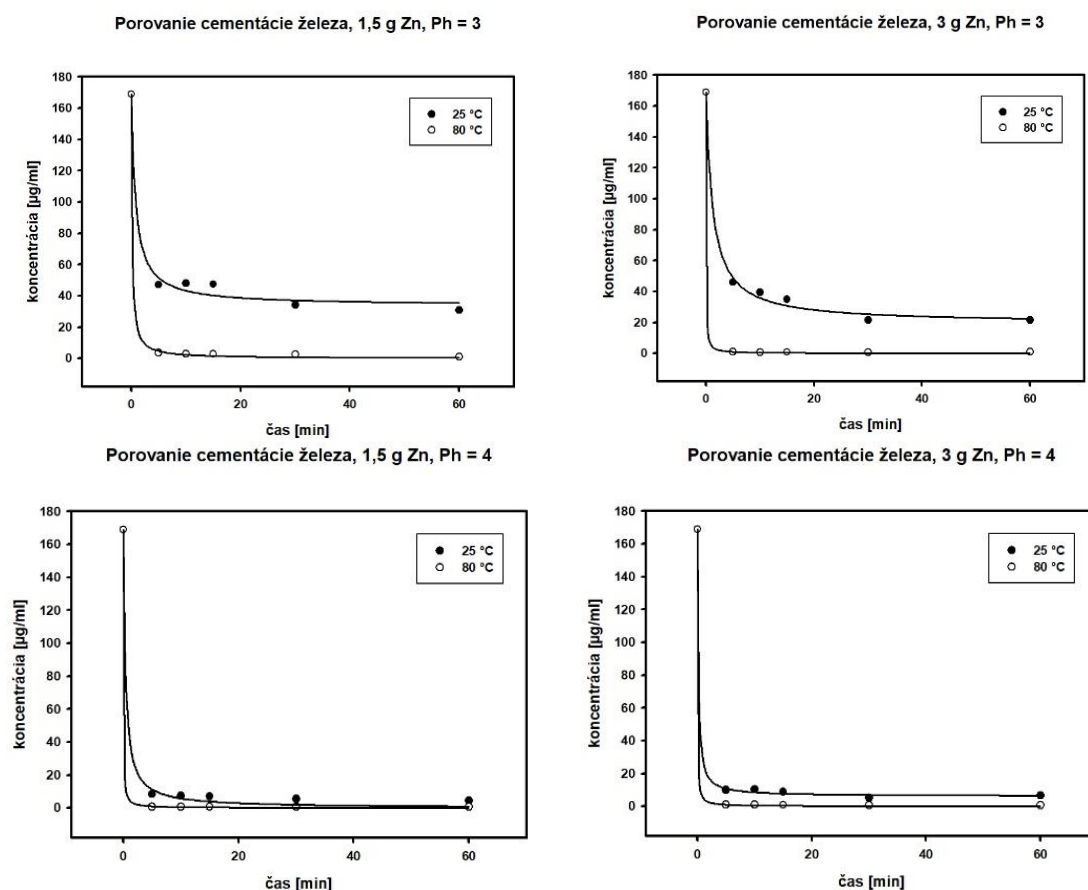
Na cementáciu medi mala najväčší vplyv teplota. Pri teplote 80 °C sa už v pätnástej minúte znížila koncentrácia medi v roztoku pod 1 µg/ml pri oboch množstvách práškoveho zinku ako aj pri oboch hodnotách pH. Pri teplote 25 °C a pH = 3 sa so zvýšeným množstvom práškoveho Zn zvýšila rýchlosť cementácie. Pri pH = 4 bolo urýchlenie cementácie ešte výraznejšie a dosahovala hodnoty veľmi podobné ako pri teplote 80 °C. Vo všetkých prípadoch sa po hodine cementácie dosiahla koncentrácia Cu v roztoku pod úroveň 1 µg/ml. Na Obr. 1 sú zobrazené krivky cementácie pri rôznych podmienkach.



Obr.1 Krivky cementácie medi

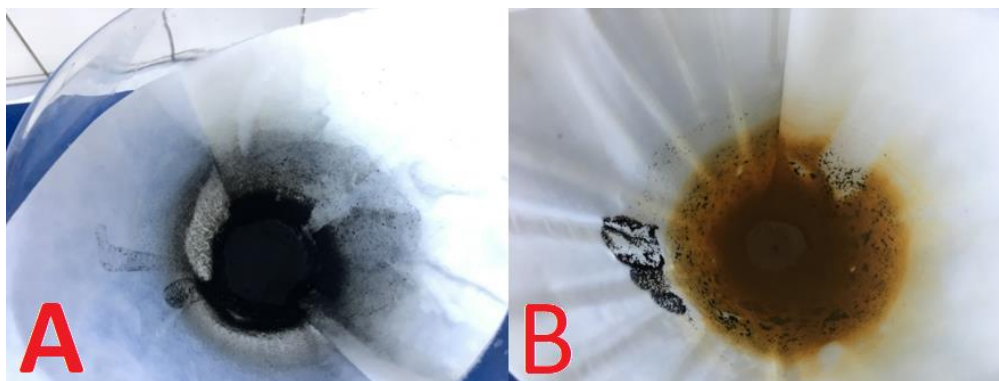
Cementácia železa

Podobne ako pri medi, aj pri cementácii železa mala najvýznamnejší vplyv teplota. Pri teplote 80 °C, pri všetkých podmienkach, prebehla cementácia železa veľmi rýchlo a už v piatej minúte klesla koncentrácia železa v roztoku približne na úroveň 1 µg/ml. Pri teplote 25 °C cementáciu výrazne ovplyvnilo pH. Pri navážke práškoveho zinku 1,5 g a pH = 3 sa koncentrácia železa v roztoku znížila na 30,89 µg/ml, zatiaľ čo pri pH = 4 sa koncentrácia znížila na 4,49 µg/ml. Pri navážke práškoveho zinku 3 g a pH = 3 sa koncentrácia železa v roztoku znížila na 21,55 µg/ml a pri pH = 4 na 6,55 µg/ml. Na Obr. 2 sú zobrazené krivky cementácie pri rôznych podmienkach.



Obr.2 Krivky cementácie železa

Pri teplote 80 °C a pH = 4 dochádzalo okrem cementácie železa aj k jeho vyvrážaniu vo forme oxidu. To sa dalo pozorovať po prefiltrovaní roztoku po cementácii. Na **Obr. 3 A** je zobrazená cementačná zráž bez prítomnosti vyvráženého železa, na **Obr.3 B** je zobrazená cementačná zráž spolu s vyvráženým železom.



Obr. 3 Porovnanie cementačnej zráže

Účinnosť odstránenia železa z roztoku sa prejavovala aj vo finálnom zafarbení roztoku. Nedostatočné odstránenie železa spôsobovalo oranžové zafarbenie roztoku. Pri úplnom odstránení železa bol roztok číry. Porovnanie roztokov po cementácii je zobrazené na **Obr. 4**.

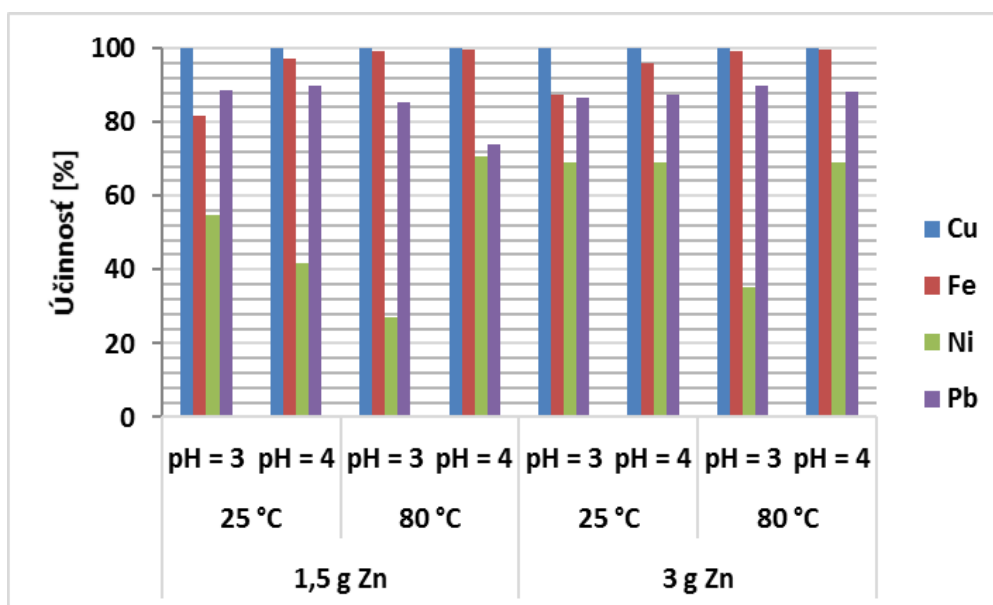


Obr. 4 Roztoky po cementácii

Cementácia olova a niklu

Úroveň cementácie niklu sa líšila v závislosti od podmienok. Najlepšie výsledky sa dosiahli pri teplote 80 °C, pH = 4 a 1,5 g práškového zinku, kedy bola koncentrácia niklu v roztoku 1,8 µg/ml. Naopak najhoršie výsledky, 4,5 µg/ml Ni, sa dosiahli pri teplote 80 °C, pH = 3 a 1,5 g práškového zinku. Cementácia olova prebiehala pri všetkých podmienkach veľmi podobne kedy sa už v desiatej minúte pohybovala koncentrácia olova v roztoku okolo úrovne 1 µg/ml.

Na Obr. 5 sú zobrazené kompletne výsledky účinnosti cementácie po 1 hodine a všetkých podmienkach.



Obr. 5 Účinnosť cementácie jednotlivých kovov

ZÁVER

Z výsledkov experimentov je zrejmé, že cementácia medi dosiahla takmer 100 %-mú účinnosť pri všetkých podmienkach. Cementácia navyše prebehla rýchlo nakoľko už v 15. minúte boli dosiahnuté maximálne hodnoty cementácie. Koncentráciu medi v roztoku sa podarilo znížiť na menej ako 1 µg/ml z pôvodných 2088,4 µg/ml.

Pri cementácii železa mala výrazný vplyv teplota. Pri teplote 80 °C bola účinnosť cementácie vyššia ako 99 % a koncentrácia železa v roztoku sa nížila na cca 1 µg/ml.

Úroveň cementácie niklu sa pohybovala od 35 % do 70 %. Najlepšie výsledky sa dosiahli pri oboch navážkach práškového zinku, teplote 80 a $\text{pH} = 4$. Pri týchto podmienkach koncentrácia niklu klesla na 1,8 $\mu\text{g/ml}$.

Cementáciou sa podarilo znížiť koncentráciu medi, železa a olova v roztoku na menej ako 1 $\mu\text{g/ml}$. Koncentráciu niklu sa podarilo znížiť na menej ako 2 $\mu\text{g/ml}$.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0724/17 a za jeho finančnej podpory. Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-14-0591.

LITERATÚRA

- [1] Klein D., Oráč D. Treatment of anode furnace dust in sulfuric acid In: Metallurgy Junior 2018, Technical University of Košice, 2018, ISBN: 978-80-553-2971-0
- [2] Trpčevská J. Neželezné kovy, Košice TU, 2017, ISBN: 978-80-553-3140-9
- [3] Karavasteva M. Kinetics and deposit morphology of copper cementation onto zinc, iron and aluminium. Hydrometallurgy, 2005, Vol. 76, p.149 – 152
- [4] Gros F. et al. Copper cementation on zinc and iron mixtures: Part 1: Results on rotating disc electrode. Hydrometallurgy, 2011, Vol. 106, p.127 – 133
- [5] Ahmed I.M. et al. Cementation of copper from spent copper-pickle sulfate solution by zinc ash. Hydrometallurgy, 2011, Vol. 110, p.62 – 66
- [6] Demirkiran N. et al. A kinetic study of copper cementation with zinc in aqueous solutions. Int. J. Miner. Process, 2007, Vol. 82, p.80 – 85

VYUŽITIE CEMENTÁCIE V PROCESSE SPRACOVANIA PRIEMYSELNÝCH ODPADOV S OBSAHOM CÍNU

JAKUB KLIMKO, DUŠAN ORÁČ

Ústav recyklačných technológií, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie,
Technická univerzita v Košiciach, Košice

ABSTRAKT

Kal, ktorý vzniká počas elektrolytického pocínovania ocelových plechov je z pohľadu obsahu kovov významným sekundárnym zdrojom. Obsahuje zvyčajne viac ako 50% cínu. Hydrometalurgické spracovanie kalu pozostáva z viacerých krokov medzi ktoré patrí lúhovanie v kyseline chlorovodíkovej a elektrolytické vylučovanie cínu. Proces elektrolytického vylučovania negatívne ovplyvňuje prítomnosť antimónu a bizmutu, ktoré znižujú celkovú účinnosť a tak isto aj kvalitu získaného cínu. Z toho dôvodu je vhodné tieto nečistoty z roztoku pred elektrolytickým vylučovaním odstrániť. Táto práca sa venuje rafinácií získaných výluhov využitím cementácie. Experimenty prebiehali pri teplotách 20, 40 a 60°C pri pomeroch cementátora a kvapalnej fázy 1:60, 2:60, 3:60 a 4:60 za použitia cínového a železného prachu. Cementované roztoky boli počas experimentov miešané konštantnou rýchlosťou 400 otáčok za minútu. Účinné odstránenie nečistôt bolo dosiahnuté pri cementácii železným prachom v pomere 2:60 pri teplote 20°C čím sa z roztoku podarilo odstrániť 99,14% bizmutu a 98,49% antimónu.

ÚVOD

Neodmysliteľnou súčasťou priemyselnej činnosti je aj tvorba vedľajších produktov – odpadov. V ideálnom prípade vznikajú vo forme, ktorá umožňuje ich opätovné využitie v procese ako vratný odpad. Existujú avšak aj prípady, kedy z dôvodu ich fázového zloženia nie je takéto využitie bez zavedenia dodatočných chemických postupov možné. Takýmto typom odpadu je aj kal vznikajúci počas elektrolytického pocínovania ocelových plechov. Cín obsiahnutý v elektrolyte sa pri kontakte s kyslíkom postupne oxiduje a usádza sa na dne elektrolytického článku. Kal z pocínovania obsahuje od 30 do 60 % cínu prevažne v oxidickej forme.

Jednou z možností spracovania kalu z pocínovania je hydrometalurgické spracovanie pozostávajúce z lúhovania, v ktorom sa cín prevedie z kalu do roztoku, a následne sa elektrolyticky vylučuje zo získaných roztokov [1]. Problém nastáva v prípade, ak kal obsahuje aj nežiaduce prímеси ako sú antimón a bizmut. Prítomnosť týchto kovov negatívne ovplyvňuje čistotu získaných produktov a spôsobuje komplikácie pri elektrolytickom vylučovaní, kedy dochádza k pasivácii elektród a výrazným elektrickým stratám.

Táto práca sa zaoberá štúdiom možností rafinácie roztoku pred samotným elektrolytickým vylučovaním s cieľom odstránenia antimónu a bizmutu z roztoku. Pre tento účel sa pre štúdium zvolila metóda cementácie, ktorá na základe elektrochemického radu napätia kovov môže v prípade vhodne zvoleného cementátora, kovu s nižším oxidačno-redukčným potenciálom, z roztoku vytesniť/vycementovať kovy s vyšším oxidačno-redukčným potenciálom. Porovnanie je uvedené v tab. 1.

Tab. 1: Porovnanie oxidačno-redukčných potenciálov jednotlivých kovov [3]

Ga < Fe < Cd < In < Tl < Co < Ni < In < Sn < Pb < W < H ₂ < Mo < Ge < Sb < As < Bi < Cu
--

PODMIENKY EXPERIMENTU

Analytické metódy

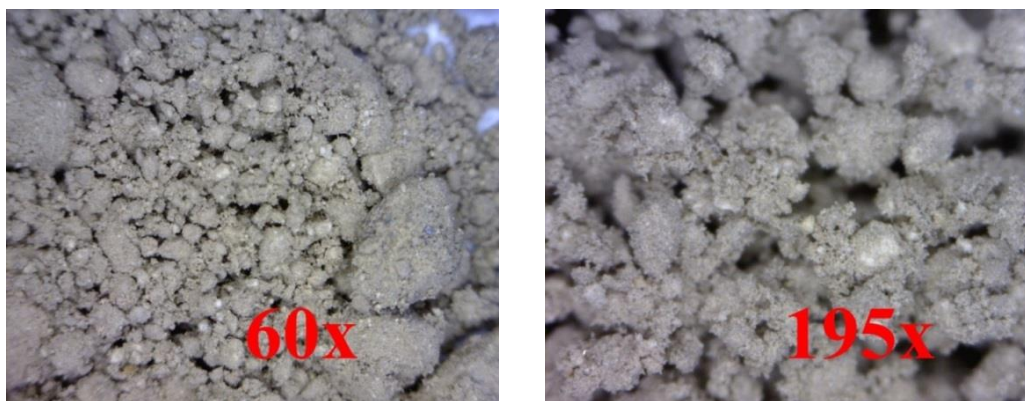
Chemické zloženie vstupných vzoriek, medziproduktov a produktov bolo určené metódou AAS na zariadení Varian Spectrometer AA20+ a metódou XRF na zariadení Shimadzu EDX-7000/8000. Optické pozorovania boli vykonané na digitálnom mikroskope Dino-Lite MZK 1701 so 195 násobným zväčšením 195x.

Vstupný materiál

Vstupný roztok bol získaný lúhovaním vysušeného a podrveného kalu z pocínovania v roztoku kyseliny chlorovodíkovej. Kal je znázornený na obr. 1 a chemické zloženie kalu je uvedené v tab. 2.

Tab. 2: Chemické zloženie kalu z pocínovania vykonané metódou AAS [3]

Vzorka	Sn	Fe	Zn	Cu	Pb	Ni	Sb	Mg	Bi
Obsah [%]	63,20	0,57	0	0,07	0	0	0,75	0,06	0,58



Obr. 1: Optické pozorovanie kalu z pocínovania so zväčšením 60 x a 195 x.

Optimálne podmienky získania výluhu z daného typu odpadu sa v predchádzajúcom štúdiu stanovili na lúhovanie v 4M HCl pri teplote 70°C po dobu 5 hodín a miešani 300 ot./min. pri pomere kvapalnej a tuhej fázy 20. Týmto spôsobom bolo možné do roztoku previesť 99,9% v kale prítomného cínu. Chemické zloženie výluhu je uvedené v tab. 3 [3].

Tab. 3: Chemické zloženie roztoku po lúhovaní kalu z pocínovania [3]

Kov	Sn	Fe	Sb	Bi
Koncentrácia [µg/ml]	31808	418,16	352,4	153,32

Cementácia

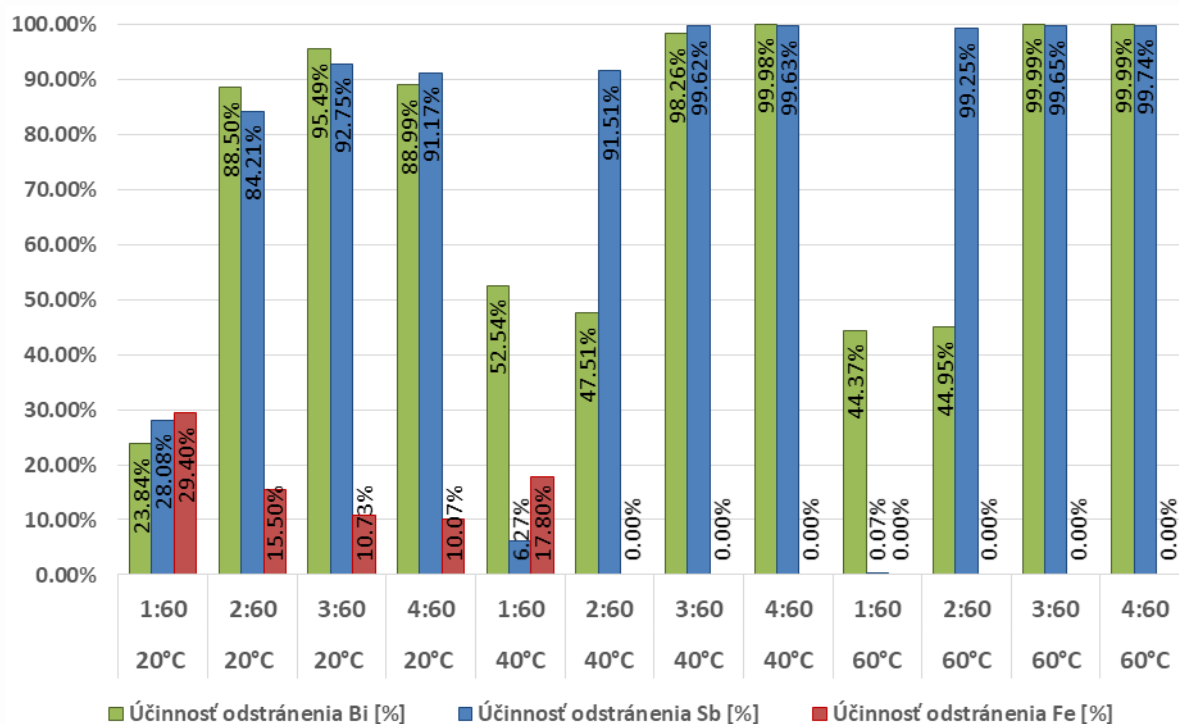
Experimenty cementácie sa uskutočnili v sklenenej aparatúre umiestnenej vo vodnom kúpeli s možnosťou ohrevu. Ako cementátor sa použil práškový cín a práškové železo v pomere tuhej a kvapalnej fázy 1:60, 2:60, 3:60 a 4:60. Experimenty sa uskutočnili pri teplotách 20°C, 40°C a 60°C. Cementované roztoky boli miešané z hora rýchlosťou 400 ot./min po dobu 60 minút.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

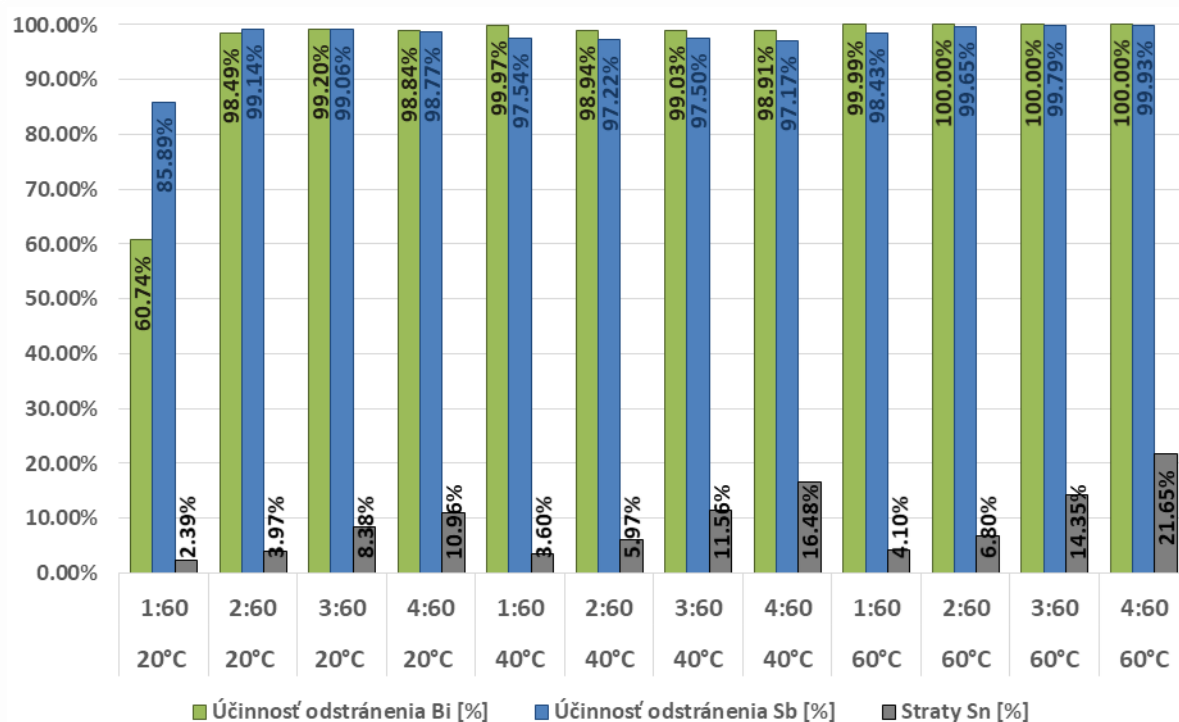
Pre efektívne elektrolytické získavanie cínu bolo z roztoku nutné odstrániť antimón a bizmut, ktoré sa do výluhu dostali spolu s cínom v procese lúhovania. Tieto kovy sa z dôvodu ich vyšších oxidačno-redukčných potenciálov uvedených v elektrochemickom ráde napätia kovov vylučujú skôr ako samotný cín, čo spôsobuje zníženie kvality získaných depozitov a celkovú účinnosť elektrolyzy. Pre účel rafinácie roztoku bola zvolená lacná a technicky nenáročná metóda: cementácia.

Výsledky cementácie

Vypočítaná účinnosť cementácie z porovnania výsledkov AAS analýzy roztoku pred cementáciou a po cementácii pri teplotách 20°C, 40°C a 60°C a pri pomeroch tuhej a kvapalnej fázy 1:60, 2:60, 3:60, 4:60 sú pre cínový prach uvedené na obr. 2. a pre železný prach na obr. 3.



Obr. 2: Účinnosť cementácie s cínovým prachom: 60 min, 400 ot./min



Obr. 3: Účinnosť cementácie so železným prachom: 60 min, 400 ot./min

Z výsledkov oboch typov cementácií vyplýva, že zvyšovanie množstva cementátora, ktorým sa zväčšuje celkový povrch na ktorom môžu prebiehať substitučné reakcie cementácie a zvyšovanie teploty majú pozitívny vplyv na účinnosť odstránenia antimónu a bizmutu z roztoku.

Cementácia cínovým prachom je výhodná z dôvodu, že sa do roztoku nepridávajú iné látky, ktoré ho znečisťujú. Z výsledkov vyplýva, že použitím nízkych hmotností cementátora nedochádza k efektívnemu

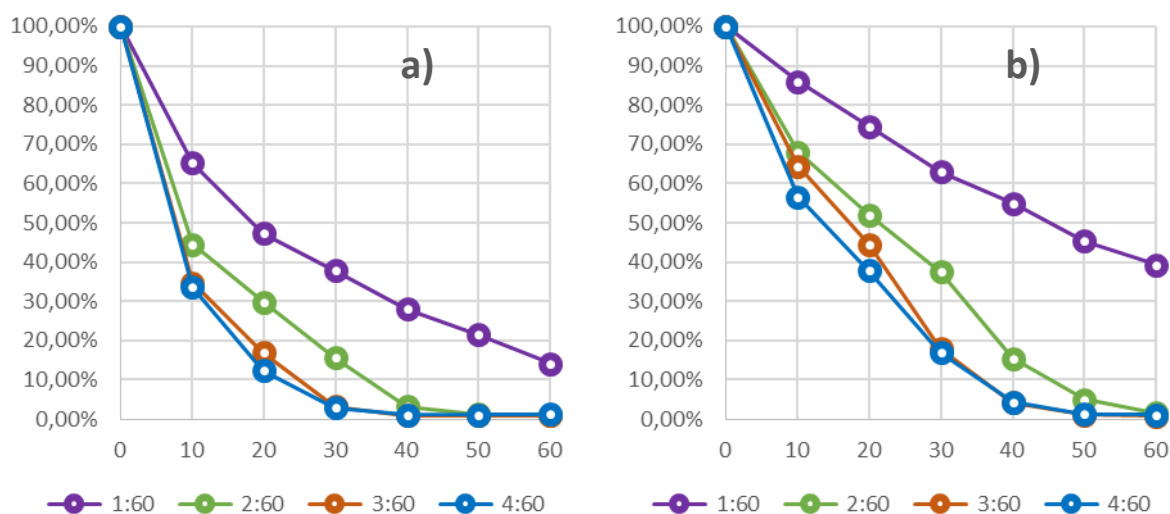
odstráneniu nečistôt z roztoku. Pre účinné odstránenie nečistôt z roztoku je nutné použiť 3 g na 60ml roztoku pri teplote 40°C. Nevýhodou tohto procesu je, že veľká časť cementátora prechádza do roztoku v dôsledku lúhovania a nielen v dôsledku substitučnej reakcie cementácie. Na jednej strane dochádza k zvýšeniu koncentrácie cínu v roztoku, na strane druhej je tento proces neefektívny, keďže je nutné použiť 3g cínového prachu, pričom v roztoku sa nachádza len 1,86g cínu. Nevýhodou použitia cínu ako cementátora je tiež jeho vysoká cena čo vplyva na ekonomiku celého procesu. Z toho dôvodu je cementácia cínom nevhodná a ďalej bola študovaná cementácia železným prachom.

Cementácia železným prachom je výhodná z dôvodu jeho nízkej ceny. Jeho prítomnosť v roztoku po cementácii nepredstavuje problém z hľadiska ďalšieho kroku spracovania, ktorým je elektrolytické vylučovanie. V procese elektrolytického vylučovania nedochádza k redukcii železa na katóde spolu s cínom, takže čistota získaného cínu nie je ovplyvňovaná.

Pri cementácii železným prachom je nutné nájsť podmienky, pri ktorých sa odstráni antimón a bizmut, ale cín ostane v roztoku. Účinne odstránenie cínu z roztoku bolo dosiahnuté pri teplote okolia za použitia 2 g na 60 ml roztoku. Straty cínu pri daných podmienkach boli 3,98 %. Účinnosť odstránenia antimónu 99,14% a bizmutu 98,49%.

V ďalšom kroku štúdia procesu cementácie boli vykonané experimenty cementácie so železným prachom pri 20°C s odberom vzoriek v časových intervaloch 10 minút s celkovou dĺžkou 1 hodiny. Účinnosť odstraňovania bizmutu a antimónu z roztoku v čase je znázornená na obr. 4.

Výsledky potvrdili, že cementácia so železným prachom v pomere 2:60 pri teplote okolia je pre odstránenie nečistôt z roztoku dostačujúca. Viac ako 99% antimónu bolo odstránených v 50. minúte experimentu a v prípade bizmutu bolo to bolo v 60 minúte. Z výsledkov vyplýva, že pre odstránenie oboch nečistôt je nutné roztok cementovať minimálne 60 minút. Porovnanie koncentrácie kovov v roztoku pred a po cementácii je uvedené v tab. 4.



Obr. 4: Účinnosť odstránenia antimónu (a) a bizmutu (b) v čase pri teplote 20 °C

Tab. 4: Chemické zloženie roztoku po lúhovaní kalu z pocínovania a roztoku po cementácii

Vzorka	Sn [µg/ml]	Fe [µg/ml]	Sb [µg/ml]	Bi [µg/ml]
Výluh pred cementáciou	31808	418,16	352,4	153,32
Rafinovaný výluh [Fe, 2:60, 20°C]	30545	3260	5.27	2.99

ZÁVER

Kal z pocínovania je vzhľadom na vysoký obsah cínu zaujímavou druhotnou surovinou. V kroku lúhovania kalu v kyseline chlorovodíkovej do roztoku prechádzajú aj nečistoty ako sú antimón a bizmut, ktoré v nasledujúcom kroku elektrolytického vylučovania znižujú čistotu získaného cínu a účinnosť elektrolýzy. V tejto štúdií boli skúmané možnosti rafinácie roztokov po lúhovaní kalu z pocínovania za pomoci cementácie. Z experimentov vyplynulo nasledovné:

- zvyšovaním množstva cementátora a zvyšovaním teploty cementácie sa zvyšuje účinnosť odstránenia Sb a Bi,
- cementácia cínovým prachom je výhodná z dôvodu, že kov prechádzajúci do roztoku z cementátora do roztoku nevnaša ďalšie nežiaduce prímеси,
- v prípade cementácie cínovým prachom pri nízkej teplote dochádza aj k odstráneniu železa z roztoku,
- pre účinné odstránenie Sb a Bi za pomoci cínového prachu je nutné použiť až 3g cementátora na 60ml roztoku pri teplote 40°C, pričom v danom objeme je vylúhovaných len 1,9g cínu z čoho vyplýva, že pre vycementovanie je nutné použiť viac cínového prachu ako sa reálne v roztoku nachádza.
- cementácia železným prachom je výhodná z dôvodu jeho nižšej ceny a železo sa počas nasledujúceho elektrolytického získavania cínu neredukuje na katóde spolu s cínom.
- počas cementácie železným prachom avšak môže dochádzať aj k nežiaducemu vycementovaniu cínu z roztoku.
- účinné odstránenie Sb a Bi železným prachom bolo dosiahnuté pri teplote 20°C a pri pomere cementátora 2g na 60ml roztoku.
- pri daných podmienkach sa dosiahla účinnosť odstránenia antimónu 99,14%, bizmutu 98,49% a straty cínu predstavovali 3,98%.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-14-0591. Táto práca vznikla v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0724/17 a za jeho finančnej podpory.

LITERATÚRA

- [1] Stefanowicz T. Tin recovery from an electroplating sludge. Resources, Conservation and Recycling. Vol. 6, 1991, p. 61-69
- [2] Standard Electrode Potentials in Aqueous Solution at 25°C [online]. [Cit. 2019-5-15]. Dostupné na internete: <<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Tables/electpot.html>>
- [3] Urban-Kobialková I., Oráč D., Klimko J., Havlík T. Leaching of the tin sludge from different solutions. Quo Vadis Recycling: proceedings of the 6th international Conference, High Tatras. 2017. p. 337-344. ISBN 978-80-553-3170-6

MOŽNOSTI HYDROMETALURGICKÉHO ZÍSKAVANIA YTRIA Z FLUORESCENČNÝCH LÁMP

ANNA KOCHMANOVÁ, ANDREA MIŠKUFOVÁ

Ústav recyklačných technológií, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie,
Technická univerzita v Košiciach, Košice

ABSTRAKT

Cieľom príspevku je zmapovať proces spracovania použitých fluorescenčných lúčových rúr za účelom získania jedného z prvkov vzácnych zemín (PVZ) – yttria hydrometalurgickými metódami. Prvým krokom bolo lúhovanie luminoforu vo vybraných médiách, kyseline sírovej a kyseline chlorovodíkovej. Sledoval sa vplyv koncentrácie činidla, doby lúhovania a teploty. Ako optimálne podmienky sa ukázali 1 M H₂SO₄, 80 °C, 60 min. a 4 M HCl, 60 °C, 60 min. Za daných podmienok prešlo do roztoku prakticky 100% yttria. V práci sa skúmali aj možnosti získavania yttria z reálnych roztokov, a to využitím a porovnaním metód zrážania kyselinou šťaveľovou a hydroxidom sodným a kvapalinovej extrakcie. Zrážanie sa ukázalo síce ako efektívne (100 %-ný zisk yttria), avšak tento spôsob bol aj vzhľadom na zloženie výluhu značne neselektívny pre yttrium, a teda nevhodný pre spracovanie výluhu z fluorescenčných lúčových rúr. Najviac účinná a selektívna metóda sa prejavila práve kvapalinová extrakcia. Zvolil sa extraktant PC-88A, použitím ktorého sa v štyroch stupňoch extrakcie a s úpravou pH dosiahla účinnosť 80,61 % Y pri pomere O:A=1:1 a v jednom stupni bez úpravy pH 92,23 % Y pri pomere O:A=2:1.

ÚVOD

Prvky vzácnych zemín tvorí skupina lantanoidov a na základe podobných vlastností sa sem zaraďujú aj skandium a yttrium [1]. V súčasnosti sa prvky vzácnych zemín (PVZ) využívajú v čoraz väčšom meradle, čo je spôsobené nárastom tzv. "zelených technológií" ako sú napríklad elektrické vozidlá a miniaturizáciou rôznych druhov elektrozariadení (magnety v mobilných telefónoch a pod.). Nakoľko sa dopyt po PVZ neustále zvyšuje a trh s touto komoditou ovláda Čína, Európska únia (EÚ) zaradila tieto kovy medzi kritické suroviny už v roku 2011 a patria tam dodnes [2]. Jedným z potenciálnych zdrojov yttria, ale aj iných prvkov vzácnych zemín ako je európium, terbium, lantán a céry sú napríklad aj fluorescenčné lampy (CFL). Tieto osvetľovacie technológie v posledných rokoch nahradili klasické žiarovky a momentálne sú už tiež pomaly na ústupe, nakoľko nové trendy v osvetľovaní patria ďalšej nastupujúcej technológii, LED (Light Emitting Diode) osvetleniu. Neustále sa rozvíjajúca modernizácia a pomerná jednoduchosť spracovania opotrebovaných fluorescenčných lúčových rúr z nich robí zaujímavý zdroj PVZ. Cieľom práce je overiť v laboratórnom meradle možnosť hydrometalurgického spracovania použitého luminoforu z CFL pomocou metód lúhovania, zrážania a kvapalinovej extrakcie a získať čistý produkt Y₂O₃.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Použitý materiál a podmienky experimentu

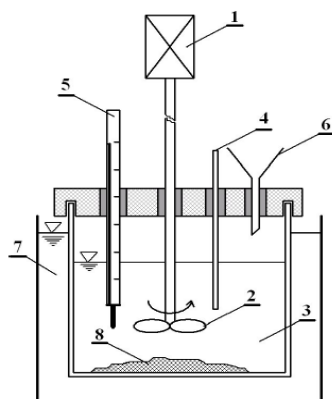
Pre experimenty lúhovania sa použili dve vzorky demerkurizovaného luminoforu z priemyselného spracovania CFL, označené ako CFL1 a CFL2. Fluorescenčný prach obsahoval väčšie častice skla, ktoré by mohli negatívne ovplyvňovať jednak samotný proces spracovania a jednak analýzy, sa podrobili sitovaniu na site o veľkosti oka 1 mm. Vstupné vzorky luminoforov pod 1 mm sa podrobili chemickej analýze pomocou atómovej absorpčnej spektrometrie (Varian AA240+ a HR-CS FAAS ContrAA 700, Analytik Jena AG, Nemecko) a fázovej analýze pomocou RTG difrakčnej fázovej analýzy (difraktometer Panalytical X-Pert Pro, software HighScore Plus). Výsledky chemickej analýzy použitých CFL vzoriek sú uvedené v Tab.1. Pre kvalitatívnu fázovú analýzu sa použil software High Score Plus. CFL vzorky obsahovali fázy Y₂O₃, (Y_{0.95}Eu_{0.05})₂O₃, SiO₂, Ca₈Eu₂(PO₄)₆O₂, Ca₄P₂O₉, CaCO₃.

Experimenty boli zamerané najmä na procesy lúhovania, zrážania a kvapalinovej extrakcie. Lúhovanie vzoriek sa realizovalo vo vodnom kúpeli s termostatom kontrolovanou teplotou (Obr. 1), pričom sa sledoval

vplyv použitého kyslého média (H_2SO_4 a HCl), jeho koncentrácie (0,5; 1 a 2 M H_2SO_4 a 0,5; 1; 2; 3; 4 a 5 M HCl), teploty (20, 40, 60 a 80 °C), K:P a doby lúhovania na výťažnosť Y a Eu do roztoku. Doba trvania experimentov bola 60 minút pri miešaní 400 otáčok za minútu. V zvolených časových intervaloch sa odoberali kvapalné vzorky a analyzovali na obsah Y, Eu a prípadne iných sprievodných prvkov (P, Ca a pod.) pomocou atómovej absorpčnej spektrometrie rovnako ako v prípade analýzy vstupnej vzorky. Po lúhovaní sa roztok prefiltraval a tuhý zvyšok po vysušení analyzoval na prítomnosť prvkov a fáz. Výpočet výťažnosti v hmot. % predstavoval pomer množstva vylúhovaného kovu v zvolenom čase k množstvu kovu vo vstupnej vzorke a zohľadňoval redukciiu objemu počas lúhovania, odparovanie vzorky a úbytok vzorky vplyvom vzorkovania.

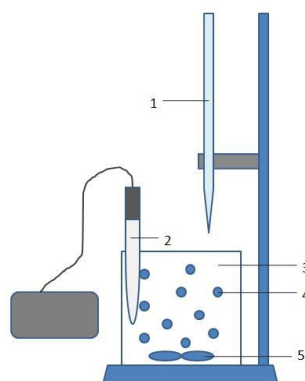
Tab. 1 Prvkové zloženie experimentálnych vzoriek

Prvok		Y	Eu	Ca	Nd	Si	Fe	Al	P
CFL 1	Množstvo [%]	2,74	0,34	8,26	0	34,67	0,38	0,27	1,81
CFL 2	Množstvo [%]	4,90	0,36	4,80	1,43	21,25	0,38	1,25	4,03



Obr. 1 Schéma aparatury použitej na lúhovanie fluorescenčného prachu [3] 1 – pohon miešadla, 2 – miešadlo, 3 – rmut, 4 – odber kvapalnej vzorky, 5 – teplomer, 6 – otvor na vsypanie vzorky, 7 – termostat, 8 – vzorka

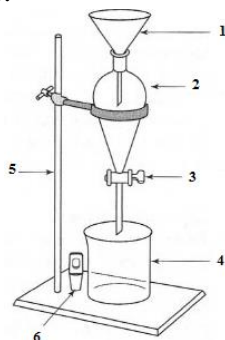
Zrážanie ytria zo získaných výluhov sa realizovalo použitím kyseliny šťaveľovej ($40 \text{ g.l}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a hydroxidom sodným (6 resp. 9 M NaOH) v štandardnej aparatúre na zrážanie (Obr. 2). Počas experimentu sa kontinuálne meralo pH a roztoky boli premiešavané (500 ot.min.^{-1}).



Obr. 2 Schéma aparatury použitej na zrážanie PVZ z roztoku; 1 – byreta so zrážacím činidlom, 2 – pH meter, 3 - roztok na zrážanie, 4 – zrazenina, 5 – miešadlo

Kvapalinová extrakcia prebiehala v oddeľovacích lievikoch (Obr. 3), ako organický extraktant sa zvolil 0,2 M PC-88A (2-Ethylhexylphosphoric acid mono-2-ethylhexyl esteru). Pomer organickej fázy ku

anorganickej, O:A bol 1:1, resp. 2:1, počas samotnej extrakcie sa roztok premiešaval na trepačke (150 kmitov za minútu) po dobu 10 min., potom sa roztoky ponechali bez miešania na trepačke 1 hod. Stripovanie sa realizovalo použitím 2 M HCl eventuálne 1 M H₂SO₄, pomer fáz O:A bol 1:1, roztoky sa trepali na trepačke 10 min. (150 kmitov.min⁻¹).



Obr. 3 Schéma kvapalinovej extrakcie [4]; 1 – lievnik, 2 – oddelovací lievnik, 3 – uzáver, 4 – kadička, 5 – stojan, 6 – zátku na deliaci lievnik

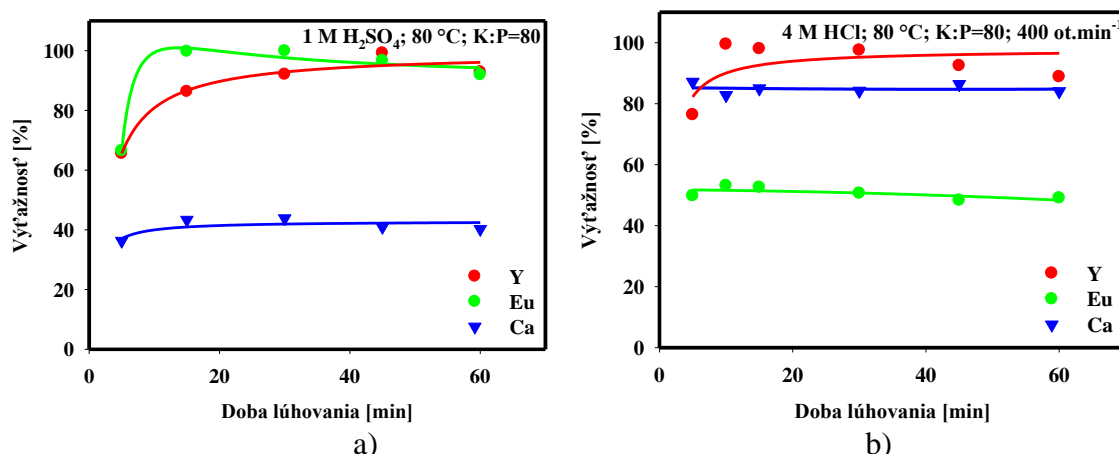
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Lúhovanie luminoforu vo vybraných médiách

Lúhovacie experimenty sa realizovali v dvoch vybraných médiách, a to v kyseline sírovej a chlorovodíkovej, pričom sa sledoval vplyv teploty, koncentrácií kyselín a pomerov K:P, čo viedlo k nastaveniu vhodných podmienok pre lúhovanie ytria z luminoforu z CFL.

V prípade použitia kyseliny sírovej sa ako vhodné podmienky určili nasledovné: 1 M H₂SO₄, 80 °C, K:P=80, kedy do 60 minút prechádza do roztoku takmer 100 % daného prvku (Obr. 4a). V prípade vyššie uvedených podmienok prechádza spolu s PVZ do roztoku aj európium (100 %) a vápnik, a to cca 40 %, pričom pri K:P nižšom ako je 80 dochádza k samovoľnému vyzrážaniu tohto prvku v roztoku vo forme CaSO₄.2H₂O. Táto zrazenina môže na seba čiastočne naviazať aj Y a Eu z roztoku.

Na základe realizovaných experimentov lúhovaním luminoforu v kyseline chlorovodíkovej pri rôznych podmienkach sa zistilo, že optimálnymi podmienkami účinného prevodu ytria z luminoforu do roztoku v prostredí tejto kyseliny sú 4 M HCl, 80 °C, K:P=80. Pri zachovaní všetkých týchto podmienok prejde do roztoku do 100 % Y, 50 % Eu a cca 80 % Ca. Grafy výťažností sledovaných prvkov pri optimálnych podmienkach sú zobrazené na Obr. 4b. Z výsledkov rovnako vyplýva, že prevod Eu a Ca je za daných podmienok do roztoku pomerne rýchly v oboch médiách (do cca 10 minút), pričom lúhovanie Y prebieha pomalšie a maximálna výťažnosť sa v H₂SO₄ dosiahne do 60 minút a v HCl do 20 minút.



Obr. 4 Optimálne podmienky pre prevod vybraných kovov do roztoku: a) H₂SO₄, b) HCl

Získavanie ytria z výluhov

Získanie žiaducich kovov do roztoku je len prvým krokom hydrometalurgického procesu spracovania odpadu. Druhým, nie menej dôležitým, je jeho získanie z roztoku vo forme, ktorá by bola následne

využitelná v praxi. Práca sa zaoberá zrážaním yttria z roztoku vybranými činidlami, kyselinou šťaveľovou ($40 \text{ g.l}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a 6 resp. 9 M hydroxidom sodným (NaOH) a kvapalinovou extrakciou použitím $0,02 \text{ M}$ 2-Ethylhexylphosphoric acid mono-2-ethylhexyl esteru (PC-88A). Získané zrazeniny sa následne premyli, vysušili do konštantnej hmotnosti a žihali pri $600 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 2 hodín za účelom prevodu vyzrážaných šťaveľanov, eventuálne hydroxidov na oxidy PVZ.

Pri získavaní yttria z roztokov sa postupovalo podobne pri spracovaní výluhov z oboch kyselín. Na zrážanie sa pripravili výluhy s nižším K:P=10. Vápnik, ktorý sa dostal do roztoku v prípade výluhov pripravených použitím kyseliny sírovej sa v dôsledku nízkej rozpustnosti $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0,255 \text{ g CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na $100 \text{ g H}_2\text{O}$ [5]) pri chladnutí roztoku zrážal, čím došlo z väčšej časti k jeho samovoľnému odstráneniu. Vzniknutá zrazenina obsahovala len malé množstvo yttria, $0,54 \%$.

V prvom kroku sa pri získavaní yttria z fluorescenčných lúčov realizovalo zrážanie yttria z reálneho výluhu použitím kyseliny šťaveľovej. Toto zrážacie činidlo sa zvolilo na základe poznatkov, že je to najbežnejšie používané zrážadlo pre PVZ, avšak jeho nevýhodou je minimálna selektivita, čo sa potvrdilo aj experimentálne. Analýzy poukázali na to, že v zložení zrazeniny sa okrem požadovaného yttria nachádzalo aj európium, a to v prípade výluhov z oboch kyselín. V Tab. 2 je uvedené chemické zloženie žiháných zrazenín po zrážaní s kyselinou šťaveľovou z roztokov H_2SO_4 a HCl. Zloženie zrazenín je podobné, z roztoku HCl sa získal produkt s vyšším obsahom yttria, ale aj vápnika, u ktorého nedošlo k samovyzrážaniu tak, ako to bolo v prípade roztoku s kyselinou sírovou, a to vďaka vyššej hodnote rozpustnosti CaCl_2 .

Tab. 2 Zloženie žiháných zrazenín yttria získaných zrážaním s kyselinou šťaveľovou

Zloženie [%]	Y	Eu	Ca	Nd	P	Si
H_2SO_4	62,56	5,21	0,26	0,20	0	0
HCl	72,22	6,20	2,05	0	0	0

Ďalším krokom bolo selektívne zrážanie yttria a európie z roztoku a následne sa na základe zostrojených E-pH diagramov zvolilo iné zrážacie činidlo, a to NaOH. Základným predpokladom pre použitie hydroxidu bolo zistenie, že yttrium sa z roztoku zráža vo forme hydroxidu pri $\text{pH}=7$ a európium až pri $\text{pH}=10$. Táto teória sa overovala v praxi, avšak prítomnosť rôznych prímiesí vo výluhu, ako sú napr. fosfor, vápnik a pod. ovplyvnila systém natoľko, že došlo k vzniku iného produktu zrážania, a sice fosforečnanu yttritného (YPO_4), a to v prípade oboch roztokov určených na zrážanie. Táto zlúčenina je v prípade prítomnosti fosforu v roztoku stabilná v oblasti stability vody v celom rozsahu pH. To však platí, len ak je koncentrácia P v roztoku vyššia ako $0,3 \text{ M}$, kedy sa oblasť stability YPO_4 zužuje a pri veľmi nízkych pH vzniká úzka oblasť Y^{3+} [6]. Keďže v roztoku bol prítomný fosfor, ktorý bolo potrebné odstrániť z vyššie uvedených dôvodov, pristúpilo sa k tomuto kroku. Navrhlo sa jeho odstránenie pomocou molybdenanu amónneho, ktorý je schopný odstrániť P kvantitatívne [7]. Do 150 ml výluhu H_2SO_4 sa za horúca pridalo 50 ml HNO_3 (1:1), 50 ml destilovanej vody a 25 g molybdenanu amónneho (stechiometricky vypočítané množstvo). Týmto postupom sa odstránilo z roztoku 100% fosforu. Z takto upraveného roztoku sa následne zrážalo yttrium použitím NaOH, vzniknutá zrazenina obsahovala $16,04 \%$ Y (čo predstavuje $25,24 \%$ $\text{Y}(\text{OH})_3$), obsah fosforu bol 0% , čo potvrdilo úspešnosť odstránenia tohto prvku. Avšak pri odstraňovaní fosforu sa pracovalo s nadbytkom molybdenanu amónneho, čo sa prejavilo v obsahu tohto kovu v roztoku na zrážanie a jeho spolu-vyzrážaní s yttriom. Keďže použitie molybdenanu amónneho sa pri získavaní yttria z výluhu H_2SO_4 neosvedčilo, v prípade výluhu z HCl sa od odstraňovania P upustilo a následne sa zvolil iný spôsob získavania Y z roztoku. Z vyššie uvedeného vyplýva, že zrážanie nie je dostatočne selektívnou metódou na získanie yttria z uvedených výluhov, preto sa ďalej skúmali možnosti kvapalinovej extrakcie.

Na základe literárneho prehľadu sa ako vhodný extraktant zvolil $0,2 \text{ M}$ PC-88A, ktorý sa použil pre oba výluhy. Pomer anorganickej fázy k organickej O:A sa zvolil 1:1, objem fáz bol 100 ml . Pred samotnou extrakciou sa prídavkom NaOH upravilo pH roztoku. V prípade výluhu z kyseliny sírovej bola účinnosť kvapalinovej extrakcie nízka, dosiahla len $8,78 \%$, zatiaľ čo použitím $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ sa vystripovalo 100% yttria. Z toho vyplýva, že aj napriek vysokej účinnosti stripovania je tento extraktant pre získavanie yttria z výluhu kyseliny sírovej za daných podmienok neúčinný. Európium do organickej fázy neprechádzalo,

resp. prechádzalo len v zanedbateľnom množstve, čím sa čiastočne potvrdila selektivita zvoleného organického extraktantu.

Rovnaký postup sa použil aj na získanie yttria z výluhu kyseliny chlorovodíkovej. Pri zachovaní pomeru O:A=1:1 sa dosiahla v prvom kroku kvapalinovej extrakcie účinnosť 20,90 % pre yttrium, čo poukázalo na to, že proces za daných podmienok prebieha a účinnosť by bolo možné zvýšiť napríklad aj tým, že za sebou bude nasledovať niekoľko krokov kvapalinovej extrakcie. Výsledky sú uvedené v Tab. 3. Použitím štyroch po sebe nasledujúcich krokov sa podarilo pomocou PC-88A získať 80,26 % yttria z výluhu HCl, a teda znížiť koncentráciu Y z pôvodných $4\,750\text{ mg.l}^{-1}$ na 921 mg.l^{-1} . Ako je vidieť z tabuľky 3, účinnosť kvapalinovej extrakcie je závislá od koncentrácie yttria, čím nižšia koncentrácia yttria, tým vyššia účinnosť procesu. Pre vyššie účinnosti extrakcie yttria by bolo pravdepodobne účelné doplniť aj piaty stupeň kvapalinovej extrakcie. Stripovanie yttria z organickej fázy použitím 2 M HCl bolo za daných podmienok účinné, dosiahla sa takmer 100 % účinnosť. Čo sa týka chovania sa európie v procese kvapalinovej extrakcie, tak tento prvok sa spolu-extrahoval s yttriom len minimálne, čo potvrdilo selektivitu PC-88A aj pre spracovanie výluhov z kyseliny chlorovodíkovej. Z roztokov po stripovaní (po 4 stupňovej kvapalinovej extrakcii) sa zrážaním kyselinou šťaveľovou získal šťaveľan yttria s čistotou 97,41 %. Tento produkt je potrebné v ďalšom kroku kalcinovať za účelom prípravy oxidu yttritého ako konečného produktu procesu.

Druhou možnosťou pri použití kvapalinovej extrakcie je použiť iný pomer fáz O:A=2:1. Realizovali sa experimenty aj pri tomto pomere. Pred samotnou extrakciou sa obdobne upravilo pH roztoku použitím NaOH a účinnosť extrakcie yttria bola 29,98 %, teda o takmer 9 % vyššia ako v prípade pomeru O:A=1:1. Následne sa realizovali experimenty pri rovnakých podmienkach, avšak bez úpravy pH, kedy sa dosiahla účinnosť až 92,23 % Y. Proces stripovania yttria z organickej fázy pri daných podmienkach je potrebné ešte v ďalšej fáze bližšie preskúmať a nastaviť vhodné parametre tak, aby sa dosiahla maximálna účinnosť aj v tomto kroku.

Tab. 3 Účinnosti 4-stupňovej kvapalinovej extrakcie

Krok SX	Cpoč. [$\mu\text{g.ml}^{-1}$]	pH	η [%]
I.	4750	0,37	20,90
II.	3705	0,48	15,92
III.	3115	0,45	40,29
IV.	1860	0,35	50,48

ZÁVER

Spracovanie a recyklácia rôznych druhov odpadov sa dostáva stále viac do popredia, pričom o odpady s obsahom kritických surovín pre EÚ, ku ktorým patria aj PVZ, je stále väčší záujem. Jedným z takýchto odpadov sú aj fluorescenčné lampy, spracovaním ktorých sa zaoberá aj táto práca.

V tejto práci sa skúmalo hydrometalurgické spracovanie luminoforu z fluorescenčných lúčových lamp použitím kyseliny sírovej a chlorovodíkovej, kedy sa stanovili optimálne podmienky lúhovania 1 M H_2SO_4 , 80 °C, 60 minút a 4 M HCl, 80 °C, 60 minút. Pri daných podmienkach prešlo do roztoku do 100 % yttria.

Experimentálne štúdium získavania yttria z pripravených výluhov z oboch kyselín pomocou zrážania kyselinou šťaveľovou alebo hydroxidom sodným a kvapalinovej extrakcie pomocou PC-88A poukázalo na vhodnosť kvapalinovej extrakcie, najmä pre výluhy HCl. Zrážanie zlúčenín Y pomocou kyseliny šťaveľovej alebo pomocou NaOH sa ukázalo ako značne neefektívne a neselektívne (zrážanie YPO_4 a ďalších nečistôt) a teda nevhodné pre kyslé výluhy luminoforov s obsahom fosforu, vápnika a pod. Čistota produktov a selektivita sa pri zrážaní rovnako nezlepšila ani v prípade úplného prednostného odstránenia fosforu pomocou molybdenanu amónneho, nakoľko sa roztok a zrazenina následne znečistila Mo. Kvapalinová extrakcia Y pomocou PC-88A bola selektívna voči Eu a iným nečistotám a pri pomere O:A=1:1 s úpravou pH (NaOH) sa opakovanou 4 stupňovou extrakciou z výluhu 4 M HCl dosiahla viac ako 80 %-ná finálna účinnosť. Zvýšením pomeru O:A na 2:1 sa zvýšila aj účinnosť procesu, najlepšie výsledky

sa však dosiahli pri pomere O:A=2:1 bez úpravy pH (použitý výluh s pôvodným pH), a to 92,23 %. Kvapalinovou extrakciou yttria z výluhov H₂SO₄ sa dosiahla účinnosť len do 9 %. Pri kvapalinovej extrakcii bez úpravy pH je však v ďalšom kroku potrebné zvoliť vhodné stripovacie činidlo, aby bolo možné ytrium vystripovať a následne zrážať použitím kyseliny šťaveľovej za vzniku šťaveľanu, ktorého kalcináciou by sa získal oxid yttrity o požadovanej čistote.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla v rámci riešenia grantu VEGA MŠ SR 1/0724/17 a za jeho finančnej podpory. Tento príspevok vznikol vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj, pre projekt: „Univerzitný vedecký park TECHNICOM pre inovačné aplikácie s podporou znalostných technológií – II. fáza “Kód ITMS: 313011D232,, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja. Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-14-0591. Tento článok bol vytvorený v nadväznosti na ukončený projekt Centrum excelentného výskumu získavania a spracovania zemských zdrojov, ktorý bol financovaný na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja. (Kód ITMS: 26220120017).

LITERATÚRA

- [1] [online]. [cit. 2013-10-04]. Dostupné na internete: <http://www.iamgold.com/files/REE101_April_2012.pdf>
- [2] Study on the review of the list of Critical Raw Materials. Critical raw Materials Factsheets. [online]. [cit. 2019-03-13]. Dostupné na internete: <<https://publications.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/7345e3e8-98fc-11e7-b92d-01aa75ed71a1>>
- [3] Havlík T. Hydrometalurgia. Podstata a princípy. 1. vydanie, Košice: Emilena, 2005, ISBN 80-8073-337-6
- [4] [online]. [cit. 2019-04-12]. Dostupné na internete: <https://biocyclopedia.com/index/chem_lab_methods/liquidliquid_extraction.php>
- [5] Gharib K. Solubility Handbook. [online]. [cit. 2013-03-31]. Dostupné na internete: <http://ftpmirror.your.org/pub/wikimedia/images/wikipedia/commons/e/e9/Solubility_handbook_by_Khaled_Gharib.pdf>
- [6] Kochmanova A. et al. Thermodynamics Study of Hydrometallurgical Treatment of Waste Containing Rare Earth Elements. Metall, 2016, Vol. 70, p. 185-189
- [7] Stankoviansky S. Analytická chémia kvalitatívna. Marec 1965, 1. Vydanie, s. 410, ISBN 63-038-65, Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava

THYMUS VULGARIS L.–MEDIATED BIO-MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF SILVER NANOPARTICLES

MÁRIA KOVÁČOVÁ, MATEJ BALÁŽ

Technical University of Košice, Faculty of Materials, Metallurgy and Recycling
Institute of Geotechnics, Slovak Academy of Sciences

ABSTRACT

The combination of mechanochemistry and green approach (utilization of plant material, namely *Thymus vulgaris* L., TYM) was used for the synthesis of silver nanoparticles (Ag NPs). AgNO_3 served as a silver precursor and TYM as a reducing agent. The experiments were performed at various AgNO_3 -to-TYM ratios (1:1, 1:10, 1:50 and 1:100). The successful formation of Ag NPs was proven by powder X-ray diffraction in all cases, except the Ag:TYM 1:100 sample, where the amount of plant was too high to register any reflections corresponding to Ag^0 . The as-received powders were washed, which resulted in the removal of non-reacted AgNO_3 , non-stabilized Ag^0 and water-soluble plant matrix. After washing, the Ag:TYM 1:1 sample was characterized by UV–Vis spectroscopy. The result confirmed the successful synthesis of Ag NPs by showing the peak at 454 nm in the spectrum. The concentration of silver (altogether elemental and ionic) determined in both solid samples and in the filtrates after washing by atomic absorption spectrometry showed a significant improvement in Ag stabilization when more plant was used.

INTRODUCTION

The term „mechanochemistry” is composed of two words: mechanics and chemistry. In simple words, by supplying the mechanical energy, it is possible to perform chemical reactions which would normally need higher temperatures or organic solvents under ambient conditions directly in the solid state, which brings about very important environmental aspect. From the physical point of view, the energy is supplied to the powders by milling. The materials can be treated for two reasons, namely to activate material and to perform reactions. The milling process can be conducted by using dry or wet environment. Recently, mechanochemistry has penetrated into almost every branch of chemistry and materials science as can be seen from the Fig. 1 [1].

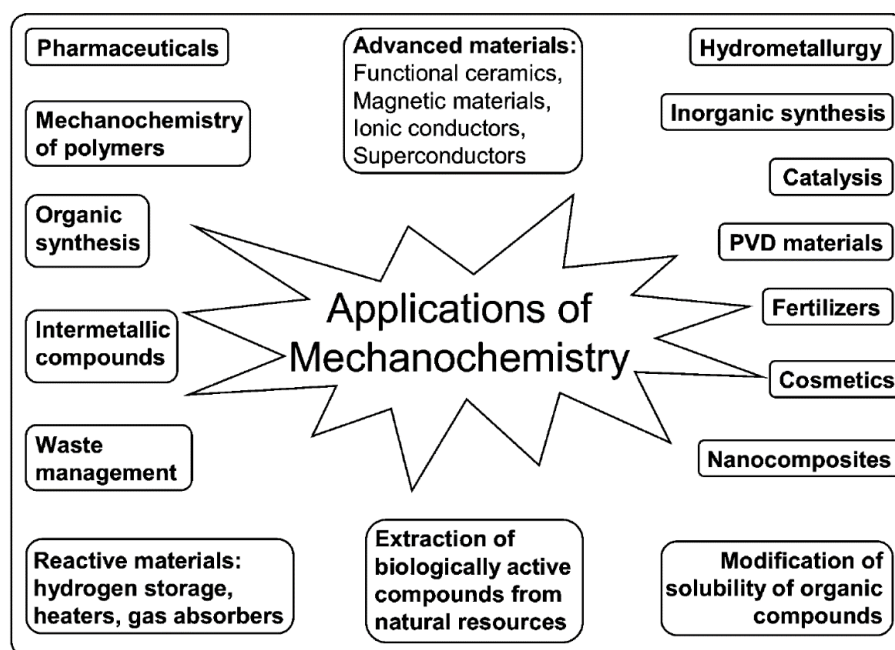


Fig. 1 Applications of mechanochemistry

Silver nanoparticles belong among the most studied metal nanoparticles these days as can be demonstrated by numerous review papers regarding this topic [2, 3]. They are particularly interesting because of their antibacterial properties [4]. Synthetic pathways for a production of Ag NPs can be divided into physical, chemical and biological. Nowadays the highest priority is given to the biological or so-called green synthetic methods where the natural materials are applied as reducing agents. It is because the high energy consumption is the main disadvantage of physical methods and chemical synthesis often requires the usage of the noxious reducing and stabilizing/capping agents. During the biological synthesis these agents are replaced by nontoxic molecules (proteins, carbohydrates, antioxidants, etc.) which are produced by bacteria, yeasts, fungi and also plants [5].

Upon literature survey it is clear that myriad of plants have already been used for the green synthesis of Ag NPs [2]. Besides many others, also *Thymus vulgaris* L. plant was exploited for this purpose [6, 7]. Its use is beneficial as it is common and easily accessible plant. However, Ag NPs produced by green synthesis are not very stable and higher temperatures are often applied for the synthesis. Moreover, the tendency to form agglomerates occurs at higher precursor concentrations. The completely solid-state approach using mechanochemistry represents an interesting alternative, as it can produce stable nanoparticles also at higher precursor concentrations at ambient conditions [8, 9].

EXPERIMENTAL CONDITIONS

Silver nitrate (AgNO_3 , 99.9%, Mikrochem, Slovakia) was used without further purification. *Thymus vulgaris* L. plant was collected from nature and dried up to constant weight in dark at room temperature.

During the mechanochemical synthesis the total mass of 3 g in four different AgNO_3 -to-TYM weight ratios (1:1, 1:10, 1:50 and 1:100) was milled in Pulverisette 7 Premium line planetary ball mill (Fritsch, Germany) under the following conditions: air atmosphere, 15 tungsten carbide milling balls with the diameter 10 mm, ball-to-powder ratio 37, milling speed 500 rpm, milling time 2 hours. One gram of as-received powder was washed with 100 mL of distilled water in order to remove residual AgNO_3 .

The XRD patterns were obtained using a D8 Advance diffractometer (Bruker Germany) with $\text{CuK}\alpha$ (40kV, 40 mA) radiation. All Ag NPs-containing samples were scanned from 15° to 70° with steps 0.03° and 10 s counting time. The samples after washing were scanned using step size 0.05° and step time 25 s. Pure plant was measured only between 15 and 50° using step size 0.05° and step time 25 s.

UV-Vis spectra were collected using the UV-Vis spectrophotometer Helios Gamma (Thermo Electron Corporation, Great Britain) working in the range 200-800 nm in a quartz cell by dispersing synthesized particles in absolute ethanol by ultrasonic stirring for 10 min.

The content of silver in both solid and liquid samples was analyzed using an atomic absorption spectrometer SPECTRAA L40/FS (Varian, Australia).

RESULTS AND DISCUSSION

Powder X-ray diffraction was used to pursue the formation of Ag NPs for various AgNO_3 -to-TYM weight ratios. The XRD patterns are presented in Fig. 2. In the sample Ag:TYM 1:1 the peaks for both silver nitrate and elemental silver are visible. The ones for silver nitrate are quite abundant and intense indicating that the reaction is not fully completed. However, after washing, all diffractions corresponding to AgNO_3 are eliminated and only those corresponding to Ag are present. In the case of the sample Ag:TYM 1:10, silver nitrate peaks are no longer observed and peaks of silver become more evident. The most of the diffraction peaks could be well-indexed to cubic silver. For the samples Ag:TYM 1:50 and Ag:TYM 1:100, the mass of *Thymus vulgaris* L. is too high to identify silver peaks (in the former case only a small one at around 38° can be detected). In addition to the peaks corresponding to AgNO_3 or Ag, also the one at 26.6° can be observed in all samples, the intensity of which increases with the amount of plant. This peak is the most significant one in the XRD pattern of pure plant. Obviously the AgNO_3 -to-TYM ratio is important as the reaction proceeds more rapidly when more reduction agent (plant) is introduced.

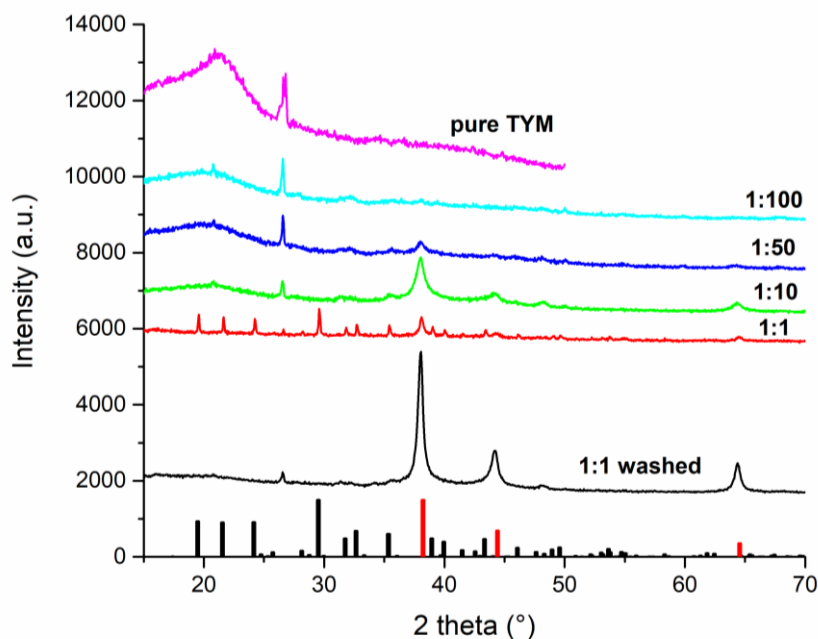


Fig. 2 XRD patterns of *Thymus vulgaris* L. plant (TYM) and Ag NPs-TYM samples. The bars at the bottom correspond to the diffractions according to JCPDS database: AgNO_3 (black, 01-074-2076) and Ag (red, 03-65-2871)

In Fig. 3, the UV-Vis spectrum of the washed Ag:TYM 1:1 is presented. Two peaks can be identified. The one at 352 nm corresponds to the plant matrix and the one at 454 nm is characteristic for silver nanoparticles, thus confirming the successful synthesis. Similarly in the paper [6] using the same plant the absorbance maximum was registered at 440 nm.

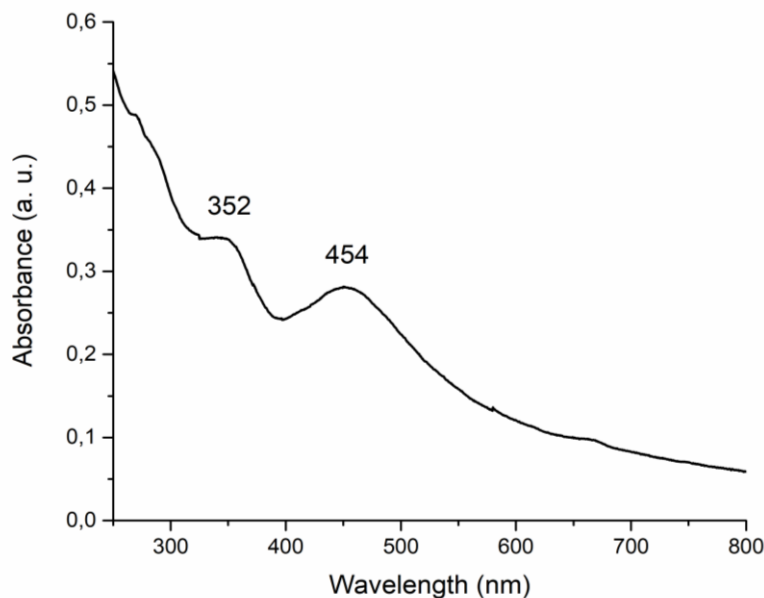


Fig. 3 UV-Vis spectrum of Ag:TYM 1:1 washed sample

The solid samples after milling were subjected to washing in distilled water. In order to get the information about the distribution of silver, its content in the solid samples directly after milling (before the washing procedure), in the solid after washing and in the filtrate were determined by atomic absorption spectrometry and can be found in Tab. 1. They are also compared with the theoretical content of silver before milling.

Tab. 1 Analysis of Ag content

Sample	% Ag in the solid before milling	% Ag in the solid after milling	% Ag in the solid after washing	Ag (after washing) : Ag (after milling) ratio	% Ag in the filtrate
Ag:TYM 1:1	31.75	31.20	18.34	0.59	103.37
Ag:TYM 1:10	5.77	5.64	10.95	1.94	1.95
Ag:TYM 1:50	1.24	0.60	2.19	3.65	1.00
Ag:TYM 1:100	0.63	0.13	0.80	6.15	9.46

In the first column, the theoretical percentage content of silver in the solid phase which was calculated before the milling process is presented. In the second column, the values of Ag content in the powders after the milling determined by AAS analysis are shown. In all cases, the content of Ag was reduced during the milling process. In the case of the samples Ag:TYM 1:1 and Ag:TYM 1:10 the percentage of Ag before and after the milling is almost the same. For Ag:TYM 1:50 and Ag:TYM 1:100 the values after milling are significantly lower than before milling. The drop for the samples Ag:TYM 1:50 and Ag:TYM 1:100 appears to be higher but in these samples the initial amount of Ag introduced into the reaction was much lower than for the Ag:TYM 1:1 and 1:10. In general, the amount of silver lost during the milling is approximately 0.5 % for all the samples, which corresponds to 5 mg of silver. It is interesting that despite completely different amount of plant material used, the amount of silver lost during milling remains the same.

After the milling we washed the prepared samples and analysed the percentage of Ag in solid phase (values are presented the third column) and in the filtrates (values are presented in the fifth column). In the sample Ag:TYM 1:1 the percentage of Ag in the solid after washing is lower than after milling. With the increasing amount of plant introduced into the system the percentage of Ag after washing increases. According to these results two different phenomena can be distinguished, one for Ag:TYM 1:1 and second for Ag:TYM 1:10-1:100.

In the sample Ag:TYM 1:1 stabilized and non-stabilized silver (either in ionic or elemental form) is present. During the washing non-stabilized Ag^0 , non-reacted AgNO_3 and water-soluble plant compounds are washed away leaving in the system stabilized Ag^0 and insoluble plant components.

The situation changes for higher ratios (Ag:TYM 1:10, 1:50 and 1:100) where the content of plant matrix is significantly higher and only stabilized Ag^0 is present in the samples. Thus during the washing only water-soluble plant compounds are washed away leaving in the system stabilized Ag^0 and insoluble water components, so the Ag content is relatively enriched.

The results of Ag content determined in the filtrates are just informative, as they were re-calculated from the comparison of the values after milling and the actual concentrations of Ag determined in the filtrates. As also water-soluble compounds are washed away, they can significantly affect the results. Nevertheless, if the determined value is close to zero, it points to an effective stabilization. This was the case of all three samples with higher plant content (in the case of 1:100 sample, Ag content was so low that it was problematic to determine it). The facts discussed above resulted in the detection of more than 100 % of Ag in the filtrate in case of Ag:TYM 1:1, thus not effective stabilization of all silver. We assume that the amount of TYM was insufficient for this purpose.

CONCLUSION

The possibility to prepare silver nanoparticles using *Thymus vulgaris* L. plant using bio-mechanochemical synthesis was demonstrated in this study. The AgNO_3 -to-plant ratio plays very important role in the stabilization of the prepared Ag NPs. When using larger amount of plant, it was possible to effectively stabilize the produced nano-silver. By using this approach, it should be possible to overcome the problem

of instability of the silver nanosuspensions prepared by a classical green synthetic approaches. There seems to be a limit for each plant, until when a complete stabilization of silver can be achieved. This shows a potential pathway for further, more universal research.

ACKNOWLEDGMENTS

This study was supported by the Slovak Agency for Science and Development (project no. APVV-14-0103) and by the Slovak Grant Agency VEGA (project no. 2/0044/18).

REFERENCES

- [1] Boldyreva E. Mechanochemistry of inorganic and organic systems: what is similar, what is different? *Chemical Society Reviews*, 2013, Vol. 42, No. 18, p. 7719-7738
- [2] Ahmed S. et al. A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: A green expertise. *Journal of Advanced Research*, 2016, Vol. 7, No. 1, p. 17-28
- [3] Syafiuddin A. et al. A Review of Silver Nanoparticles: Research Trends, Global Consumption, Synthesis, Properties, and Future Challenges. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2017, Vol. 64, No. 7, p. 732-756
- [4] Marambio-Jones C. and E. M. V. Hoek. A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. *Journal of Nanoparticle Research*, 2010, Vol. 12, No. 5, p. 1531-1551
- [5] Wei L.Y. et al. Silver nanoparticles: synthesis, properties, and therapeutic applications. *Drug Discovery Today*, 2015, Vol. 20, No. 5, p. 595-601
- [6] Heidari Z. et al. Anti-cancer and anti-oxidant properties of ethanolic leaf extract of *Thymus vulgaris* and its bio-functionalized silver nanoparticles. *3 Biotech*, 2018, Vol. 8
- [7] Jafari A. et al. Biological synthesis of silver nanoparticles and evaluation of antibacterial and antifungal properties of silver and copper nanoparticles. *Turkish Journal of Biology*, 2015, Vol. 39, No. 4, p. 556-561
- [8] Baláž M. et al. Bio-mechanochemical synthesis of silver nanoparticles with antibacterial activity. *Advanced Powder Technology*, 2017, Vol. 28, p. 3307-3312
- [9] Rak, M. J., T. Friscic, and A. Moores. One-step, solvent-free mechanosynthesis of silver nanoparticle-infused lignin composites for use as highly active multidrug resistant antibacterial filters. *Rsc Advances*, 2016, Vol. 6, No. 63, p. 58365-58370

OPTIMALIZÁCIA PROCESU PRÍPRAVY A SPRACOVANIA $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ PRE BIOMEDICÍNSKE APLIKÁCIE

MARTIN KOVALIK, MÁRIA ZENTKOVÁ
Ústav experimentálnej fyziky SAV, Košice

ABSTRAKT

Špecifickou modifikáciou chemického zloženia a kryštalickej štruktúry perovskitu LaMnO_3 so základným vzorcom ABO_3 je možné pripraviť nanočastice s fázovým prechodom z feromagnetického do paramagnetického stavu pri izbovej teplote. To otvára rôzne možnosti použitia tohto nového materiálu so všeobecným vzorcom $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ a $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_{3-\delta}$ v biomedicínskych aplikáciách, ako je MRI alebo liečba rakoviny kontrolovaným tepelným šokom.

ÚVOD

Materská zlúčenina LaMnO_3 je svojimi vlastnosťami antiferomagnetický izolátor. Štruktúru a magnetické vlastnosti magnetických nanočastíc je možné ovplyvniť na štyroch rôznych úrovniach. Prvou je substitúcia iónov na A strane mriežky vhodne zvoleným jedno- alebo dvojmocným iónom. Dochádza tak k formovaniu dier a k vzniku zmiešano-valenčného stavu $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ a prítomnosti dvojitej výmeny, ktorá má feromagnetický charakter. Ďalej je to vhodne zvolená predpokladaná stechiometria vzniknutých produktov syntézy [1]. Treťou úrovňou je typ a spôsob realizácie syntézy. Vhodne zvoleným spôsobom žihania vzoriek je možné odstrániť prípadne organické zvyšky a docieľiť zmenu kryštalovej štruktúry materiálu z ortorombickej (Pnma) na romboedrálnu/hexagonálnu R3c . Dôsledkom tejto transformácie je zmena väzbového uhla $\text{Mn} - \text{O}_1$ a potlačenie Jahn – Tellerovej distorzie mriežky, typickej pre manganity. Hlavným výsledkom tohto procesu je dosiahnutie Curieho teploty v terapeutickom rozmedzí $42\text{--}47^\circ\text{C}$, čo je kľúčové pre uplatnenie tohto materiálu v hypertermií. Zároveň fázový prechod feromagnet – paramagnet u týchto magneticky mäkkých materiálov, v danom tepelnom rozmedzí, funguje ako tepelná poistka, ktorá bráni nekontrolovateľnému ohrevu na vyššie teploty a stabilizuje množstvo uvoľneného tepla [2].

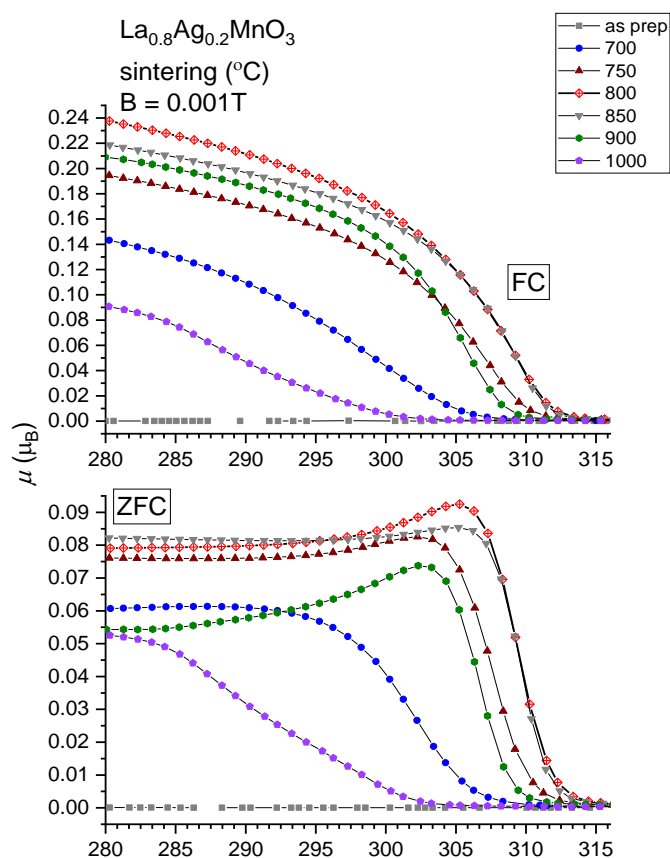
EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Nanočastice boli pripravené metódou nitrát – glycín [3] založenou na samovznietení. Použili sme tuhé prekurzory (kovový mangán, oxid lantanitý, glycín). Všetky boli rozpustené v zriedenej kyseline dusičnej (1:4). Ako dopand bol zvolený jednomocný ión striebra Ag^+ vo forme AgNO_3 . Prítomnosť jednomocného iónu v mriežke indukuje sformovanie dvoch dier. Zvolená bola nestechiometrická varianta $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ a výpočet pre prípravu 10g produktu. Táto stechiometria obmedzuje prípadné vyredukovanie kovového striebra a umožňuje prípravu jednofázovej vzorky. Molárny pomer glycínu a dusičnanov bol 1. Ako dodatočné okysličovadlo bol použitý dusičnan amónny [4]. Jeho použitím je možné dosiahnuť zvýšenie exotermicity a obmedziť tvorbu zhlukov nanočastíc. Takto pripravenú zmes reaktantov sme zohrievali na laboratórnom variči pri teplote 340°C až do odparenia vody. Následne došlo k sformovaniu gélovej suspenzie po čom nasledovalo turbulentné vznietenie a uvoľnenie väčšieho množstva plynov. Výsledkom syntézy bola vzorka vo forme veľmi jemného, čierneho popola. Po syntéze nasledovalo žihanie v muflovej peci pri teplote $800^\circ\text{C}/12$ hodín na vzduchu.

Vzorky boli analyzované röntgenovou práškovou difrakčnou analýzou a získané dáta vyhodnotené v programe Fullprof s použitím LeBailovej a Rietveldovej metódy [5]. Magnetické merania boli zrealizované pomocou SQUID magnetometra MPMS XL – 5, v teplotnom rozsahu medzi 1.8 K – 400 K v magnetickom poli do 5 T. Merania boli zaznamenané v režimoch pri chladení v nulovom poli – ZFC režim a pri chladení v nenulovom magnetickom poli – FC režim. SEM snímky boli vyhotovené na elektrónovom skenovacom mikroskope Mira III FE SEM od firmy Tescan. Iodometrickou titráciou bola následne stanovená prítomnosť zmiešano – valenčného stavu.

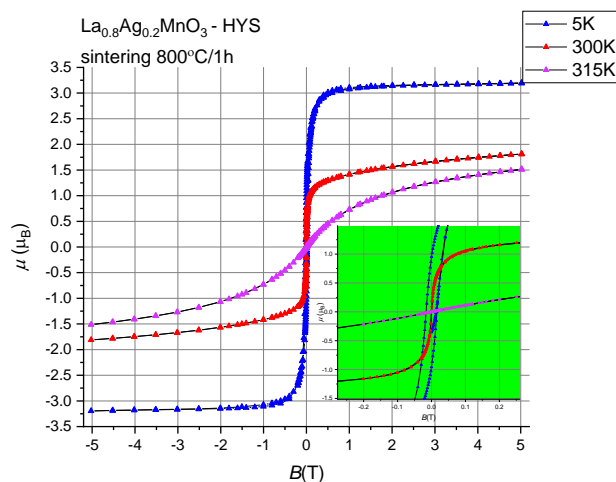
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Zvolená výsledná stechiometria a teplota žihania bola použitá na základe predchádzajúcich syntéz a realizovaných meraní, čo možno ilustrovať nasledujúcimi grafmi a obrázkami:



Obr. 1 Graf FC a ZFC meraní vzoriek žihanych pri rôznych teplotách

Teplotná závislosť magnetizácie pre zlúčeninu La_{0.8}Ag_{0.2}MnO₃, bola meraná v režime chladenie v nulovom poli (ZFC) a v režime chladenie v magnetickom poli s nenulovou hodnotou (FC) na siedmich vzorkách s rôznou teplotou žihania. Maximálnu magnetizáciu dosiahla vzorka žihaná pri 800°C. Nižšie teploty sú kvôli nízkej magnetizácii nedostatočné. Pokles magnetizácie pri vyšších teplotách žihania môže naznačovať postupnú degradáciu vzorky. Magnetický fázový prechod je sprevádzaný nárastom magnetizácie. Curieho teplota T_C , bola stanovená ako minimum derivácie $d\mu/dT$ ZFC magnetizácie.



Obr. 2 Hysterézná slučka vzorky s 20% striebra žihanej 800°C/1h, meraná pri rôznych teplotách

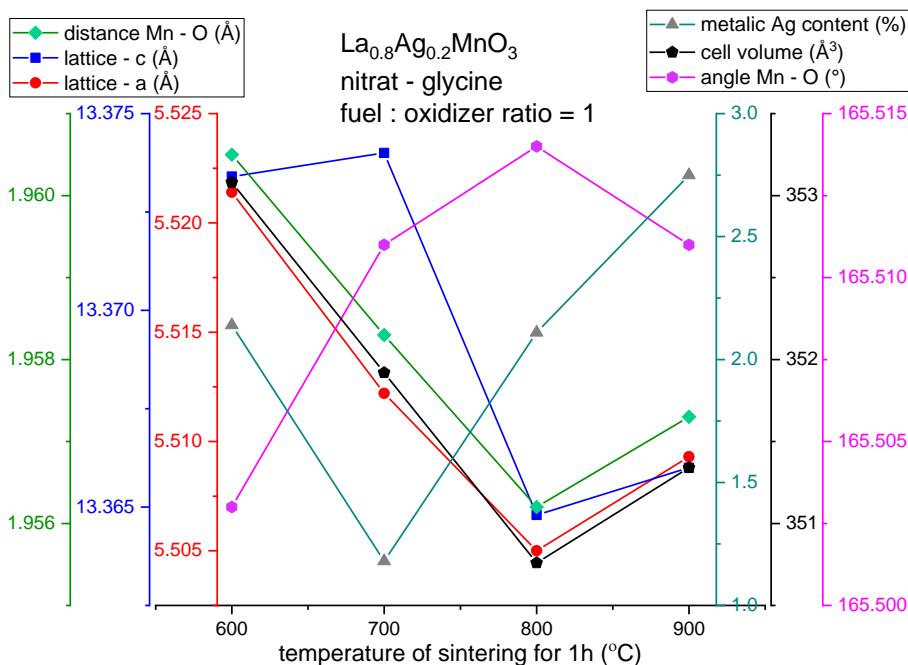
Úzka hysterézna slučka dokazuje prítomnosť magneticky mäkkého materiálu, zároveň minimálna hysteréza pri teplotách 5, 300 a 315K obmedzuje možnosť nekontrolovanej produkcie tepla formou hysteréznych strát (Obr. 2).

Tab. 1 Súhrn mriežkových parametrov vzoriek $La_{0.8}Ag_{0.2}MnO_3$

Teplota žihania 1h (°C)	Priestorová grupa	Mriežkové parametre (Å)				Uhly (°)		Vzdialenosti	
		a	b	c	objem bunky (Å ³)	Mn-O ₁	Mn-O ₂	Mn-O ₁	Mn-O ₂
as prep	Pnma	5.4923	8.0231	5.6016	246.84	156.291	135.424	2.0495	2.1806
600	R3c	5.5214	5.5214	13.3734	353.08	165.503		1.9605	
600/12h	R3c	5.516	5.516	13.3698	352.29	165.507		1.9591	
700	R3c	5.5122	5.5122	13.374	351.92	165.511		1.9583	
800	R3c	5.505	5.505	13.3648	350.76	165.514		1.9562	
900	R3c	5.5093	5.5093	13.366	351.34	165.511		1.9573	

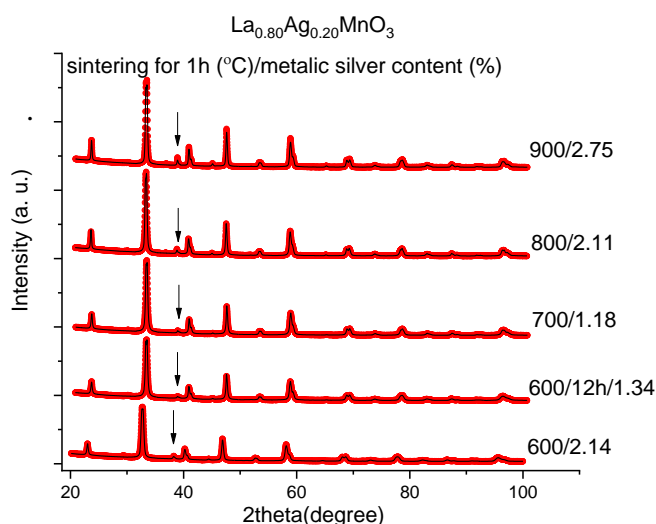
Magnetizačné krivky nežihanej vzorky v danom teplotnom intervale naznačujú prevahu supervýmennnej interakcie, čo súvisí s prítomnosťou Jahn-Tellerovej distorzie a ortorombickej symetrie s priestorovou grupou Pnma. (Obr. 1). Žihané vzorky sa vyznačujú romboedrálnou symetriou, priestorovou grupou R3c, vysokou Curieho teplotou a Weissovou konštanty v porovnaní so vzorkou nežihanou. Pre tepelne neupravenú vzorku je charakteristická ortorombická symetria s priestorovou grupou Pnma a dvomi väzbovými uhlami Mn – O₁; Mn – O₂ (Tab. 1).

U vzorky žihanej 800°C/1h môžeme sledovať prítomnosť viacerých extrémov daných parametrov kryštálovej štruktúry. Pre prítomnosť dvojitej výmennnej interakcie s feromagnetickým charakterom sú najzásadnejšie minimálny objem elementárnej bunky 350.76 Å³, maximálny väzbový uhol Mn–O₁ - 165.514° a najmenšia väzbová vzdialenosť 1.9562 Å. Túto situáciu bližšie ilustruje obrázok č. 3.

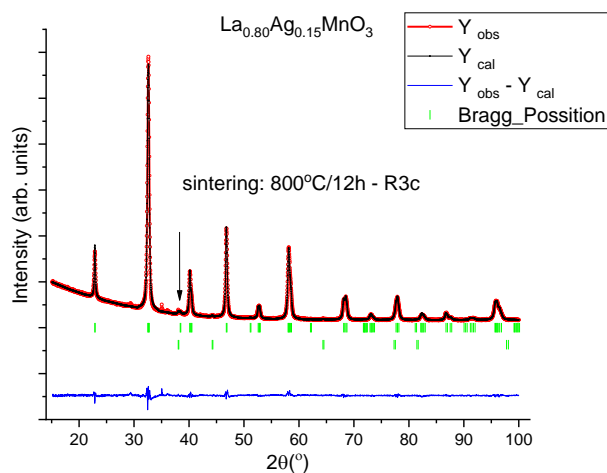


Obr. 3 Súhrnný graf charakteristických parametrov kryštálovej štruktúry vzoriek žihaných pri rôznych teplotách

Obrázok č. 3 predstavuje grafický súhrn sledovaných kryštalografických parametrov (mriežkové parametre a/c a vzdialenosť Mn - O₁ vľavo; veľkosť väzbového uhlu, objem elementárnej bunky a množstvo vyredukovaného striebra vpravo) a ich závislosti od teploty žihania.



Obr. 4 Prehľad difraktogramov u vzoriek žíhaných rôznou teplotou a množstva vyredukovaného kovového striebra



Obr. 5 Difraktogram vzorky $La_{0.8}Ag_{0.15}MnO_3$ žíhanej 12 hodín pri teplote 800 °C

K redukovaniu kovového striebra dochádzalo pri všetkých použitých teplotách žíhania, bez priamej korelácie množstva s danou teplotou (Obr. 4)

Optimálna teplota žíhania našej vzorky je teda 800 °C, objem elementárnej bunky je najmenší, zatiaľ čo väzbový uhol Mn–O₁ najväčší. Avšak použitá stechiometria $La_{0.8}Ag_{0.20}MnO_3$ ani doba žíhania nedosahovala hodnoty T_C v potrebnom terapeutickom rozmedzí. Striebro ako dopand v tomto smere má dôležitú rolu, preto, že má priamy vplyv na veľkosť uhlu Mn – O₁, avšak ako ušľachtilý kov má tendenciu sa redukovať.

Riešením tejto situácie je teda úprava stechiometrie na $La_{0.8}Ag_{0.15}MnO_3$ a predĺženie doby žíhania na 12 v resp. 48 hodín (Tab 2, 3)

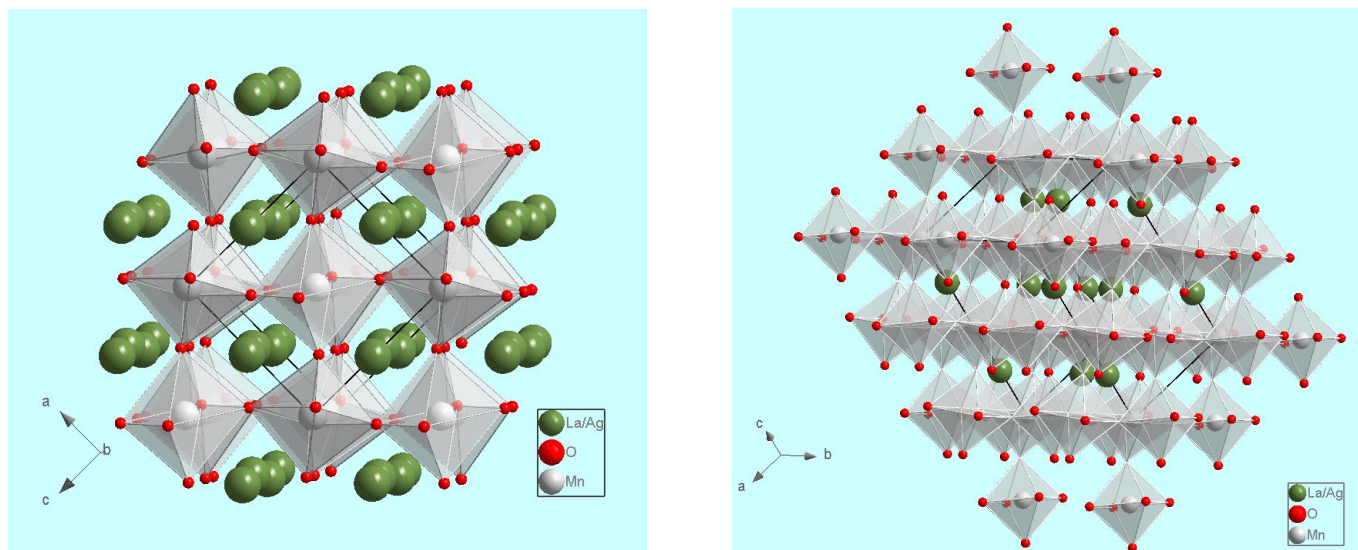
Tab. 2 Magnetické vlastností vzoriek žíhaných pri teplote 800 °C 1, 12 a 48 hodín

žíhanie pri 800 °C (h)	Curie-Weiss (K)		T _C (K)		μ _{eff} (μ _B)
	B = 0.1 T		B = 0.001T		
	θ	dH/dM	FC	ZFC	
As prepared	116.33	112.88	117.14	119.09	4.98
1h	311.41	312.11	310.09	311.09	5.01
12h	318.03	316.24	316.26	316.26	4.69
48h	318.4	314	317	317	5.31

Tab. 3 Štruktúrne vlastností vzoriek žíhaných pri teplote 800 °C 1, 12 a 48 hodín

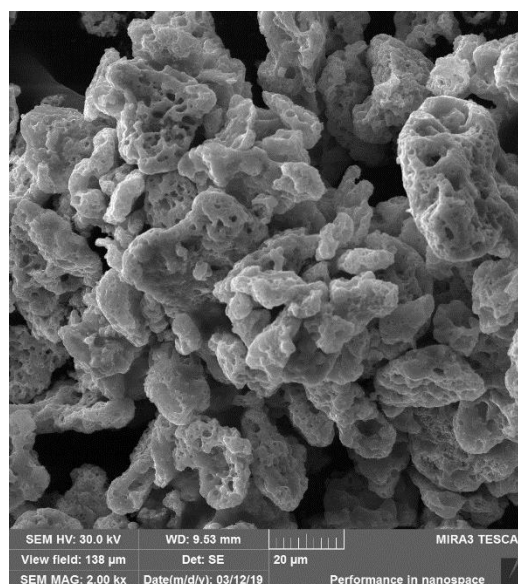
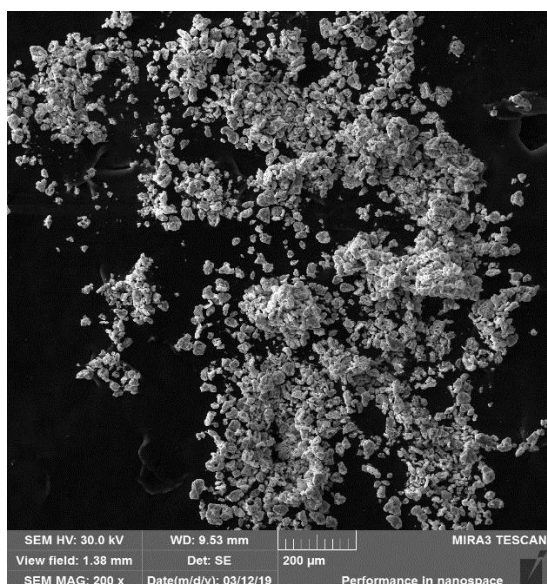
Kovové striebro	Symetria	Mriežkové parametre (Å)				Uhly (°)		Vzdialenosti (Å)		Veľkosť častíc (Å)
		a	b	c	objem bunky (Å ³)	Mn-O ₁	Mn-O ₂	Mn-O ₁	Mn-O ₂	
4.33	Pnma	5.5784	7.7618	5.5338	239.6	155.801	136.681	1.9845	2.046	226.14
0.22	R3c	5.4986	5.4986	13.3596	349.81	165.518		1.9544		367.4
0.48	R3c	5.4974	5.4974	13.3597	349.66	165.519		1.9541		397.66
0.33	R3c	5.4993	5.4993	13.36	349.91	165.518		1.9546		480.99

Vzorku s nevyváženou stechiometriou $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ žíhanú $800^\circ\text{C}/12\text{h}$ môžeme považovať za štruktúralne jednofázovú (Tab. 3, Obr. 5). Priamym dôsledkom tepelného spracovania je rast zrn spekaním, čo z materiálového hľadiska a z potreby zachovať čo najmenšie rozmery častíc, predstavuje limitujúci faktor. Žihanie vzorky 48h nevyvolalo zásadné zmeny štruktúrnych a magnetických vlastností (Tab. 2, 3).



Obr. 6, 7 Model kryštálovej štruktúry vzorky $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ nežihanej - $Pnma$ (vľavo) a žihanej $800^\circ\text{C}/12\text{h}$ - $R3c$ (vpravo)

Modely kryštálových štruktúr pripravených vzoriek boli vytvorené v programe *Diamond*. Atómy mangánu sa nachádzajú uprostred kyslíkových oktaédrov. U nežihanej vzorky, ktorá sa vyznačuje kubickou symetriou je viditeľná prítomnosť Jahn – Tellerovej distorzie (Obr. 6) Žíhaná vzorka s romboedrálnou symetriou má distorziu mriežky potlačenú tepelným spracovaním (Obr. 7).



Obr. 8, 9 Efekt použitého dodatočného okysličovadla počas syntézy na formovanie zhlukov

Použitie dodatočného okysličovadla obmedzuje formovanie súvislých klastrov nanočastíc počas syntézy (Obr. 8,9). Iodometrickou titráciou bola dokázaná prítomnosť zmiešaného – valenčného stavu s prítomnosťou 30% $\text{Mn}^{3+}/70\%$ Mn^{4+} pri priemernom oxidačnom stave 3.30.

ZÁVER

Nanočastice na báze striebrom dopovaných perovskitových manganitov predstavujú perspektívny materiál vhodný pre použitie v biomedicíne. Dostatočne malá veľkosť a široké možnosti ladenia ich vlastností, či už počas syntézy, na úrovni kryštálovej štruktúry alebo na úrovni magnetických charakteristík, ich predurčujú na použitie ako nosič pre cieleň transport liečiv, kontrastná látka pre MRI alebo ako tepelný mediátor pre hypertermiu nádorov. Súčasnú výzvu predstavuje spôsob izolácie dostatočne malej, monodoménovej frakcie nanočastíc, spĺňajúcej superparamagnetický veľkostný limit. Stabilizácia vhodným surfaktantom do podoby koloidne stabilnej suspenzie, realizácia ohrevu a testovanie jej cytotoxicity a biokompatibility v podmienkach in vitro a in vivo bude predmetom môjho ďalšieho štúdia.

POĎAKOVANIE

Tento článok vznikol vďaka grantom APVV SK-SRB-18-0066 a VEGA 2-013719

LITERATÚRA

- [1] Ita B. I., Edobor-Osoh A., Ehi-Eromosele F. E. Low temperature solution combustion synthesis and magneto – structural characterization of polycrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ ($y \leq x$) manganites. International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis, 2016, Vol. 25, No. 1, p. 23 – 29
- [2] Atsarkin V. A., Levkin L. V., Posvyanskiy V. S., Melnikov O. V., Markelova M. N., Gorbenko O. YU., Kaul A. R. Solution to the bioheat equation for hyperthermia with $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_{3-\delta}$ nanoparticles: The effect of temperature autostabilization. In International Journal of Hyperthermia, 2009, Vol. 25, No. 3, p. 240 – 247
- [3] Chick L.A., Pederson L.R., Maupin G.D., Bates J.L., Thomas L. E., and Exarhos G. J. Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders. Material Letters, 1990, Vol. 10, No. 1, 2 p. 6 – 12
- [4] Alves A., Bergmann C. P., Berutti F. A. Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials. Engineering Materials, Berlin 2013, ISBN 978-3-642-41275-2
- [5] Rodriguez-Carvajal J.: Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. Physica B, 1993, Vol. 192, Iss.1-2. S. 55 – 69

KONCEPT TEPLOTNE STABILNEJ NANOKRYŠTALICKEJ ŠTRUKTÚRY KOMPOZITU NA BÁZE MEDI SO ZAMERANÍM NA JEHO VYUŽITIE PRE PRIEMYSELNÉ PLIACIE

FRANTIŠEK KROMKA, ONDREJ MILKOVIČ

Ústav materiálového výskumu, SAV, Košice

Ústav materiálov a inžinierstva kvality, Fakulta materiálov metalurgie a recyklácie,
Technická univerzita v Košiciach, Košice

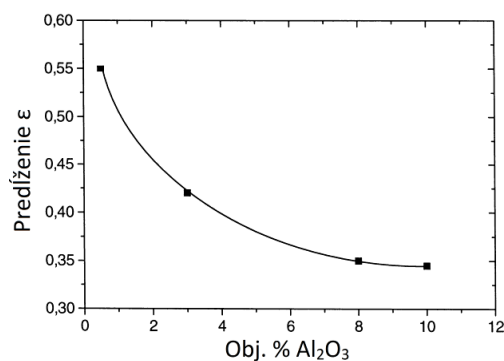
ABSTRAKT

Cieľom príspevku je zhrnúť známe a predostriť zamýšľané postupy prípravy disperzne spevnených nanokryštalických kompozitov na báze medi prídavkami Al_2O_3 , MgO a uhlíkových nano-rúrok (CNT), ako aj popis vplyvu pôsobenia jednotlivých prídavkov na výsledné vlastnosti kompozitov.

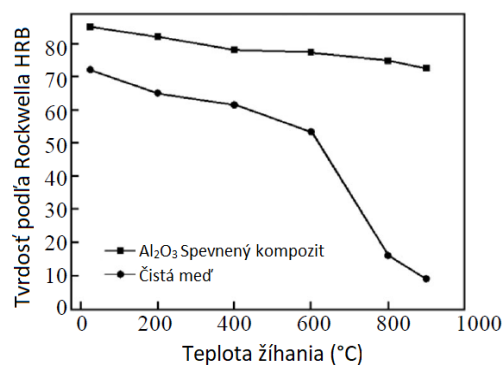
ÚVOD

Kompozity v poslednej dobe nadobúdajú neúfňajúcej popularite vďaka ich výborným vlastnostiam vyplývajúcim z kombinácie komponentov skladajúcich kompozit. Tento trend sa premietol aj na kovové materiály, kde za prídavkov rôznych látok vznikla skupina materiálov MMC (z angl. Metal Matrix Composites). Jedným z týchto materiálov je aj teplotne stabilný nano-kryštalický kompozit na báze medi, ktorý svojimi mechanickými vlastnosťami a teplotnou stabilitou umožňuje zlepšenie vlastností zaťažovaných komponentov za zvýšených teplôt. Potenciálnym komponentom, pre ktorý je tento materiál najvhodnejší, je práve zvaracia elektróda. Materiál pre takýto komponent musí mať elektrickú vodivosť blízku elektrickej vodivosti čistej medi a pevnosť, ktorú si zachová počas expozície pri vysokých teplotách ($\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$), čo práve tento kompozit umožňuje.

Problematikou kompozitov na báze medi sa zaoberali už mnohí autori, ktorým sa podarilo teplotne stabilné nano-kompozity vyrobiť pridaním Al_2O_3 do medenej matrice cestou práškovej metalurgie. Tieto kompozity prevyšovali pevnosťou a tvrdosťou štandardnú meď, no prítomnosť Al_2O_3 disperzoidov pôsobila aj nepriaznivo a spôsobovala pokles elektrickej vodivosti a ťažnosti, čo je možné vidieť v grafe na Obr. 1 vytvorenom autormi [1]. Prítomnosť Al_2O_3 v kompozitoch spôsobila štruktúrnú stabilitu kompozitu a umožnila materiálu zachovať si nanorozmernú štruktúru aj za zvýšených teplôt. Pokles ťažnosti a elektrickej vodivosti je v prípade predpokladu použitia materiálu na industriálnu výrobu elektrosúčiastiek nepriaznivé, preto je potrebné prídanie spevňujúcej fázy (Al_2O_3) znížiť na množstvo, ktoré znižuje vodivosť a ťažnosť materiálu minimálne. Ďalšou výhodou častíc Al_2O_3 je ich teplotná stabilita, ktorá je spôsobená ich vysokou teplotou tavenia. Teplotná stabilita Al_2O_3 častíc je využívaná na stabilizáciu štruktúry a z nej vychádzajúcich mechanických vlastností za zvýšených teplôt čo pozorovali autori [2, 3]. Rozdiel v tvrdosti je možné vidieť v grafe na Obr. 2, kde autori [1] porovnávali závislosť tvrdosti materiálu od teploty žihania kompozitu obsahujúceho disperzne spevnený kompozit (0,6 hm% Al_2O_3) a čistej medi.



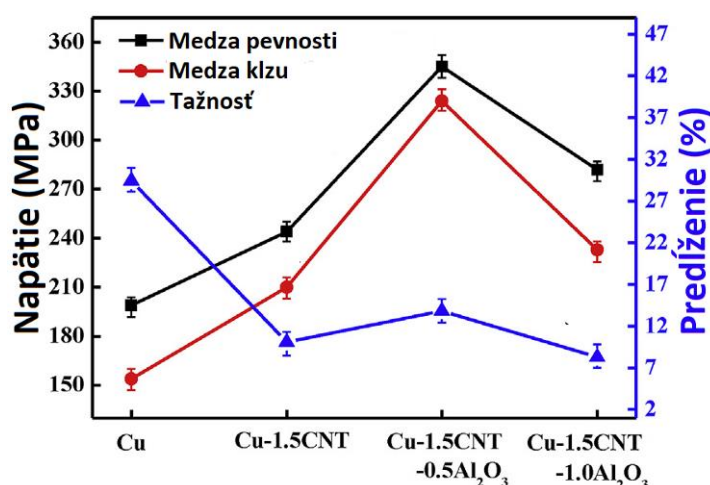
Obr. 1 Pokles ťažnosti z nárastom obsahu Al_2O_3 v kompozite [1]



Obr. 2 Závislosť tvrdosti od teploty žihania pre kompozit a čistú meď [2]

Druhou nepriaznivou vlastnosťou spomínaných materiálov je nízka plasticita, ktorá neumožňovala následné tvárnenie a obrábanie materiálu za účelom získania rozmerovo vhodnej súčastky. V disperzne spevnených medených materiáloch bol sledovaný vznik bimodálnej štruktúry autormi [4] po pridaní MgO do práškovej Cu, kde vznikli hrubé mikrometrové zrná obklopené ultrajemnými zrnami nanometrických rozmerov. Bimodalita štruktúry spôsobila zvýšenie plasticity z dôvodu umožnenia pohybu dislokácií v hrubších zrnách a zároveň prítomnosť ultrajemných zrn v ich okolí spôsobovala zvýšenie pevnosti a tvrdosti v porovnaní s čistou meďou.

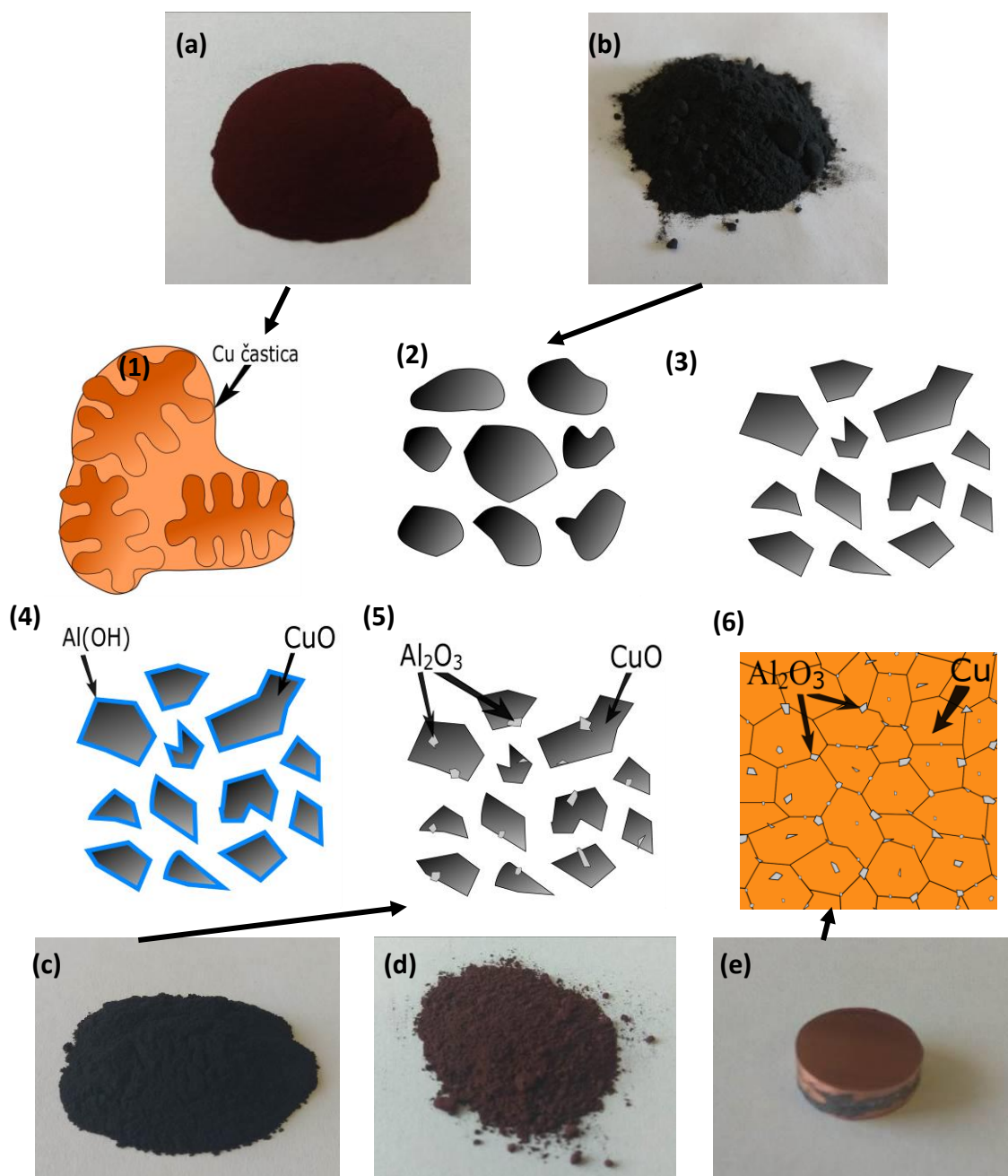
V posledných rokoch boli objavené aj priaznivé účinky na plasticitu a elektrickú vodivosť materiálu uhlíkové nanorúrky (CNT). Výskumom pozorovania účinkov prídavku CNT na výsledné vlastnosti kompozitu sa zaoberali autori [5]. Ako je vidieť na grafe vyobrazenom na Obr.3, autori vytvorili disperzne spevnený materiál obsahujúci kombináciu Al_2O_3 a CNT a sledovali vplyv pomeru CNT/ Al_2O_3 na výsledné mechanické vlastnosti materiálu. Z grafu je zrejmé že výsledné vlastnosti materiálu sú závislé od pomeru spevňujúcich elementov.



Obr. 3 Mechanické vlastnosti čistej Cu, kompozitu Cu-1,5 CNT a kompozitu Cu-1,5 CNT z prídavkom Al_2O_3

POSTUP PRI VYTVÁRANÍ KOMPOZITOV

Vstupným materiálom pre prípravu kompozitu je elektrolytická prášková meď z dendritickou morfológiou zobrazená na Obr. 4 (1,a). Tento prášok je následne oxidovaný pri teplote $500\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 10 h. Takto vytvorený oxidický prášok CuO zobrazený na Obr. 4 (2) bol mletý v atritore po dobu 30 min a pri frekvencii 60 Hz s oceľovými guľôčkami, ktoré boli v hmotnostnom pomere 1:1 s práškom za účelom zjemnenia krehkého CuO. Po pomletí boli nepravidelné oblé častice prášku zjemnené a nadobudli doskovitý ostrý charakter Obr.4 (3). Pomletý prášok CuO bol následne zmiešaný z vodným roztokom $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, v ktorom množstvo $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ bolo objemovo vypočítané na dosiahnutie požadovaného množstva Al_2O_3 vo výslednej štruktúre. Zmes bola podrobená kalcinácii počas mechanického miešania za účelom obalenia častíc prášku vrstvou $\text{Al}(\text{OH})$ Obr.4 (4). Vzniknutý prášok bol homogenizovaný v atritore 30 min pri frekvencii otáčania 30 Hz a hmotnostnom pomere guľky/prášok 1:1 za účelom ďalšieho zjemnenia častíc a homogenizácie prášku. Homogenizovaný prášok bol následne žiháný pri $500\text{ }^\circ\text{C}$ a čase 1 h na vzduchu za účelom odstránenia chemicky viazanej a hygroskopickéj vody a zvyšku dusičnanov Obr. 4 (b,4). Po žihaní sa v prášku vytvorili častice Al_2O_3 bez obsahu chemicky a fyzikálne viazanej vody. Následne bol tento prášok mletý vo vibračnom mlyne pri podmienkach 20 Hz po dobu 20 min a hmotnosti oceľové guľôčky / prášok 1:1, za účelom finálneho zjemnenia prášku a homogenizácie Al_2O_3 a CuO. Takto vytvorený prášok bol východiskový pre výrobu kompozitu. Prášok bol následne redukovaný v trubkovej peci vo vodíkovej atmosfére. Po úplnej redukcii CuO na Cu bol vytvorený prášok, viditeľný na Obr. 4 (c), ktorý predstavuje materiál s finálnymi mechanickými a elektrickými vlastnosťami v práškovej forme. Kompaktizácia bola realizovaná pomocou SPS (z angl. Spark Plasma Sintering) v prigrafitovej forme s priemerom 1 cm pri teplote $800\text{ }^\circ\text{C}$ vo vákuu a lisovacej sile 6 kN. Výsledným produktom SPS spekania bol nanokompozit Cu + Al_2O_3 viditeľný na Obr. 4 (d,5).



Obr. 4 Stavy práškov počas procesu prípravy materiálu a grafické znázornenie štrukturálnych zmien materiálu a) elektrolytická prášková meď b) $\text{CuO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ po žíhaní c) $\text{Cu} + \text{Al}_2\text{O}_3$ po redukcii vo vodíku d) kompozit po spečení v SPS

Ďalším naplánovaným postupom po vytvorení vzoriek obsahujúcich Al_2O_3 je pridávanie MgO do zmesi $\text{CuO} + \text{Al}_2\text{O}_3$. Postupom pridávania MgO do zmesi sa zaoberala práca [6]. Postup pozostáva zo zmiešania prášku s vodným roztokom MgO za prítomnosti CO_2 atmosféry. Atmosféra reagujúca s MgO vytvorí hydrogén uhličitan horečnatý, ktorý po uvoľnení CO_2 sa stáva nestabilný. Podobne ako v prípade postupu materiálu s Al_2O_3 , zmes sa vysuší a vyžiha po dobu 1 h a teplote $550\text{ }^\circ\text{C}$, čo vytvorí prekurzor pre vytvorenie kompozitu obsahujúci $\text{Cu} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$.

Poslednou radou vzoriek, ktorých príprava je naplánovaná, je pridanie do zmesi $\text{Cu} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ uhlíkové nano-rúrky (CNT), pri ktorých je predpoklad, že budú priaznivo pôsobiť na výsledné mechanické a hlavne vodivostné vlastnosti kompozitu. Autori [7] pripravili kompozit Cu -CNT pomocou chemickej predprípravy CNT a následného mechanického mletia zmesi CNT a práškovej medi. Naplánovaná príprava sa opiera

o postup autorov, no prepojenie však bude prebiehať medzi CuO práškom a CNT. Následný postup a kompaktizácia kompozitu bude podobná ako v prípade predošlých prísad.

MERANIA VLASTNOSTÍ KOMPOZITOV

Pripravené kompozity budú podrobené mechanickým skúškam konkrétne meraniu tvrdosti a statickej skúške ťahom. S ohľadom na aplikáciu materiálu pre zvaracie elektródy, budú pripravené kompozity podrobené skúškam elektrického odporu pri zvýšených teplotách (do ~ 900 °C) a pri rôznych prúdových záťažach s ohľadom na kontrolu teplotnej stability materiálu. Taktiež budú simulované prevádzkové podmienky a hodnotená úspešnosť kampaní v porovnaní s bežnými elektródami.

ZÁVER

Disperzne spevnené materiály na báze medi nachádzajú svoje uplatnenie najmä v elektrotechnickej praxi, pre ktorú je snaha v tejto práci vytvoriť zvaracie elektródy, ktorých prevádzkové podmienky si vyžadujú vysokú tvrdosť, pevnosť a elektrickú vodivosť za zvýšených teplôt, ktorú tento materiál poskytuje. Ďalším zámerom tejto práce je zlepšiť vodivosť a plasticosť týchto materiálov pridaním prímеси ako je MgO a CNT.

Úlohou ďalšieho výskumu bude:

- Vytvoriť disperzne spevnené materiály s rôznymi podielmi disperzoidov v kombináciách: Al₂O₃, Al₂O₃ + MgO, Al₂O₃ + CNT
- Stanoviť vlastnosti vytvorených kompozitov z rôznymi pomermi a množstvami prímеси a na základe výsledkov vybrať najvhodnejší materiál pre zvaracie aplikácie.
- Pozorovanie a dokumentácia medzifázového rozhrania matrica - disperzoid.
- Navrhnuť spôsob ekonomického, industriálneho vytvorenia tvarovo zložitého komponentu z najvhodnejšieho kompozitu.

POĎAKOVANIE

Práca vznikla s finančnou podporou Vedeckej grantovej agentúry MŠVVaŠ SR a SAV v rámci riešenia vedeckého projektu č. 2/0141/19.

LITERATÚRA

- [1] Besterci M., Ivan J., Kovac L. Influence of Al₂O₃ particles volume fraction on fracture mechanism in the Cu–Al₂O₃ system. *Materials Letters*, 2000, Vol. 46, p 181–184
- [2] Ďurišinová K., Ďurišin J., Ďurišin M. Microstructure and Properties of Nanocrystalline Copper Strengthened by a Low Amount of Al₂O₃ Nanoparticles. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2017, 26 (3), p. 1057-1061
- [3] Zhang Xuehui et al. Characteristics of Nano-alumina Particles Dispersion Strengthened Copper Fabricated by Reaction Synthesis. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2016, Vol. 45, p. 0893-0896
- [4] Ďurišin J., Ďurišinová K., Orolínová M., Saksl K. Effect of the MgO particles on the nanocrystalline copper grain stability. *Materials Letters*, 2004, Vol. 58, p. 3796–3801
- [5] Yu Pan et al. Fabrication, mechanical properties and electrical conductivity of Al₂O₃ reinforced Cu/CNTs composites, *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, Vol. 782, p. 1015-1023
- [6] Szabó J. Teplotná stabilita štruktúry práškových kompozitov na báze medi. Dizertačná práca, 2017 TUKE HF.
- [7] Xinhua Wang et al. Acquiring well balanced strength and ductility of Cu/CNTs composites with uniform dispersion of CNTs and strong interfacial bonding, *Materials Science & Engineering*, 2018, Vol. 733, p. 144–152

SPRACOVANIE TROSIEK Z VÝROBY OCELE KOMBINÁCIOU PRAŽENIA A LÚHOVANIA ZA ÚČELOM ZÍSKAVANIA KOVŮV

PATRIK KURUC, ANDREA MIŠKUFOVÁ

Ústav recyklačných technológií, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie,
Technická univerzita v Košiciach, Košice

ABSTRAKT

Aktuálne sa trosky z výroby ocele nepoužívajú ako vstupné suroviny na získavanie neželezných kovov recykláciou. V malom množstve sa po magnetickej separácii spätne využíva v procese výroby železa magnetická frakcia, no väčšina vyprodukovanej trosky končí na skládkach alebo ako podkladový materiál v stavebníctve, čím sa plytvá kovovým potenciálom tohto materiálu. Cieľom tejto práce je poukázať na možnosť spracovania trosiek ich predúpravou pražením a následným lúhovaním za účelom získavania vybraných ťažkých neželezných kovov. Primárne sa práca zaoberá chrómom a vanádom, no rôzne druhy trosiek môžu obsahovať aj ďalšie cenné kovy ako sú niób, molybdén a iné.

ÚVOD

Troska je objemovo najväčším vedľajším produktom vznikajúcim pri výrobe ocele. Na výrobu vysoko kvalitných ocelí je potrebné do procesu tavenia pridávať prísady zlepšujúce kvalitu vyrábanej ocele, a tie sa následne dostávajú aj do vedľajších produktov. Trosky, najmä oceliarske, môžu byť nositeľmi hodnotných, ale aj kritických a vzácnych kovov (Cr, V, Nb, Mo). Aktuálne sa tento druh odpadov nevyužíva ako surovina na získavanie neželezných kovov recykláciou. Jediným zaužívaným materiálovým zhodnotením trosiek, je úprava drvením a následná magnetická separácia, kde sa magnetická frakcia používa spätne v procese výroby ocele. Trosky s menším obsahom železa nie je možné, resp. nie je ekonomicky efektívne takto spracovávať a vo veľkej miere končia na skládke. Troska, ktorá nemá nebezpečné vlastnosti a je stabilizovaná sa zvykne využívať v stavebnom priemysle, prípadne na údržbu ciest (posyp ciest v zime). Vo veľmi malej miere sa troska používa pri výrobe cementu alebo hnojív. Takéto zhodnotenie nie je možné použiť pre väčšinu trosiek, keďže nespĺňajú požadované parametre pre konkrétne použitie.

Všetky spomenuté spôsoby nakladania s troskami vedú prakticky k nevratnej (okrem skládkovania) strate vzácnych a kritických kovov z kovového fondu. Recykláciou takýchto komplexných priemyselných odpadov sa taktiež šetria prírodné zdroje. Navyše, procesy sekundárnej výroby ťažkých kovov sú často z environmentálneho hľadiska omnoho prijateľnejšie ako výroba z primárnych surovín. Výskum v oblasti spracovania oceliarskych trosiek za účelom získavania ťažkých neželezných kovov je nevyhnutným krokom k zabezpečeniu trvalo udržateľného rozvoja priemyslu. Na Obr. 1 je znázornený nárast množstva vznikajúcich trosiek.



Obr. 1 Nárast množstva vznikajúcej trosky vo svete roku od roku 1950 [1]

* Údaje sú vypočítané na základe predpokladu, že na 1 tonu ocele vzniká 110-120 kg trosky

CHARAKTERISTIKA TROSIEK

Vo všeobecnosti troska obsahuje najmä nekovové zložky materiálov vstupujúcich do procesu výroby ocele a kovy, ktoré boli v procese zoxidované. Môže obsahovať kyslé (napr. SiO_2 , P_2O_5), zásadité (napr. CaO , FeO , MgO , MnO) aj amfotérne zložky (Al_2O_3 , TiO_2) [2]. Najjednoduchšie delenie trosiek je podľa agregátu v ktorom vznikajú, teda na trosky vznikajúce vo výrobe ocelí v elektrickej oblúkovej peci (EOP), trosky vznikajúce v kyslíkovom konvertore (KK) a trosky z panvovej pece. EOP a KK trosky sú, čo sa chemického a mineralogického zloženia týka, podobné, nakoľko obe vznikajú v prvotnom kroku výroby ocele. Oxidy vápnika a železa tvoria majoritnú zložku oboch typov trosiek. Troska z panvovej pece vzniká počas rafinácie ocele z EOP a KK a jej chemické zloženie sa preto líši. V Tab. 1 je zobrazené chemické zloženie týchto troch typov trosiek.

Tab. 1 Chemické zloženia trosiek z rôznych zdrojov

Zdroj	Typ trosky	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	FeO	Fe_2O_3	SO_3	MnO	TiO_2	P_2O_5
[3]	KK	47,9	12,2	1,2	0,8	26,3	-	0,3	0,3	-	3,3
[4]	KK	47,5	11,8	2,0	6,3	-	22,6	-	1,9	0,5	2,7
[5]	KK	39,3	7,8	0,98	8,56	-	38,06	0,0	4,2	0,9	-
[6]	KK	47,7	13,3	3,0	6,4	-	24,4	-	2,6	0,7	1,5
[7]	EOP	29,5	16,1	7,6	5,0	-	32,56	-	4,5	0,78	0,6
[8]	EOP	24,4	15,4	12,2	2,9	34,4	-	-	5,6	0,56	1,2
[9]	EOP	23,9	15,3	7,4	5,1	-	-	42,5	4,5	-	-
[10]	EOP	35,7	17,5	6,3	6,5	-	26,4	-	2,5	0,8	-
[11]	PP	49,6	14,7	25,6	7,9	0,44	0,22	0,22	0,4	-	0,2
[12]	PP	49,5	19,59	12,3	7,4	-	0,9	0,9	1,4	-	0,4
[13]	PP	54	16,2	11,45	9,7	-	2,45	2,45	0,45	0,6	0,005
[14]	PP	42,5	14,2	22,9	12,6	0,5	1,1	1,1	0,2	-	-

* KK = troska z výroby ocele v kyslíkovom konvertore, EOP = troska z výroby ocele v elektrickej oblúkovej peci, PP = troska z rafinácie ocele v panvovej peci

Bežnými fázami v oceliarených troskách sú: merwinit ($3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$), olivín ($2\text{MgO}\cdot 2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$), C_2S , ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{FeO}_3$, $\text{C}_2\text{F}(2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3)$, CaO (voľné vápno), MgO , FeO a $\text{C}_3\text{S}(3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2)$, tuhý roztok $\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot\text{MnO}\cdot\text{MgO}$ a iné (Tab. 2). Nakoľko KK a EOP trosky majú zvyčajne vyššie obsahy železa, typickou - hlavnou fázou sú tuhé roztoky FeO (wüstit). U panvovej trosky, ktorá má nižší obsah železa, obsahuje tiež vo väčšej miere polymorfy sírouhlíka (C_2S) [15]

Tab. 2 Fázové zloženie trosiek

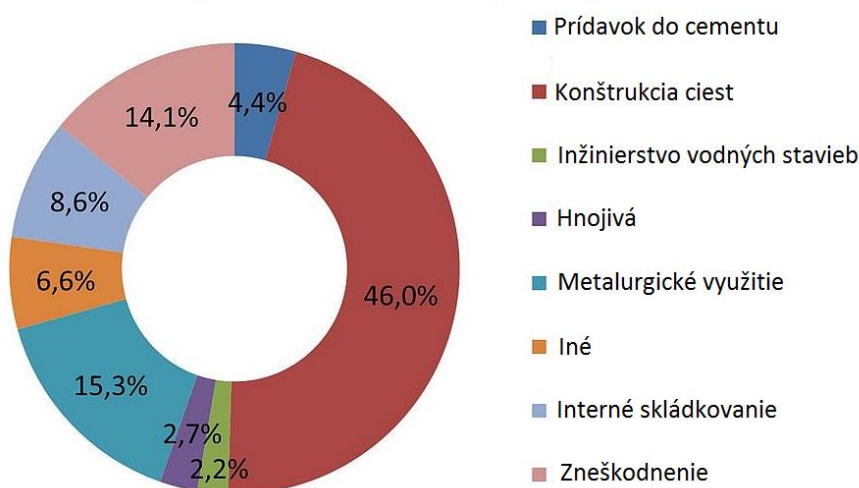
Zdroj	Typ trosky	Mineralogické fázy
[15]	KK	C_3S , C_2S , C_2F , tuhý roztok ($\text{FeO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{FeO}$), MgO , CaO
[16]	KK	$2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, CaO
[16]	KK	$2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, Fe_2O_3
[6]	EOP	CaCO_3 , FeO , MgO , Fe_2O_3 , $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$, Ca_2SiO_4
[11]	EOP	$\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, C_3MS_2 , tuhý roztok $\text{FeO}\cdot\text{MnO}\cdot\text{MgO}$
[9]	EOP	Ca_2SiO_4 , $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$, Ca_3SiO_5 , $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, FeO , Fe_3O_4 , MgO , SiO_2
[17]	PP	$\text{Al}_2\text{O}_4\text{Mg}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Si}_2\text{O}_6\text{CaMg}$, MgO , Ca_3SiO_5 , $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, SO_4Ca
[13]	PP	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, $\text{MgO}\cdot\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$
[10]	PP	$\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{CaOAl}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, CaS , Al_2O_3

* KK = troska z výroby ocele v kyslíkovom konvertore, EOP = troska z výroby ocele v elektrickej oblúkovej peci, PP = troska z rafinácie ocele v panvovej peci

POUŽITIE TROSIEK

V závislosti od technológie výroby ocele a vlastností vyrábanej ocele sa menia aj vlastnosti vznikajúcej trosky a tým aj možnosti jej využitia. Hrubozrnné trosky s nízkou vylúhovateľnosťou ťažkých kovov a iných látok, a objemovou stálosťou je možné použiť pri stavbe ciest, diaľnic alebo letiskových plôch. Úpravou trosky drvením, mletím a magnetickou frakciou možno získať druhotnú surovinu, ktorú je možné použiť spätne v procese výroby železa a jemnozrnnú nemagnetickú frakciu použiteľnú vo výrobe cementu. Pri požadovanom chemickom zložení (väčšinou troska z kyslíkového konvertora) je možné trosku použiť vo výrobe vápenného hnojiva [1]. Na obr.2 je znázornené použitie trosiek v Európskej únii.

Využitie oceliarskej trosky v EÚ



Obr. 2 Použitie trosiek v EÚ za rok 2016

Niektoré štúdie sa zaoberali hydrometalurgickým spracovaním trosiek za účelom získavania kovov. Lúhovaním trosky v roztokoch kyselín síce dosiahli uspokojivé výtťažnosti sledovaných kovov, vylúhoval sa ale taktiež matricový materiál. Následne spracovanie takýchto roztokov je komplikované a neefektívne. Naopak, pri lúhovaní v zásaditých roztokoch sa matricový materiál nerozpúšťal, ale do roztoku neprechádzali s požadovanou účinnosťou záujmové kovy, resp. bola potrebná dlhá doba (desiatky dní) na dosiahnutie vyšších koncentrácií. Úprava materiálu pražením s rôznymi taviacimi činidlami (prípadne činidlo plus oxidant), je z doposiaľ skúmaných metód najefektívnejším spôsobom spracovania oceliarských trosiek. Pri pražení sa narúša matricový materiál a stabilné oxidy kovov prechádzajú do ľahšie rozpustných zlúčenín. Napríklad, ako je zrejme z reakcie (1), chróm vo forme Cr_2O_3 za vysokých teplôt reaguje s prídavkom NaOH a formuje ľahko rozpustný chróman sodný (Na_2CrO_4).



LITERÁRNY PREHĽAD SPRACOVANIA TROSIEK PRAŽENÍM

Ma a kol. realizovali štúdiu s cieľom získania chrómu z ušľachtilej trosky pomocou praženia s KOH a K_2CO_3 a následným lúhovaním praženca vo vode. Po mechanickej úprave sa troska zmiešala s KOH a K_2CO_3 v pomere 2:3:5 a zmes sa pražila pri teplote $650\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 20 min. Následne sa vykonalo lúhovanie vo vode a pH bolo upravené na hodnotu medzi 7 a 8 pomocou H_2SO_4 . Analýzy poukázali na obsah Cr vo výluhu vo forme chromanu draselného (K_2CrO_4), následným prídavkom siričitanu sodného (Na_2SO_3) došlo k redukcii $\text{Cr}(\text{VI})$. Po zahriatí a úprave pH sa vyzrážal hydroxid chromitý ($\text{Cr}(\text{OH})_3$). Zrazenina sa odfiltrovala, vysušila a kalcinovala po dobu dvoch hodín pri teplote $850\text{ }^\circ\text{C}$, čím sa získal oxid chromitý (Cr_2O_3) o čistote 65,5 % Cr_2O_3 [19].

Kim a kol. študovali selektívne získavanie chrómu úpravou trosky z výroby ušľachtilej ocele (s obsahom Cr 1,2 %) alkalickým (NaOH) pražením a následným lúhovaním vo vode. Maximálna výtťažnosť Cr (83 %) bola dosiahnutá pri pražení materiálu o zrnitosti do $125\text{ }\mu\text{m}$ pri teplote $400\text{ }^\circ\text{C}$, dobe praženia 2 hodiny

a pomere NaOH k troske 0,67. Prídavkom 0,2 g oxidačného činidla NaNO_3 sa výťažnosť lúhovania chrómu ešte zvýšila na 89 %. Po pražení sa realizovalo lúhovanie v 100 ml vody pri 50 °C po dobu 1 hodiny a pomere K:P 10. Matricový materiál sa vylúhoval v obmedzenej miere, pričom v lúhovacom zvyšku bol prítomný Cr len vo forme zliatiny ferochrómu (FeCr). Celková výťažnosť lúhovania chrómu dosiahla úroveň 89 %. Okrem Cr sa vylúhoval V (14 %) a Mn (43%). Na následné získavanie Cr z výluhu je možné použiť iónovú výmenu alebo zrážanie. Tuhý zvyšok je po premytí a stabilizácii vhodný na použitie v stavebníctve [20].

Yilong Ji a kol. študovali získavanie chrómu z trosky z výroby ušľachtilej oceľ pomocou alkalického praženia a lúhovania. Materiál obsahoval 3,93 % Cr_2O_3 najmä vo forme chromanu horečnatého (MgCr_2O_4). Ďalšie prítomné fázy boli $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$, Ca_2SiO_4 a MgO . RTG difrakčná analýza taktiež preukázala prítomnosť kovového Cr vo forme tuhého roztoku so železom (FeCr) a periklasom (MgO). Tieto fázy chrómu boli v tavené v kremičitej matici. Pražením sa matricový materiál narušil a chróm sa z MgCr_2O_4 previedol na chróman sodný (Na_2CrO_4) alebo vápenatý (CaCrO_3) v závislosti od teploty. V rozmedzí 500 až 700 °C vznikal prevažne Na_2CrO_4 a pri 800 °C CaCrO_3 , pričom obe zlúčeniny sú dobre rozpustné vo vode. Najvyššie výťažnosti lúhovania boli dosiahnuté pri pražení materiálu o zrnitosti 48 – 58, po dobu 2 hodín pri teplote 800 °C pri pomere NaOH ku Cr 29 (na 2,2 g trosky pripadalo 1,32 g NaOH a 0,2 g deionizovanej vody). Následne sa realizovalo lúhovanie po dobu 5 minút v deionizovanej vode, v objeme 100 ml, so zvýšenou teplotou (90 °C), za občasného miešania. Celková výťažnosť 96 % Cr sa dosiahla procesom praženia a následného lúhovania vo vode. Analýzou lúhovacieho zvyšku sa zistila prítomnosť chrómu len vo forme tuhého roztoku so železom [21].

Wang a kol. v štúdií [22] skúmali proces separácie a získavania vanádu a chrómu z trosky z výroby ocele. Proces pozostával zo štyroch krokov: nízko teplotné praženie s prídavkom, redukčné lúhovanie, selektívna oxidácia a príprava oxidov chrómu a vanádu. Zistilo sa, že približne polovica vanádu sa v troske nachádzala vo forme V(V+) (5-mocný), ktorý ťažko prechádza do roztoku. Pomocou sulfátového praženia sa vylúhoval takmer všetok prítomný vanád a chróm. Prídavkom CrO_3 a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ do roztoku, počas miešania a zahrievania, je možné selektívne získať oxidy vanádu a chrómu. Čistota získaných produktov dosahovala 98,9 % pri Cr_2O_3 a 99,1 % pri V_2O_5 . Najvhodnejšie podmienky boli nasledovné: dobrá praženia 90 minút, pomer kvapalnej ku tuhej fáze pri pražení (60% H_2SO_4 + troska) o hodnote 4, teplota praženia 160 °C, lúhované v 1,2 % roztoku Na_2SO_3 , teplota lúhovania 70 °C a doba lúhovania 45 minút.

Alkalické praženie kombinované s lúhovaním v kyseline sírovej bolo skúmané v štúdií [23] pre extrakciu vanádu z trosky z výroby ocele v konvertore. Sledovali sa najmä parametre lúhovania pre maximalizáciu účinnosti procesu. Študované parametre boli: pomer kvapalnej a pevnej fázy v rozmedzí 10-20 mL/g, teplota (40-70°C), koncentrácia H_2SO_4 (1,5-3 M), rýchlosť miešania (500-700 ot.min⁻¹) a čas (60-120 minút). Predúprava materiálu spočívala v pražení trosky spolu s prídavkom 20 hm.% Na_2CO_3 , pri teplote 1000 °C po dobu 2 hodín. Výsledky ukázali, že na výťažnosť vanádu mala najväčší vplyv zmena pomeru K:P a najmenší vplyv mala rýchlosť miešania. Najvyššia dosiahnutá výťažnosť bola 96 % za týchto podmienok: K:P 20, teplota 70 °C, koncentrácia H_2SO_4 2,05 M, 558 ot.min⁻¹ a doba lúhovania 60 minút.

Gao a kol. [24] študovali možnosť použitia kombinácie praženia trosky s prídavkom $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pri použití mikrovlnného žiarenia na získavanie chrómu a vanádu z trosky z výroby ocele. Pôsobením mikrovlnného žiarenia sa podľa autorov zmenšila zrnitosť materiálu a skrátila sa doba potrebná na prevedenie kovov do lepšie rozpustných zlúčenín. Výrazný vplyv na výťažnosť vanádu mala teplota praženia, pomer $\text{CaO}/\text{V}_2\text{O}_5$ a čas praženia, zatiaľ čo výťažnosť chrómu vykazovala stabilnejšie výťažnosti pri zmene týchto parametrov. Optimálne podmienky praženia boli stanovené na 850 °C teplota praženia, 0,95 pomer $\text{CaO}/\text{V}_2\text{O}_5$ a čas praženia 90 minút. Maximálne výťažnosti vanádu boli dosiahnuté na úrovni 98,29 % a chrómu 85,36 %.

Napriek dosiahnutiu vysokých účinností lúhovania po úprave trosiek pražením, nie je takýto proces intenzifikácie lúhovania najvhodnejším spôsobom spracovania trosiek, najmä z environmentálneho a energetického hľadiska. Najväčšou nevýhodou je potreba použitia vysokých teplôt, a prípadný vznik plynných vedľajších produktov. Zvýšenie výťažnosti Cr (V) pomocou lúhovania trosiek napríklad ozónom priamo v roztoku vhodne zvoleného lúhovacieho činidla pri teplote okolia by bolo z tohto hľadiska

prijateľnejším riešením. Literárny prieskum naznačuje, že ozón doposiaľ nebol použitý na intenzifikáciu vylúhovania chrómu do roztoku z oceliarských trosiek.

ZÁVER

Na základe štúdie možností spracovania trosiek za účelom získavania neželezných kovov je možné konštatovať, že najefektívnejším spôsobom spracovania tohto typu materiálov je kombinácia pyrometalurgických a hydrometalurgických procesov, a to úprava materiálu pražením s prídavkom činidiel, lúhovanie a následne získavanie kovov z roztokov. Takýmto postupom je možné previesť do roztoku sledované kovy (Cr, V) s takmer 100 % účinnosťou. Najvýznamnejší vplyv na účinnosť procesu majú parametre praženia, a to najmä teplota praženia a typ použitých aditív. Prídavkom NaOH je možné pražiť trosku pri nižších teplotách (nad 500 °C) a dosiahnu sa uspokojivé výťažnosti (nad 90 % Cr a V). Použitím Ca(OH)₂ alebo Na₂CO₃ sa dosiahli vyššie výťažnosti (98 a 96 %), ale pri použití týchto činidiel bolo potrebné pražiť zmes pri vyšších teplotách (850 a 1000 °C) alebo použitie mikrovlňného žiarenia, čo znamená vyššiu spotrebu energie. Zároveň je potrebné rátať s pravdepodobnosťou vzniku plynných vedľajších produktov. Na lúhovanie praženca je zvyčajne postačujúcim lúhovacím činidlom destilovaná voda. Na urýchlenie doby lúhovania je však potrebné roztok zahrievať. Zvyšujúcou teplotou klesala doba potrebná na maximálne vylúhovanie kovov do roztoku. Z doposiaľ skúmaných postupov spracovania oceliarských trosiek sa žiadny nepriblížil k takým účinnostiam ako spomínané spracovanie pražením a následným lúhovaním.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-14-0591. Príspevok vznikol vďaka projektu CHROMIC v rámci programu Európskej únie pre výskum a inovácie Horizont 2020 v rámci dohody o grante č. 730471.

LITERATÚRA

- [1] World steel in figures 2018. Worldsteel Association, 2018, ISBN 978-2-930069-89-0
- [2] Hazen et al. High Temperature and high pressure crystal chemistry. Mineralogical society of America geochemical society, ISSN 1529-6466
- [3] Das et al. An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. Resources, Conservation and Recycling, 2007, Vol. 50, No. 1, p. 40–57
- [4] Mahieux et al. Utilization of weathered basic oxygen furnace slag in the production of hydraulic road binders. Construction and Building Materials, 2009, Vol. 23, No. 2, p. 742–747
- [5] Shen et al. Laboratory investigation of basic oxygen furnace slag for substitution of aggregate in porous asphalt mixture. Construction and Building Materials, 2009, Vol. 23, No. 1, p. 453–461
- [6] Barra et al. Stabilization of soils with steel slag and cement for application in rural and low traffic roads. Proceedings of the Beneficial Use of Recycled Materials in Transportation Application, 2001, p. 423–432, RMCR University of Durham, Arlington, Va
- [7] Luxán et al. Characteristics of the slags produced in the fusion of scrap steel by electric arc furnace. Cement and Concrete Research, 2000, Vol. 30, No. 4, p. 517–519
- [8] Manso et al. Durability of concrete made with EAF slag as aggregate. Cement and Concrete Composites, 2006, Vol. 28, No. 6, p. 528–534, 2006
- [9] Tsakiridis et al. Utilization of steel slag for Portland cement clinker production. Journal of Hazardous Materials, 2008, Vol. 152, No. 2, p. 805–811
- [10] Nicolae et al. X-ray diffraction analysis of steel slag and blast furnace slag viewing their use for road construction. UPB Scientific Bulletin Series B, 2007, Vol. 69, No. 2, p. 99–108
- [11] Qian et al. Hydrothermal reaction and autoclave stability of Mg bearing RO phase in steel slag. British Ceramic Transactions, 2002, Vol. 101, No. 4, p. 159–164
- [12] Setién et al. Characterization of ladle furnace basic slag for use as a construction material. Construction and Building Materials, 2009, Vol. 23, No. 5, p. 1788–1794

- [13] Tossavainen et al. Characteristics of steel slag under different cooling conditions. *Waste Management*, 2007, Vol. 27, No. 10, p. 1335–1344
- [14] Wachsmuth et al. Contribution to the structure of BOF-slugs and its influence on their volume stability. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 1981, Vol. 20, No. 3, p. 279–284
- [15] Juckes et al. The volume stability of modern steelmaking slags. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 2003, Vol. 112, No. 3, p. 177–197
- [16] Reddy et al. Utilization of Basic Oxygen Furnace (BOF) slag in the production of a hydraulic cement binder. *International Journal of Mineral Processing*, 2006, Vol. 79, No. 2, p. 98–105
- [17] Manso J. M. et al. Ladle furnace slag in construction. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2005, Vol. 17, No. 5, p. 513–518
- [18] Juckes et al. Basics of slag production. *Global Slag*, 2011, dostupné na: <http://www.globalslag.com/magazine/articles/604-basics-of-slag-production>
- [19] Ma et al. Characteristics and treatment technologies of stainless steel slag. *Advanced Materials Research*, 2011, Vols. 225-226, p. 812 – 815
- [20] Kim E. et al. Selective recovery of Cr from stainless steel slag by alkaline roasting followed by water leaching. *Hydrometallurgy*, 2015, Vol. 158, p. 139 – 148
- [21] Ji Y. et al. Mechanisms Involved in the Roasting of Pellets Composed of Stainless Steel Slag and Sodium Hydroxide to Extract Chromium. *ISIJ International*, 2016, Vol. 56, No. 10, p. 1751 – 1757
- [22] Wang, X. et al. A clean metallurgical process for separation and recovery of vanadium and chromium from V-Cr-bearing reducing slag. *Hydrometallurgy*, 2018, Vol. 181
- [23] Mirazimi, S.M.J. et al. Vanadium removal from roasted LD converter slag: Optimization of parameters by response surface methodology (RSM). *Separation and Purification Technology*, 2013, Vol. 116, p. 175-183
- [24] Gao, H. et al. Effect of microwave irradiation and conventional calcification roasting with calcium hydroxide on the extraction of vanadium and chromium from high-chromium vanadium slag. *International Journal of Mineral Processing*, 2017, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.12.001>

PRÍSPEVOK K METODIKE EXPERIMENTOV ZAMERANÝCH NA ŠTÚDIUM KINETIKY LÚHOVANIA

MARYNA KYSLYTSYNA, PAVEL RASCHMAN, GABRIEL SUČIK
 Ústav Metalurgie, Fakulta Materiálov, Metalurgie a Recyklácie,
 Technická univerzita v Košiciach, Košice

ABSTRAKT

Experiment hrá veľmi dôležitú úlohu vo výskume - poskytuje nové poznatky a slúži na overovanie pracovných hypotéz. Základom úspešného experimentu je vedecky podložený postup s vhodne zvolenými a regulovanými podmienkami. Lúhovanie je veľmi dôležitým procesom pri hydrometalurgickom spracovaní surovín, pretože určuje účinnosť celého technologického procesu. Daný príspevok je preto zameraný na metodológiu experimentálneho výskumu kinetiky lúhovania. Cieľom je ukázať, aké dôležité je systematicky budovať a overovať vhodnú metodiku na získanie presných a spoľahlivých výsledkov. Ako praktický príklad lúhovania, sa analyzovala reakcia magnezitu s kyselinami - chlorovodíkovou, dusičnou a octovou - ako lúhovacími činidlami. Pokusy sa uskutočňovali pri rôznych teplotách a koncentráciách kyselín. Príspevok prezentuje porovnanie výsledkov získaných v počiatočnom štádiu štúdie, keď ešte neboli všetky aspekty experimentu pod kontrolou, s najnovšími výsledkami. Diskutuje sa o zmenách v postupoch a ich účinkoch. Na porovnanie správnosti a presnosti použitých metodík boli použité vlastné výsledky, ako aj výsledky podobných kinetických štúdií publikovaných inými autormi. Nakoniec sú formulované odporúčania pre správne plánovanie a realizáciu meraní zameraných na štúdium kinetiky lúhovania.

ÚVOD

Metóda je kombináciou mentálnych a fyzických operácií realizovaných v určitom poradí, ktorými je dosiahnutý cieľ výskumu. Správne vyvinutá experimentálna metodika predurčuje hodnotu výsledkov výskumu. Preto je obzvlášť dôležité venovať maximálnu pozornosť návrhu, vývoju a overeniu používaných metód. [1]

Táto práca je venovaná metodike experimentov pre štúdium kinetiky lúhovania. Lúhovanie je kľúčovým procesom v hydrometalurgii. Kvalita produktu a účinnosť technológie závisí od stanovených podmienok lúhovania. Pre určenie optimálnych podmienok lúhovania je potrebné podrobne študovať mechanizmus procesu. Ako praktický príklad procesu lúhovania sa v tejto práci použila reakcia magnezitu s tromi kyselinami - kyselinou chlorovodíkovou, dusičnou a octovou.

Hlavným dôvodom podrobnej štúdie mechanizmu lúhovania magnezitu je potreba vývoja netradičných (najmä chemických) metód spracovania „chudobných“, doteraz nevyužívaných magnezitových surovín, ktoré vzhľadom na nižší obsah horčíka nemôžu byť spracované na finálne produkty tradičnými metódami, tj. tepelným spracovaním. [2]

PODMIENKY EXPERIMENTU

Vo všetkých experimentoch sa použil magnezit zo SMZ, a. s. Jelšava, Slovensko. Materiál bol roztriedený, premytý a vysušený. Použitá frakcia mala veľkosť častíc 80 až 125 μm . Chemické zloženie magnezitu sa určilo röntgen-fluorescenčnou metódou a je uvedené v *Tab. 3*.

Tab. 3 Chemické zloženie magnezitu (v hm. %)

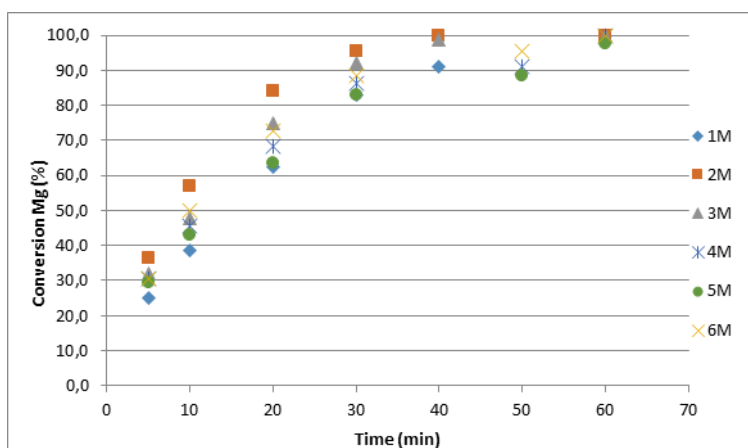
Al	Si	Ca	Mg	Fe	Mn	strata žih.
0.042	0.24	2.57	32.35	2.86	0.16	35.3

Ako lúhovacie činidlá sa použili kyselina chlorovodíková, dusičná a octová. Koncentrácia kyseliny sa pohybovala od 1M do 6M. Teplota lúhovania sa menila v rôznych experimentoch od 70°C do 100°C. Sledoval sa vplyv typu a koncentrácie kyseliny, a teploty na rýchlosť lúhovania. Experimenty sa uskutočnili

v sklenenom reaktore s magnetickým miešadlom. Objem kyseliny bol 500 ml. Vo všetkých experimentoch sa použil vysoký prebytok kyseliny. Suspenzia sa miešala magnetickým miešadlom, rýchlosť miešania sa pohybovala od 500 ot/min do 700 ot/min. V definovaných časoch reakcie boli z reakčnej suspenzie odobraté vzorky výluhu s objemom 20 ml. Koncentrácie rozpustených kovov boli stanovené komplexometricky (EDTA) a metódou ICP-OES.

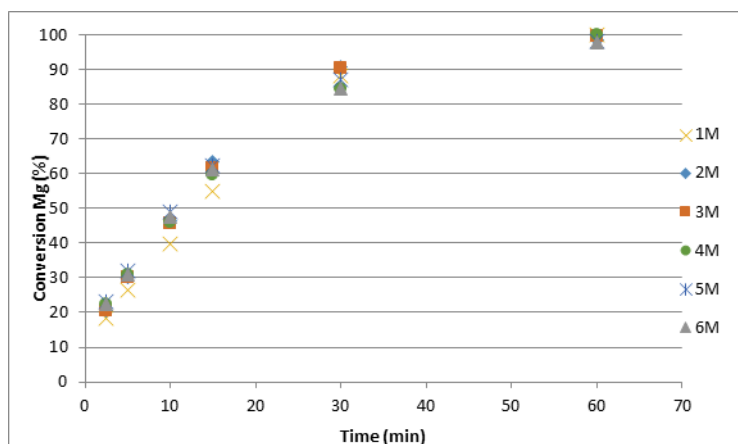
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Časová závislosť účinnosti lúhovania od koncentrácie kyseliny chlorovodíkovej je znázornená na Obr. . Tieto výsledky patrili medzi prvé získané v priebehu danej štúdie. Je možné vidieť, že účinok koncentrácie kyseliny je zrejмый, napríklad po 20 minútach experimentu, rozdiel v konverzii Mg dosahuje viac ako 20% pre koncentrácie kyseliny 2M a 5M.



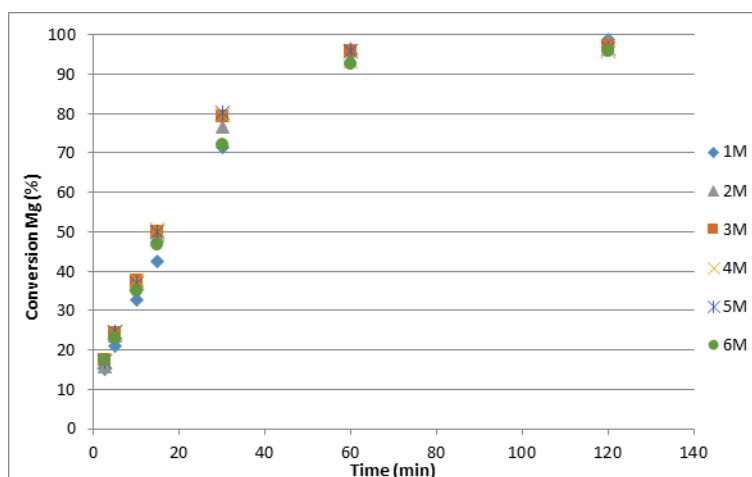
Obr. 1 Časová závislosť konverzie Mg od koncentrácie kyseliny chlorovodíkovej (pri 100 °C) - výsledky boli namerané pred zlepšením experimentálneho postupu

Rovnaká časová závislosť bola sledovaná pomocou zlepšenej experimentálnej metódy a výsledky sú znázornené na Obr. . V tomto prípade môžeme iba konštatovať, že nové namerané závislosti (Obr.) sa zdajú byť plynulejšie ako staršie (Obr.). Okrem toho sa tiež znížili rozdiely medzi rýchlosťami lúhovania pri rôznych koncentráciách kyselín.



Obr. 2 Časová závislosť konverzie Mg od koncentrácie kyseliny chlorovodíkovej (pri 100 °C) - výsledky boli namerané pomocou zlepšeného experimentálneho postupu

Obr. 3 znázorňuje časovú závislosť konverzie horčíka od koncentrácie kyseliny dusičnej pri 100°C. Výsledky sa merali už použitím zlepšenej experimentálnej metódy.



Obr. 3 Časová závislosť konverzie Mg od koncentrácie kyseliny dusičnej (pri 100 ° C) - výsledky boli namerané pomocou zlepšeného experimentálneho postupu.

Hlavné faktory, ktoré priaznivo ovplyvňujú presnosť výsledkov (najmä pri zvýšených teplotách), môžeme zhrnúť z hľadiska vykonaného opatrenia a jeho účinku na priebeh procesu takto:

Opatrenie	Účinok
1. Použitie kondenzátora.	<ul style="list-style-type: none"> • Pary kyselín kondenzujú a vracajú sa späť do reaktora.
2. Dávkovanie vzorky do reaktora bez jeho otvorenia.	<ul style="list-style-type: none"> • Teplota v reaktore sa udržiava konštantná aj v počiatočnom štádiu lúhovania. • Tepelné straty a únik pary kyseliny sú eliminované.
3. Odber vzorky výluhu cez filter.	<ul style="list-style-type: none"> • Reakcia sa pri odbere zastaví. • Pôvodný pomer kvapalina - pevná látka v reaktore sa nemení.
4. Umiestnenie reaktora do izolačného krytu.	<ul style="list-style-type: none"> • Tepelné straty sú eliminované. • Je zabezpečený izotermický priebeh.
5. Využitie vhodného matematického modelu.	<ul style="list-style-type: none"> • Experimenty lúhovania sa môžu naplánovať tak, aby sa uľahčil výpočet hodnôt kinetických parametrov a stanovenie rýchlosti určujúceho kroku.

Zatiaľ čo pôvodný experimentálny postup zahŕňal opatrenia 1, 2 a 5, zásahy 3 a 4 sa aplikovali len v druhej sérii experimentov. Aby sa porovnanie výsledkov rôznych sérií experimentov stalo kvantitatívnejším, použili sa niektoré prvky matematického modelovania. V prvom kroku, vo vyššie opísaných časových závislostiach konverzie magnezitu, sa reálny čas lúhovania, t , nahradil bezrozmerným časom t/t_i , kde t_i je určitý charakteristický čas lúhovania - čas potrebný na konverziu i -tej časti magnezitu (napríklad $t_{0,5}$ je polčas reakcie, tj. čas potrebný pri určitých reakčných podmienkach na rozpustenie polovice množstva pôvodne prítomného $MgCO_3$ vo vzorke použitého magnezitu).

Druhým krokom bolo porovnanie údajov o kinetike lúhovania s bežne používaným matematickým modelom nepórovitej zmenšujúcej sa častice (MNZČ) [3] pomocou grafickej analýzy. Model MNZČ bol použitý vo forme:

$$1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}} = k_i \frac{t}{t_i} \quad (1)$$

kde k_i je konštanta a jej hodnota môže byť vypočítaná pre každý charakteristický čas t_i nasledujúcim spôsobom:

uvažujme o prípade, keď $t_i = t_{0,5}$, polčas reakcie. Potom:

$$\begin{cases} t = t_{0,5} \\ x = 0,5 \end{cases} \quad 1 - (1 - 0,5)^{\frac{1}{3}} = k_{0,5} \quad (2)$$

$$k_{0,5} = 0,2063 \quad (3)$$

Dosadením rovnice (3) do (1) získame zjednodušený model MNZČ modifikovanej formy:

$$1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}} = 0,2063 \frac{t}{t_{0,5}} \quad (4)$$

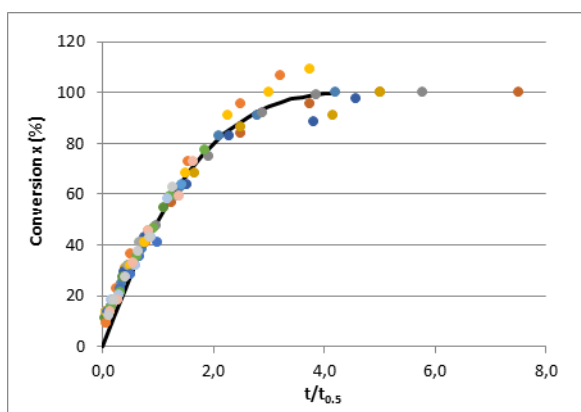
Výsledky lúhovania magnezitu v kyseline chlorovodíkovej sú zhrnuté na Obr. , Obr. a Obr. . Obr. znázorňuje výsledky „starších“ experimentov na začiatku štúdie, na Obr. sú uvedené výsledky získané zlepšeným experimentálnym postupom a Obr. ukazuje upravené výsledky iných autorov [4] pre porovnanie.

Rovnaký postup bol aplikovaný pre výsledky experimentov lúhovania magnezitu s použitím kyseliny dusičnej a octovej (Obr., Obr.), ako aj pre výsledky iných autorov [5] a [6] (Obr., Obr., v uvedenom poradí). Z porovnania Obr. , Obr. a Obr. vyplývajú nasledujúce závery:

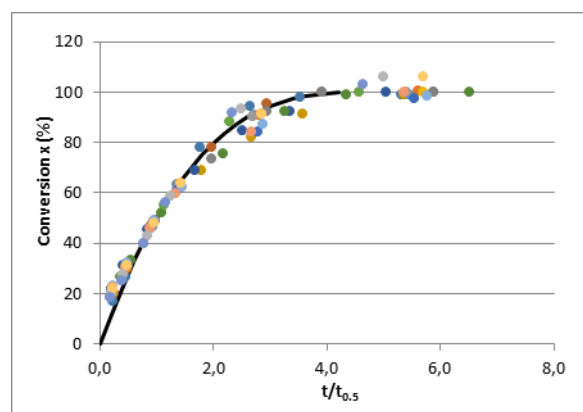
- Výsledky na Obr. a Obr. ukazujú, že vzhľadom na reakčný mechanizmus môžeme predpokladať, že MNZČ je vhodný pre popis priebehu lúhovania magnezitu kyselinou chlorovodíkovou. Korelácia medzi modelom a experimentom je lepšia pre "nové" výsledky, dosiahnuté zdokonalením experimentálneho postupu. Porovnanie "starých" a "nových" výsledkov potvrdzuje pozitívny vplyv zmien v experimentálnom postupe.
- Kyslé lúhovanie magnezitu je heterogénnou reakciou a experimentálne štúdium kinetiky (najmä pri vyšších teplotách) je pomerne ťažké. Dôkazom toho sú aj výsledky autorov Özdemir a kol. [4] na Obr. : experimentálne body ležia na takmer jednej krivke a reprodukovateľnosť výsledkov sa zdá byť veľmi dobrá. Ak však predpokladáme, že reakcia medzi MgCO_3 a HCl je nevratná, potom stabilizácia procesu na hodnote konverzie približne 90% môže byť spôsobená buď nesprávnou chemickou analýzou alebo nejednoznačne definovaným stupňom konverzie, x .

Z porovnania výsledkov experimentov lúhovania kyselinou dusičnou vyplývajú tieto závery:

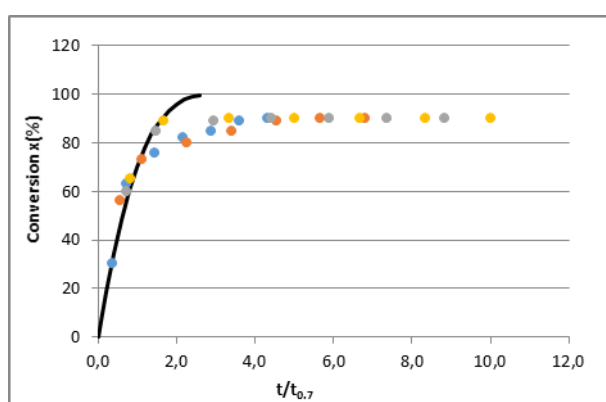
- Naše výsledky na Obr. potvrdzujú, že MNZČ vyhovuje údajom, nameraným v experimentoch lúhovania magnezitu kyselinami. Táto skutočnosť je dôležitá, pretože v takom prípade môže byť model MNZČ použitý na odhad kinetických parametrov (zdanlivá aktivačná energia a zdanlivý poriadok reakcie) a určenie rýchlosti určujúceho kroku celkového procesu. Tento záver však nezodpovedá výsledkom práce [5] na Obr.: experimentálne body neležia na jednej krivke, čo ukazuje, že reprodukovateľnosť výsledkov je nízka. Výsledky tejto práce sa zároveň výrazne líšia od výsledkov predpovedaných modelom MNZČ.



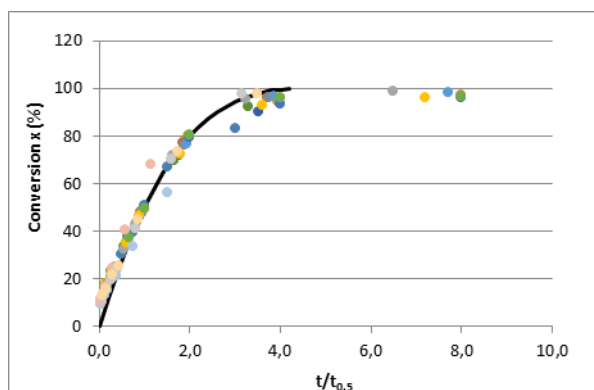
Obr. 4 Závislosť konverzie Mg od $t/t_{0,5}$ pre rôzne koncentrácie kyseliny chlorovodíkovej - výsledky boli namerané s použitím pôvodného experimentálneho postupu



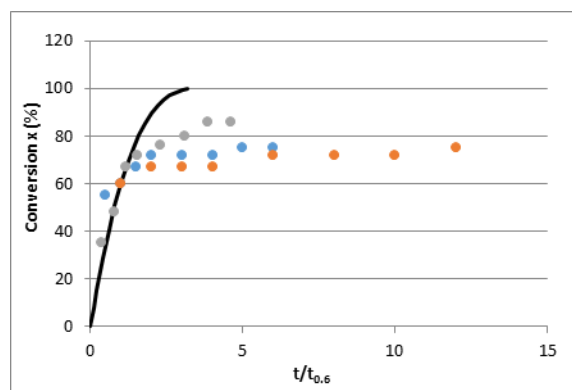
Obr. 5 Závislosť konverzie Mg od $t/t_{0,5}$ pre rôzne koncentrácie kyseliny chlorovodíkovej – výsledky boli namerané s použitím zlepšeného experimentálneho postupu



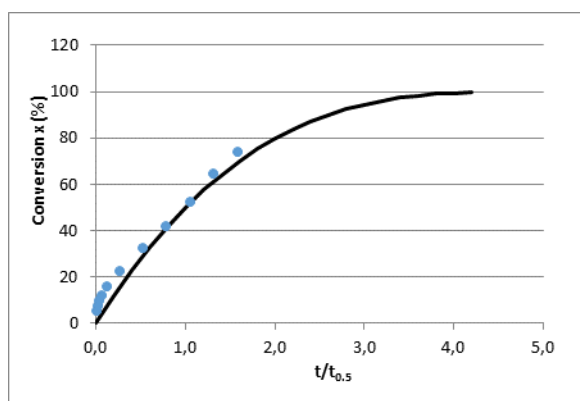
Obr. 6 Závislosť konverzie Mg od $t/t_{0,7}$ pre rôzne koncentrácie kyseliny chlorovodíkovej - výsledky boli prevzaté z literatúry [4] a upravené



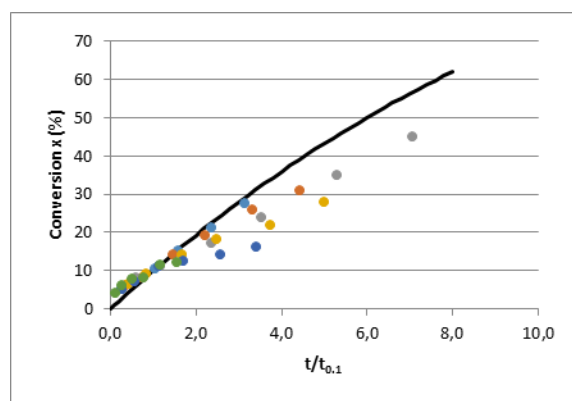
Obr. 7 Závislosť konverzie Mg od $t/t_{0,5}$ pre rôzne koncentrácie kyseliny dusičnej – výsledky boli namerané s použitím zlepšeného experimentálneho postupu



Obr. 8 Závislosť konverzie Mg od $t/t_{0,6}$ pre rôzne koncentrácie kyseliny dusičnej - výsledky boli prevzaté z literatúry [5] a upravené



Obr. 9 Závislosť konverzie Mg od $t/t_{0,5}$ pre rôzne koncentrácie kyseliny octovej – výsledky boli namerané s použitím zlepšeného experimentálneho postupu



Obr. 10 Závislosť konverzie Mg od $t/t_{0,1}$ pre rôzne koncentrácie kyseliny dusičnej - výsledky boli prevzaté z literatúry [6] a upravené

Z porovnania výsledkov lúhovania kyselinou octovou – obrázky 9 a 10 – vyplývajú podobné závery ako v prípade kyseliny dusičnej.

ZÁVER

Lúhovanie je dôležitým procesom v hydrometalurgii. Podrobne sa študoval proces lúhovania magnezitu v koncentrovaných roztokoch kyselín, aby sa určili najdôležitejšie faktory a všeobecne sa zlepšil experimentálny postup. Počas experimentov boli podniknuté kroky, ktoré v konečnom dôsledku zlepšili správnosť a presnosť výsledkov. Takto namerané výsledky vykázali vysokú koreláciu s aplikovaným matematickým modelom lúhovania. Na základe vyššie uvedenej analýzy je možné predpokladať, že vyvinutý a overený experimentálny postup poskytuje dostatočne presné a spoľahlivé výsledky pri štúdiu kinetiky lúhovania.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou Ministerstva školstva SR a Slovenskej akadémie vied (grant 1/0592/17).

LITERATÚRA

- [1] Papkovskaya P. Metodologiya nauchnyh issledovaniy (in Russian). Minsk 2002
- [2] Magnesium Compounds and Chemicals: Global Industry Markets and Outlook (12-th Edition). Roskill Information Services Ltd., London 2013
- [3] Sohn H.Y., Wadsworth, M.E. (Editors): Rate Processes of Extractive Metallurgy. Plenum Press, New York 1979
- [4] Özdemir M., Çakir D., Kipçak İ. Magnesium recovery from magnesite tailings by acid leaching and production of magnesium chloride hexahydrate from leaching solution by evaporation. Int. J. Miner. Process, 2009, 93, p. 209–212
- [5] Köse T. E. Dissolution of magnesium from natural magnesite ore by nitric acid leaching. Journal of Engineering and Architecture Faculty of Eskişehir Osmangazi University, 2012, Vol : XXV, No: 2
- [6] Laçın O., Dönmez B., Demir F. Dissolution kinetics of natural magnesite in acetic acid solutions. Int. J. Miner. Process, 2005, 75, p. 91–99

VÝSKUM MATERIÁLOVÝCH A GEOMETRICKÝCH VLASTNOSTÍ PRODUKTOV VYRÁBANÝCH ADITÍVNIMI TECHNOLOGIAMI: LITERATÁRNY PREHĽAD

KRISTÍNA LENGYELOVÁ

Ústav materiálov a inžinierstva kvality, Fakulta materiálov metalurgie a recyklácie,
Technická univerzita v Košiciach, Košice

ABSTRAKT

Účelom článku je prispieť k zabezpečeniu opakovateľnej kvality objektov vyrobených aditívnymi technológiami a ich prípadnej certifikovateľnosti. Východiskom výskumu je tvrdenie, že aditívne technológie ešte úplne nevyužívajú svoje možnosti. Jedným z dôvodov je, že takto vyrobené objekty musia mať konzistentnú kvalitu, spoľahlivosť a možnú opakovateľnosť. Výrobcovia aditívnych technologických zariadení zvyčajne nemôžu zaručiť požiadavky zákazníkov. Problém môže byť vyriešený dobre naplánovaným procesom zabezpečenia kvality pri návrhu produktu a kontrolou spôsobilosti procesu aditívnej výroby. Cieľom prvej etapy výskumu bolo preskúmať súvisiace literárne zdroje a nájsť vhodné príležitosti výskumu v zatiaľ menej prebádaných oblastiach. Na základe predbežného výskumu sme zistili, že téma skúmania variability vlastností výrobkov produkovaných aditívnymi technológiami je aktuálna a v ďalšej etape sa budú skúmať tri oblasti: (1) materiálové vlastnosti objektov; (2) geometrické charakteristiky objektov a (3) vplyv návrhu na výsledné charakteristiky.

ÚVOD

Spolu s vývojom sveta okolo nás sa vyvíjajú a rozširujú aj nové technológie. Mnohé z nich významne ovplyvňujú náš každodenný život. Trojrozmerná tlač je jednou z týchto technológií. S každou novou technológiou však podľa [1] prichádzajú aj nové, zatiaľ neprebádané a neznáme horizonty.

Trojrozmerná (3D) tlač, jedna z technológií Rapid Prototyping (RP), bola patentovaná v roku 1994 pod patentom US 005340656 [2]. Pojem aditívna výroba (AM) sa začal šíriť s myšlienkou stereolithografie – Stereolithography (STL) Alaina Le Méhauta, Oliviera de Witteho a Jeana Clauda André v roku 1984 a patentovaná US 4575330A (Hull, 1984).

Aditívna výroba je technológia, ktorá vytvára objekty vrstvením materiálu a robí tak pevné 3D objekty. Rozhodovanie o najvhodnejšom procese aditívnej výroby – Additive Manufacturing (AM) pre konkrétnu aplikáciu môže byť komplikované.

Podľa [3] existuje "veľmi široká škála dostupných 3D technológií a materiálov, čo často znamená, že niektoré z nich môžu byť naozaj životaschopné, ale každá z nich ponúka variácie v materiálovej kvalite, rozmerovej presnosti, povrchovej kvalite ako aj požiadavkách na dodatočné opracovanie".

Cieľom tejto práce je vytvoriť diagram faktorov, ktoré ovplyvňujú geometrické a materiálové vlastnosti výsledných 3D objektov a sumarizujú poznatky získané pre budúci výskum, ktorý má byť uskutočňovaný v rámci dizertačnej práce.

LITERÁRNY PREHĽAD

Keďže technológia AM sa stáva bežnou v rôznych praktických oblastiach života, bolo potrebné vyvinúť súbor noriem kvality a definovať tak materiály pre AM, pre 3D tlačiarne, a pre kvalitu súčiastok [4]. Výbor ISO a ASTM vypracovali tieto súvisiace normy AM:

- Aditívna výroba - Všeobecné zásady – Terminológia (ISO / ASTM 52900, 2015) [5].
- Aditívna výroba - Všeobecné princípy – Časť 2: Prehľad kategórií procesov a surovín (ISO 17296-2, 2015) [6].
- Štandardná terminológia pre aditívnu výrobu. Súradnicové systémy a skúšobné metodiky (ISO/ ASTM 52921, 2013) [7].
- Aditívna výroba. Všeobecné zásady: Hlavné charakteristiky a zodpovedajúce skúšobné metódy (ISO 17296-3, 2014) [8].

Zhrnutie poznatkov získaných z literatúry vyhľadávanej pomocou kľúčových slov pre variability materiálových vlastností a geometrických charakteristík objektov vyrábaných aditívnymi technológiami je uvedené v tabuľke 1.

Tab. 1 Vybrané poznatky z literárneho prieskumu (originálne anglické citácie)

Authors	
Wing, Sniderman, & Gorham, 2019 [9]	<p>“Significant barriers to the widespread usage of AM lays in the fact that producers are the qualification of AM-produced parts.”</p> <p>Záver: Systematický prístup k zabezpečeniu kvality môže pomôcť výrobe objektov aditívnymi technológiami využívať svoj potenciál.</p>
Preißler & Rosenberger, 2017 [10]	<p>Táto práca prezentuje skúmanie spôsobilosti AM procesu na konkrétnej 3D tlačiarňi Ultimaker 2, z konkrétneho materiálu FFF a konkrétnym postupom. “The Fused Filament Fabrication (FFF) AM method and Ultimaker 2 extended+ 3D printer is the subject of investigation.”</p> <p>Záver: Analýza ukazuje zmršťovanie objektov vo všetkých rozmeroch počas výAM procesu na tomto konkrétnom zariadení.</p>
O’Regana, Prickett, Setchi, Hankins, & Jones, 2016 [11]	<p>Táto práca prezentuje skúmanie spôsobilosti AM procesu na konkrétnej 3D tlačiarňi, z konkrétneho materiálu a konkrétnym postupom Powder Bed Fusion (PBF).</p> <p>“Parts produced using additive layer manufacturing is not to a consistent quality. Variations have been recorded showing inadequate control over dimensional tolerances, surface roughness, porosity, and other defects inbuilt parts has more than 130 variables. To understand the variables and what they can affect, these variables have been broken down into four main areas; Feedstock, Build environment, Laser and Melt pool.”</p> <p>Záver: Súhrnným cieľom sledovania procesu aditívnej výroby je navrhnúť efektívnu spätnú väzbu v reálnom čase a následne riadiť proces AM.</p>
ElMaraghy, AlGeddawy, & Azab, 2008 [12]	<p>Autori vyvinuli novú metódu zoskupovania údajov týkajúcich sa jednotlivých faktorov a prezentujú svoje úvahy o dynamike zmien.</p> <p>Záver: Metóda vychádza z biologickej klasifikácie, umožňuje zvažovanie historicky významných vzťahov medzi vnútornými a vonkajšími vlastnosťami a naznačuje významnosť vplyvu času.</p>
AlGeddawy & ElMaraghy, 2011 [13]	<p>“A parametric model is a computer representation of a design constructed with geometrical entities that have attributes (properties) that are fixed and others that can vary.”</p> <p>Záver: „Parametrický model je počítačová reprezentácia konštrukcie vytvorenej na základe geometrických entít z ktorých niektoré sú pevné a iné premenné. Záver: Variabilné atribúty sa nazývajú parametre.</p>
Hernandez, 2010 [14]	<p>“A parametric design is the process of designing in an environment where design variations are effortless, thus replacing singularity in the design process with multiplicity.”</p> <p>Záver: Parametrický návrh je procesne založené algoritmičné myslenie, ktoré umožňuje vysvetlenie parametrov a pravidiel.</p>
Wing, Sniderman, & Gorham, 2019 [15]	<p>“So crucial is this issue that many characterize quality assurance (QA) as the single biggest hurdle to widespread adoption of AM technology, particularly for metals.”</p> <p>Záver: Zabezpečenie kvality procesov je jednou z najdôležitejších oblastí súčasného výskumu v oblasti AM.</p>
Kumar, Singh, & Ahuja, 2016 [16]	<p>Preskúmaných bolo šesť neželezných non-ferrous (NFA) kovových materiálov. “The Cpk value was higher than 1.33 and statistical analysis observed from the R chart, X chart and process capability histogram showed that AM process is the highly capable process for NFA materials. The Cp and Cpk values were considered as a benchmark for industrial applications.” (Cp, Cpk – process capability indicators)</p> <p>Záver: Proces AM bude produkovať vyhovujúce – zhodné produkty, pokiaľ bude štatisticky zvládnutý a riadený.</p>

Výber je vytvorený z najcitovanejších príspevkov z databáz Clarivate Analytics a Scopus a z najviac zobrazovaných webových zdrojov.

VÝROBNÝ PROCES POMOCOU ADITÍVNYCH TECHNOLOGIÍ

Existuje mnoho rôznych postupov AM, ale vo všeobecnosti možno tento proces opísať nasledovne:

- (1) CAD: Výroba digitálneho modelu → (2) Konverzia STL a manipulácia so súborami → (3) Tlač → (4) Odstránenie výtlačkov → (5) Post-processing
- (1) Počítačová podpora CAD je najbežnejšou metódou na výrobu digitálneho modelu. Reverzné inžinierstvo – Reverse Engineering (RE) je vhodné na generovanie digitálneho modelu prostredníctvom 3D skenovania. Návrh AM vyžaduje vyhodnotenie rôznych konštrukčných obmedzení. Treba vziať do úvahy výrobné obmedzenia v závislosti od použitej technológie.
 - (2) Stereolitografia (STL) je kritická fáza v procese AM a líši sa od výroby tradičnými technológiami nakoľko je potrebné najprv previesť CAD model do súboru STL (stereolithografického formátu). Povrch objektu je v STL vizualizovaný mnohými trojuholníkmi (polygóny). Počet polygónov a fyzická veľkosť sú hlavné body, ktoré je potrebné vziať do úvahy pri konverzii modelu do súboru STL, ktorý sa potom importuje do programu rezania, po ktorom nasleduje konverzia na programovací jazyk numerického riadenia, ktorý sa nazýva G-kód. Všeobecne platí, že všetky automatizované obrábacie nástroje, ako sú CNC brúsky a 3D tlačiarne používajú G-kód v oblasti počítačovo podporovanej výroby (CAM). Značný počet parametrov a premenných môže byť upravený v programe na rezanie tak, aby dizajnéri mohli prispôbiť produkty.
 - (3) Pre správnu funkčnosť a požadovanú presnosť je pravidelná údržba a kalibrácia nevyhnutná pre všetky 3D tlačiarne, pretože sú vyrobené z mnohých malých samostatných častí z rôznych materiálov. Tlačiareň je v mnohých prípadoch určená a dodávaná pre konkrétny materiál vhodný pre tlač. Tlačový materiál použitý pri 3D tlači je zvyčajne citlivý a má vopred definovanú dobu expirácie, ktorá určuje použitie pre konkrétne aplikácie. Opätovné použitie odpadového materiálu je často prípadom výroby AM, avšak v niektorých prípadoch opakovane použitý, recyklovaný materiál degraduje materiálové vlastnosti konečného objektu, čo môže mať za následok chyby pri 3D tlači alebo nedosiahne konečných vlastností na zákazníka. 3D tlačiarne v režime AM sú automatické a nevyžadujú monitorovanie po spustení procesu tlače. Jediné prípady, keď 3D tlačiarne vyžadujú ľudský vstup, môže byť chyba softvéru počas tlače alebo, že sa blíži koniec vstupného materiálu.
 - (4) Odstránenie potlače je podľa (Redwood, B., 2019) vysoko technický proces, ktorý zahŕňa presnú extrakciu potlače, zatiaľ čo je ešte obalený v „stavebnom“ materiáli alebo pripojený k výrobnéj platforme doske. Tieto procesy sú na jednej strane závislé od zručností operátora, ktorý používa vhodné a bezpečné vybavenie v kontrolovanom prostredí, ale na druhej strane, niektoré technológie pre AM sú také jednoduché, že zložitejšie odstraňovanie vytlačeného objektu z výrobnéj platformy nie je potrebné.
 - (5) Postupy po vytlačení (vyrobení) sa líšia podľa technológie tlačiarne. Ak sa používa STL proces, výrobky sa musia pred akýmkoľvek spracovaním vytvrdzovať pod UV svetlom; Tlačené kovové objekty musia byť zapekané v rúre, zatiaľ čo s objektmi vyrobenými Fused Deposition Modelling (FDM) technológiami je možné manipulovať bezprostredne po spracovaní. Keď je počas spracovania potrebné použitie podpory, potom sa táto odstráni vo fáze dodatočného opracovania. V post-spracovateľskom štádiu sa môžu použiť aj rôzne iné techniky potrebné na finalizáciu produktu, ako je vysokotlakové čistenie vzduchom, leštenie, povrchová úprava, pretože to väčšina materiálov používaných pri AM umožňuje.

ANALÝZA FAKTOROV A ICH VPLYVOV NA MATERIÁLOVÉ A GEOMETRICKÉ VLASTNOSTI 3D OBJEKTOV

Predbežne vybrané faktory, ktoré ovplyvňujú geometrické a materiálové vlastnosti výsledných 3D objektov, sú uvedené v diagrame príčin a následkov na obrázku 1. Faktory sú agregované do nasledujúcich kategórií: Stroj (3D tlačiareň); Materiál; Metódy; Vrstva depozície; Meranie; Technológia.

V ďalšom výskume sa budeme zaoberať identifikáciou ďalších faktorov ako napríklad vplyv presnosti návrhu a vplyvy okolia a času na výsledný 3D objekt. Preskúmajú sa aj náklady na kvalitu a dopady na životné prostredie.

ZÁVER

V článku sú prezentované vplyvy výroby pomocou aditívnych technológií na geometrické a materiálové vlastnosti hotového 3D objektu.

Z viacerých štúdií je známe, že časti aditívnych vrstiev aplikované počas AM majú nekonzistentnú kvalitu. Variabilita geometrických a materiálových vlastností vedie k rozdielom v rozmeroch, drsnosti, pórovitosti a iných vlastnostiach 3D tlačeného objektu. Vybrané rozhodujúce vnútorné aj vonkajšie vlastnosti by sa mohli kontrolovať v reálnom čase, v súčasnosti však ešte nie sú známe, resp. dostatočne rozšírené vhodné metódy a technológie kontroly a riadenia AM. Rovnako zaujímavou oblasťou ďalšieho výskumu sa javí využitie Lean Six Sigma postupov pri štúdiu opakovateľnosti a spoľahlivosti 3D objektov. Táto štúdia slúži zároveň ako materiál pre databázu znalostí ukladaných do Moodle TUKE, FMRR, študijný program Integrované systémy riadenia, predmet: Počítačová podpora manažérstva kvality [17].

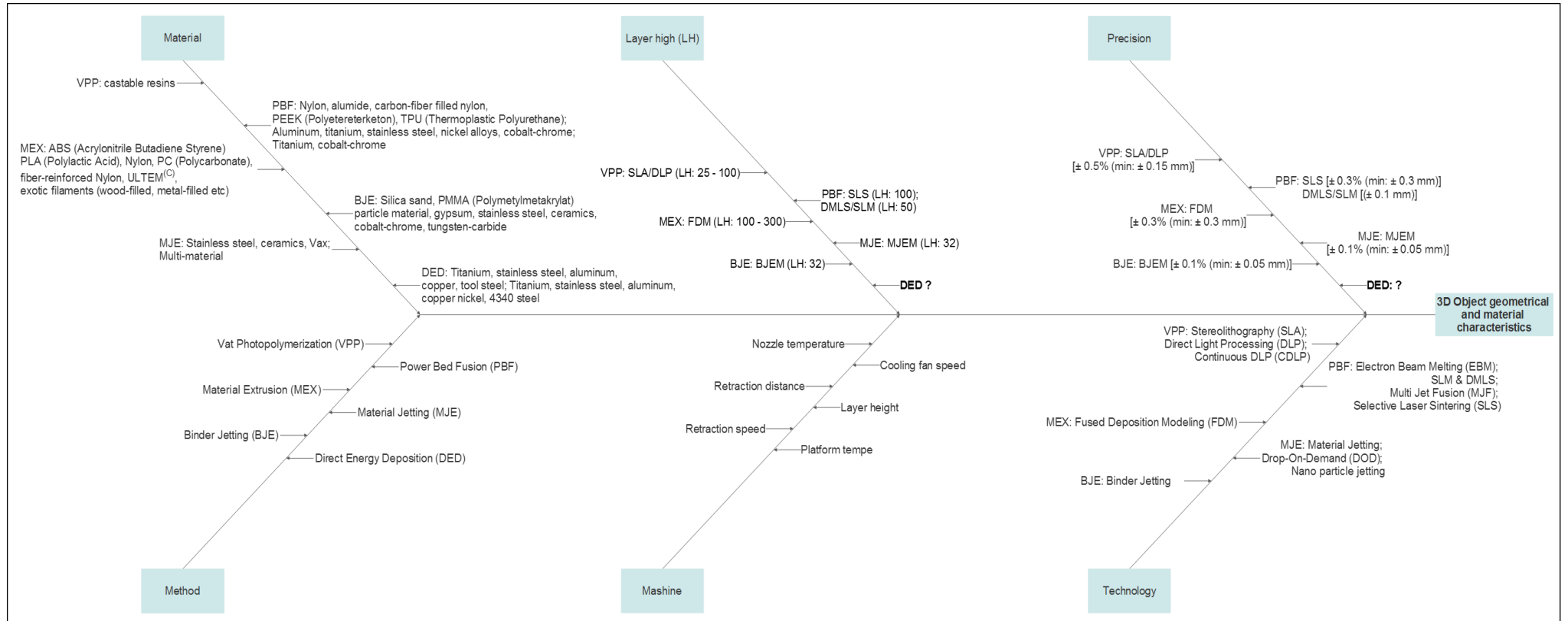
POĎAKOVANIE

Článok vznikol s podporou projektu Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky č. 043TUKE-4/2019 "Zatraktívnenie študijných programov materiálového inžinierstva a integrovaných systémov riadenia pre Priemysel 4.0".

LITERATÚRA

- [1] Castano G. 3D Printing: Literature review, 2019. [Online]. Available: <https://gcastano.weebly.com/literature-review.html>. [Accessed 15 3 2019]
- [2] Sachs E., Haggerty J., Cima M. and Williams A. Three dimensional printing techniques. US, MA Institute of Technology, Cambridge, MA Patent US 005340656, 1994
- [3] Hull. C., U.S. Patent 4,575,330, 1984.
- [4] Redwood B. The Additive Manufacturing Process, 2019. [Online]. Available: <https://www.3dhubs.com/knowledge-base/additive-manufacturing-technologies-overview>. [Accessed 10 4 2019]
- [5] Pandian A. and Belavek C. A review of recent trends and challenges in 3D printing, Proceedings of the 2016 ASEE North Central Section Conference Copyright 2016. American Society for Engineering Education, p. 1-17
- [6] ISO/ASTM 52900. Additive manufacturing -- General principles -- Terminology, Geneva: ISO Technical Committee: ISO/TC 261 Additive manufacturing, 2015
- [7] ISO 17296-2. Additive manufacturing -- General principles -- Part 2: Overview of process categories and feedstock, ISO, Geneva, 2015
- [8] ISO/ASTM 52921. Standard terminology for additive manufacturing -- Coordinate systems and test methodologies, ISO, Geneva, 2013
- [9] ISO 17296-3. Additive manufacturing -- General principles -- Part 3: Main characteristics and corresponding test methods, ISO, Geneva, 2014
- [10] Wing J. , Sniderman B. and Gorham R. 3D opportunity for quality assurance and parts qualification assurance and parts qualification. Additive manufacturing clears the bar," 2019. [Online]. Available: <https://www2.deloitte.com/insights/us/en/focus/3d-opportunity/3d-printing-quality-assurance-in-manufacturing.html>. [Accessed 10 3 2019].
- [11] Preißler M. and Rosenberger M.N.G. An investigation for process capability in additive manufacturing, 59th Ilmenau scientific colloquium, Technische Universität Ilmenau, urn:nbn:de:gbv:ilm1-2017iwk-011:2, 11. - 15. 9 2017
- [12] O'Regana P., Prickett P., Setchi R., Hankins G. and Jones M. Manufacturing: Variations, Correlations and Process Control, Procedia Computer Science, 2016, Vol. 96, p. 216-224

- [13] ElMaraghy H., AlGeddawy T. and Azab A. Modelling evolution in manufacturing: A biological analogy. *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, 2008, Vol. 57, No. 1, p. 467-472
- [14] AlGeddawy T. and ElMaraghy H. Product variety management in design and manufacturing: Challenges and strategies, *Enabling Manufacturing Competitiveness and Economic Sustainability*, 2011, p. 518–523
- [15] Hernandez C. Thinking parametric design: introducing parametric Gaudi, *Design Studies*, 2010, Vol. 27, No 3, p. 518-523
- [16] Kumar R., Singh R. and Ahuja I. Process capability study of three dimensional printing as casting solution for non ferrous alloys. *Rapid Prototyping Journal*, 2016, Vol. 22, No. 3, p. 474-486
- [17] Zgodavová K., Lengyelová K. Počítačová podpora manažerstva kvality. Moodle TUKE, 15.5.2019. [Online]. Available: <https://moodle.tuke.sk/moodle31/course/view.php?id=58> . [Cit. 2019]



Obr. 1 Diagram príčin – faktorov, ktoré ovplyvňujú geometrické a materiálové charakteristiky 3D tlačených objektov (vlastné spracovanie)

Poznámka: Metóda Direct Energy Deposition (DED) – je literárne menej preskúmaná, preto bude predmetom ďalšieho podrobnejšieho výskumu.

VPLYV MOLYBDÉNU NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI ZLIATINY TYPU Al – Si – Mg

ŠTEFAN PAVUČKO, ALENA PRIBULOVÁ

Ústav Metalurgie, Fakulta Materiálov, Metalurgie a Recyklácie,
Technická univerzita v Košiciach, Košice

ABSTRAKT

Cieľom príspevku je štúdium vplyvu molybdénu na mechanické vlastnosti zliatiny AlSi10Mg(Cu) v liatom stave a po tepelnom spracovaní. Pomocou tepelného spracovania sa dá ovplyvniť štruktúra zliatiny bez porušenia tvaru a straty objemu a tým zvýšiť pevnostné vlastnosti komponentov, ktoré sú obzvlášť požadované v automobilom priemysle. Ten striktnie kontroluje kvalitu dodávaných dielov a vyžaduje vysoko kvalitné komponenty do automobilov, medzi ktoré patria aj odliatky z hliníkových zliatin. To sa odzrkadľuje na nižšej hmotnosti vozidiel a menšej spotrebe paliva.

ÚVOD

Hliníkové zliatiny majú dôležitú úlohu pri výrobe odliatkov, ktorých množstvo sa každoročne zvyšuje. V roku 2016 svetová produkcia predstavovala 16. mil. ton vyrobených hliníkových odliatkov (na Slovensku približne 40 000 ton) [3]. Kvôli veľmi dobrým zlievarenským vlastnostiam sú zlievarenské zliatiny typu Al – Si – Mg čoraz častejšie využívané pri výrobe odliatkov najmä pre automobilový priemysel. Avšak pre dosiahnutie lepších mechanických vlastností, je vhodné tieto odliatky podrobiť tepelnému spracovaniu [1]. Tepelné spracovanie je technologický proces, pri ktorom je možné zasiahnuť do štruktúry odliatku a tým zlepšiť mechanické vlastnosti, bez porušenia tvaru odliatku. Medzi takúto technológiu tepelného spracovania patrí precipitačné vytvrdzovanie, ktoré pozostáva z precipitačného vytvrdzenia a starnutia. Aby mohla byť zliatina vytvrdená musí mať požadovaný obsah legúr, dostatočnú rozpustnosť legúr v tuhom roztoku α a zvyšujúcu sa rozpustnosť legúr pri stúpaní teplôt. Proces začína rozpúšťacím žiňaním na teplotu približne 530 °C, pri ktorej je potrebná výdrž pre rozpustenie intermetalických fáz, napr. Mg_2Si , $CuAl_2$ a následne rýchle ochladenie, ktoré zabráni opätovnému vylúčeniu fáz a vznikne nasýtený tuhý roztok α . Ďalším krokom pri tejto technológii je umelé starnutie. Pri tomto procese sa nasýtený tuhý roztok α rozpadá a vznikajú precipitáty, ktoré bránia pohybom dislokácií a zvyšujú mechanické vlastnosti. Je potrebné sledovať čas starnutia, aby nedošlo k prestarnutiu materiálu [2].

PODMIENKY EXPERIMENTU

V experimentálnej časti bola použitá zlievarenská zliatina AlSi10Mg(Cu), ktorej chemické zloženie je uvedené v tab.1.

Tab. 1 Chemické zloženie vstupnej zliatiny AlSi10Mg(Cu)

Prvok	Si	Mg	Cu	Fe	Mo	Ni	Sr
hm. %	9,932	0,4072	0,2112	0,2919	0,0002	0,0108	0,0181

Zliatina bola roztavená v šachtovej peci a následne premiestnená do udržiavacej pece pomocou panvy. Pre dosiahnutie vyššieho obsahu molybdénu bola tavenina legovaná predzliatinou AlMo10 v troch odstupňovaných variantoch, kde boli zvolené obsahy molybdénu – 0,1 %, 0,15 %, 0,2 %, potom bola zliatina rafinovaná – odplynená pomocou dusíka. Chemické zloženie predzliatiny a odstupňované chemické zloženia sledovaných zliatin po legovaní sú uvedené v tab. 2.

Tab 2. Chemické zloženia predzliatiny a legovaných zliatin

Prvok [hm.%]	Si	Mg	Cu	Fe	Mo	Ni	Fe
AlMo10	0,05	0,01	-	0,2	9,79	-	-
AlSi10Mg(Cu) „A“	9,614	0,3841	0,2216	0,3056	0,0905	0,0075	0,0105
AlSi10Mg(Cu) „B“	9,284	0,3846	0,2253	0,3076	0,1428	0,0074	0,0103
AlSi10Mg(Cu) „C“	9,315	0,3525	0,2074	0,3406	0,2047	0,0085	0,00083

Zliatina bola počas odoberania vzoriek v udržiavacej peci v teplotnom rozpätí 740 ± 7 °C a jej teplota bola kontrolovaná priebežne ponorným pyrometrom. Pre statickú skúšku ťahom bolo odliatych 15 vzoriek z každej tavby. Z nich boli vyrobené vzorky, ktoré boli podrobené tepelnému spracovaniu. Režim pre tepelné spracovanie bol nastavený nasledovne:

- rozpúšťacie žihanie – 530 ± 10 °C / 6 hod, následne ochladenie vo vode 80 °C + 10 °C,
- umelé starnutie – $200 - 5 + 10$ °C / 3 hod.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

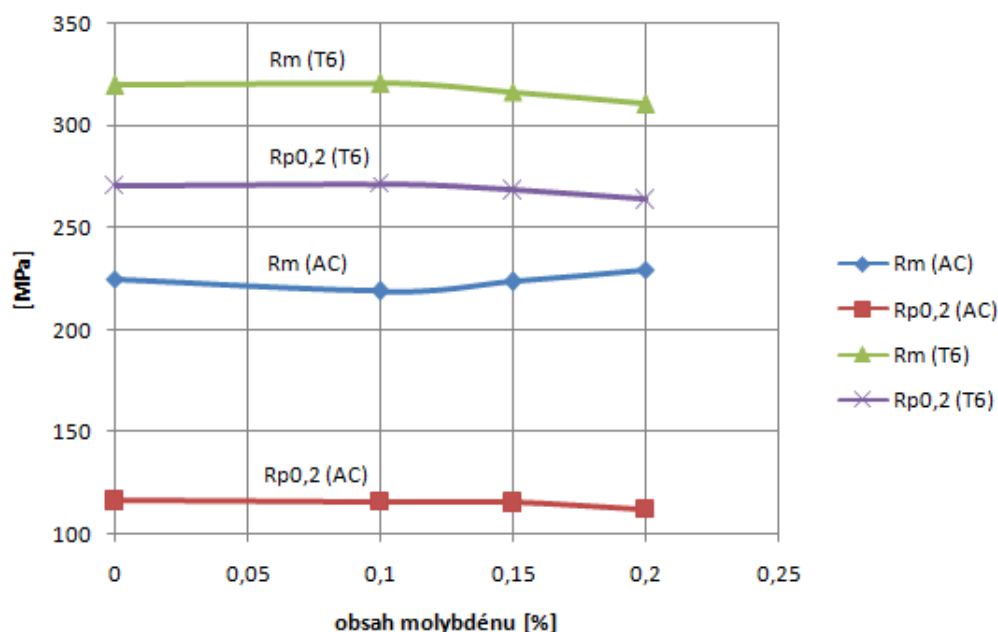
V liatom stave ako aj po tepelnom spracovaní boli vyhodnotené: medza pevnosti, medza klzu a ťažnosť. V tab. 3 sú uvedené priemerne hodnoty mechanických vlastností získané zo siedmich vzoriek.

Tab 3 Priemerne hodnoty R_m , $R_{p0,2}$, A_5

Vzorka	AlSi10Mg(Cu)		AlSi10Mg(Cu) „A“		AlSi10Mg(Cu) „B“		AlSi10Mg(Cu) „C“	
	AC	T6	AC	T6	AC	T6	AC	T6
R_m [MPa]	224,97	319,7	218,7	320,6	223,5	316,45	229,67	310,4
$R_{p0,2}$ [MPa]	116,12	270,46	115,64	271,26	115,1	268,3	111,72	263,73
A_5 [%]	15,56	4,13	7,5	5,19	8,22	4,23	11,56	3,03

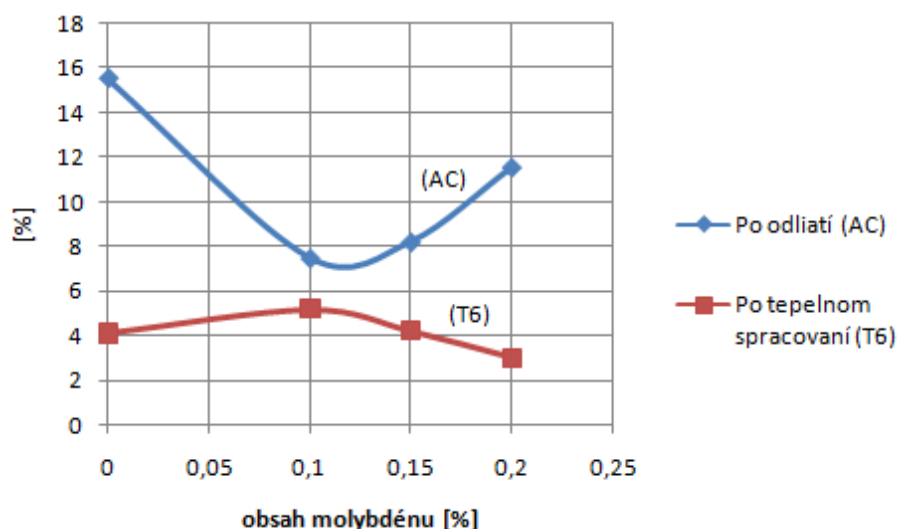
AC – „as casting“ – po odliatí, T6 – tepelné spracovanie: po rozpúšťacom žihaní a umelom starnutí

Obr. 1 ukazuje vplyv obsahu Mo v zliatine na medzu pevnosti a medzu klzu v liatom stave a po tepelnom spracovaní.



Obr. 1 Medza klzu a medza pevnosti v liatom stave a po tepelnom spracovaní

Medza pevnosti a medza klzu sa po tepelnom spracovaní zlepšili. Molybdén nepatrne zlepšuje pevnosť v ťahu v liatom stave a zhoršuje medzu klzu. So zvyšujúcim obsahom molybdénu klesá medza pevnosti a medza klzu po tepelnom spracovaní. Obr. 2 ukazuje vplyv Mo na ťažnosť po odliatí a po tepelnom spracovaní.



Obr. 2 Vplyv Mo na ťažnosť po odliatí a po tepelnom spracovaní

Z grafu vyplýva, že pri obsahu molybdénu 0,1 % prudko klesla ťažnosť v liatom stave a následne so zvyšujúcim sa obsahom stúpala. Po tepelnom spracovaní ťažnosť klesala.

ZÁVER

Z dosiahnutých výsledkov vyplýva:

- tepelné spracovanie zliatiny AlSi10Mg(Cu) má veľmi výrazný vplyv na medzu pevnosti a medzu klzu v pozitívnom zmysle, pretože v porovnaní s liatym stavom došlo k výraznému zlepšeniu medze pevnosti a medze klzu. Naopak, prejavil sa negatívny vplyv na ťažnosť, ktorá poklesla. Pri porovnaní s liatym stavom a po tepelnom spracovaní sa ťažnosť zliatiny bez molybdénu znížila z 16 % na 4%,
- pozitívny vplyv Mo sa prejavil iba v prípade medze pevnosti v liatom stave a ťažnosti v stave po tepelnom spracovaní,
- vo všetkých prípadoch bol vplyv Mo zanedbateľný alebo negatívny (ťažnosť po tepelnom spracovaní).

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporená vedeckou grantovou agentúrou ministerstva školstva SR s číslom VEGA 1/0073/17.

LITERATÚRA

- [1] Vojtěch D. Kovové materiály, Praha 2006, s. 82, ISBN 80-7090-600-1
- [2] Roučka J. a kol.: Metalurgia neželezných slitin, Brno 2004, s. 109 – 113
- [3] Global casting production. 50th census of world casting production, Global casting magazine, December 2016, p. 25

NANOOXIDES FOR ENERGY

OLHA SKURIKHINA, ERIKA TÓTHOVÁ
Institute of Geotechnics, SAS, Košice

ABSTRACT

The main goal of this work was to investigate and create more cost-efficient, ecologically-friendly materials which can be used for storing and/or producing energy. For synthesizing lithium iron methasilicate, material that theoretically can be a suitable substitute as cathode material in Li-ion batteries which is more environmentally safe compound and cheaper, we used mechanochemical approach with subsequent annealing as faster and less energy consumable way for synthesis of $(\text{LiFeSi}_2\text{O}_6)$. Different sources of Fe(III) were used for synthesis, although these two products have different colors, the formation of pure phase was confirmed by X-ray diffractometry, magnetic properties were studied by SQUID magnetometer and chemical structure by XPS. The same mechanochemical approach was used for preparation TiO_2 and ZnO with oxygen vacancies with the aim of tuning bandgap and increasing range of spectrum of light adsorption.

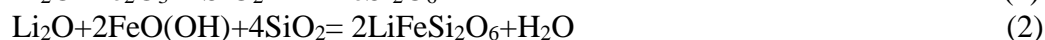
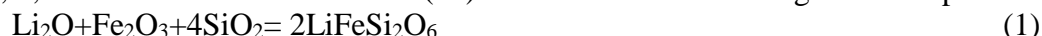
INTRODUCTION

There is still an active research for cathode and anode materials in Lithium ion batteries (LIB), because LIB is used in electric vehicles and most of the advanced portable electronic devices, what makes them a promising object for investigating. In general LIB consist of cathode, anode and electrolyte, overall characteristics of batteries depend on different factors: material of electrodes, composition of electrolyte, interfacial interactions between electrolyte and electrodes etc.[1]. Main disadvantages of LIB are high cost, toxic environmental impact of used materials, safety issues during charging/discharging process because of unwanted reactions, instability during operating at high-temperatures, insufficient length of cycle life, low specific capacity [1],[2]. Properties mostly depend on cathode and its reversibility are voltage, specific capacity, energy storing [2],[3]. So in order of lowering cost and improving safety pyroxene materials were reviewed [4],[5]. The potential of oxides with transitional metals is known and it was found that coupling $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ with conductive C can be used as cathode material [4], [6].

Another type of materials that can be used in so called “green” energy are titanium dioxide and zinc oxide, as electrodes in dye-sensitized solar cell (DSSC) or hybrid solar cells [6]. TiO_2 and ZnO are semiconductors what are known to be used as effective photocatalytic material. By tuning their bandgap it is possible to improve their efficiency by widening the spectrum of light adsorption from solar emission[8], [9].

EXPERIMENTAL STUDY**I. Preparation of pyroxenes**

Samples of lithium iron methasilicate were synthesized from stoichiometric mixtures according to chemical reactions 1, 2, where different sources of Fe(III) were used hematite and goethite respectively.



First step was mechanical activation of precursors in the Pulverisette 7 premium line, Fritsch, Germany (planetary ball mill) with following conditions: rotation speed 600 rpm, air atmosphere, balls from tungsten carbide with 10 mm diameter, 18 pcs, chamber volume 80 cm^3 and the ball to powder ratio (BPR) was 33:1. Following annealing was performed at 1273 K for an hour in a muffle furnace. Obtained samples were investigated by X-ray Diffractometry, SQUID magnetometry and X-Ray spectroscopy.

II. Preparation of oxides with oxygen vacancies

Samples of titanium dioxide and zinc oxide with oxygen vacancies were milled with polypropylene during 60 and 180 min. Synthesis were held in the same planetary ball mill Pulverisette 7 premium line, with

following conditions: rotation speed 600 rpm, air atmosphere, balls from tungsten carbide with 10 mm diameter, 15 pcs, chamber volume 45 cm³ and BPR was 34:1. Prepared samples were investigated with IR and DRS spectroscopy.

RESULTS AND DISCUSSION

I. Preparation of pyroxenes

As it can be seen on Fig.1 Patterns of X-Ray diffractograms pyroxene samples with different iron (III) sources in precursor mixtures correspond to the pattern of LiFeSi₂O₆. By the absence of any additional peaks in products we can make a conclusion about phase purity of mechano/thermally synthesized pyroxenes. On the Figure 2 data obtained from X-Ray photoelectron spectroscopy for both materials, A and B whereas as sources of iron (III) were used α -Fe₂O₃ and α -FeO(OH) respectively. In work [5] structure of LiFeSi₂O₆ was investigated by synchrotron X-ray powder and neutron diffraction and it was assumed that structure of this pyroxenes contains mobile ions Li⁺ so we suggested that position at approx. 56 eV corresponds to this mobile ion. For sample B area of mobile ion Li⁺ in pos. 56.62 eV is 12.6% higher than for sample A (pos. 56.86 eV) and presumable it means better Li-ion diffusion for sample B than for A which can be due to existence unreacted α -Fe₂O₃ in sample A.

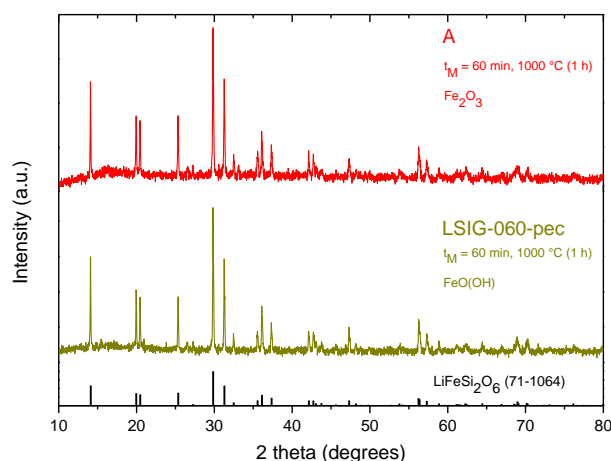


Figure 1. Temperature dependence of magnetic susceptibility for mechano/thermally synthesized pyroxenes using α -Fe₂O₃ (red) or α -FeO(OH) (green)

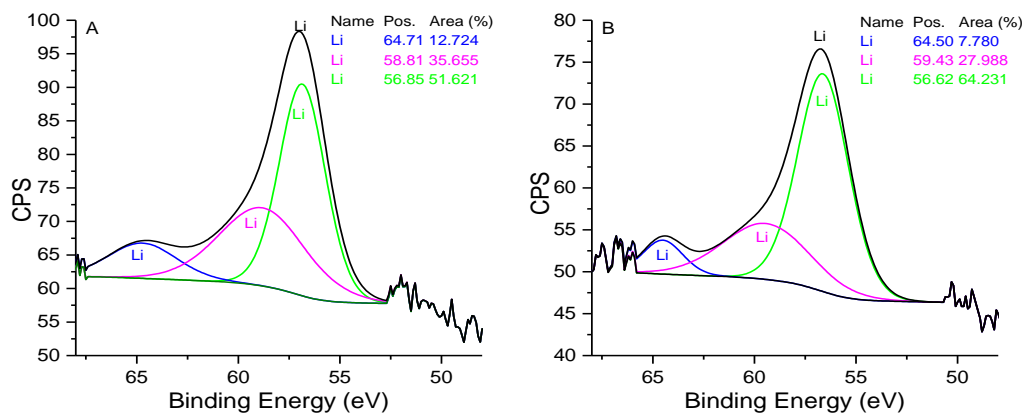


Figure 2. XPS spectra of LiFeSi₂O₆ synthesized with α -Fe₂O₃ (sample A) and α -FeO(OH) (sample B) as sources of iron (III)

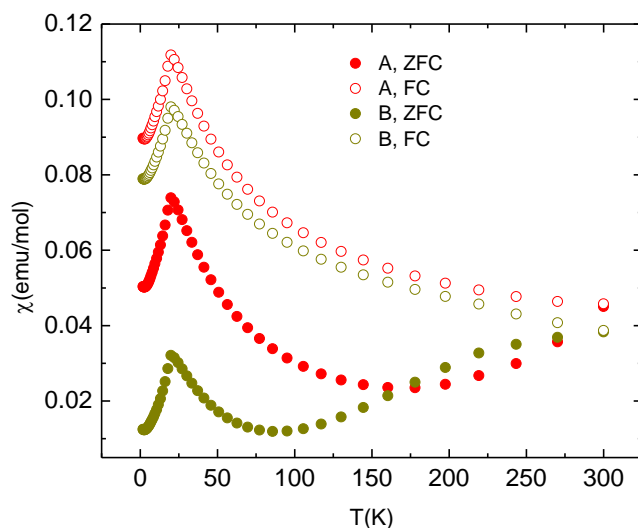


Figure 3. Temperature dependence of magnetic susceptibility for mechano/thermally synthesized pyroxenes using $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (red) or $\alpha\text{-FeO(OH)}$ (green)

On Figure 3 the temperature dependences of magnetic susceptibility are depicted in zero-field cooling (ZFC) and field cooling (FC) modes, the peak around 20 K is observed, that can be referred as Neel temperature (T_N), which characterizes the transition antiferromagnetic material into paramagnetic [10] and this data are in agreement with previously obtained [11]. The difference between ZFC and FC curves and slight increasing of magnetic susceptibility in ZFC curves after 150K can be explained by nanosize of particles, different magnetic anisotropy, the bigger is difference the bigger is the higher is anisotropy and the splitting at 300 K of ZFC and FC curves for every sample with decreasing temperature is due to an irreversible magnetization contribution [12],[13],[14].

II. Preparation of oxides with oxygen vacancies

As it is known electronic and optical properties, charge transport of metal oxides can be manipulated by changing band structure [14]. One of the methods to change band structure is introducing oxygen vacancies into structure which is possible by mechanochemical synthesis [15],[15]. From DRS spectra bandgap was calculated for every sample, results are presented in Table 1 and from obtained data we can conclude that our try to introduce oxygen vacancies by co-milling with polypropylene was partly successful.

Table 1. Bandgaps defined from DRS for TiO_2 and ZnO series, where 60 and 180 is time of co-milling oxides with polypropylene

Sample	TiO_2	$\text{TiO}_2\text{+PP}$ (60 min)	$\text{TiO}_2\text{+PP}$ (180 min)	ZnO	ZnO+PP (60 min)	ZnO+PP (180 min)
Bandgap, eV	3.56	3.32	3.39	3.27	3.16	3.16

For samples milled 180 min there is no positive effect (for ZnO) or widening bandgap comparing to samples milled 60 min, what can be due the prevailing defects mainly in bulk, not on the surface and has a negative impact on photocatalytic activity [17]. On Figure 4 IR-spectra of starting mixtures and synthesized products are depicted.

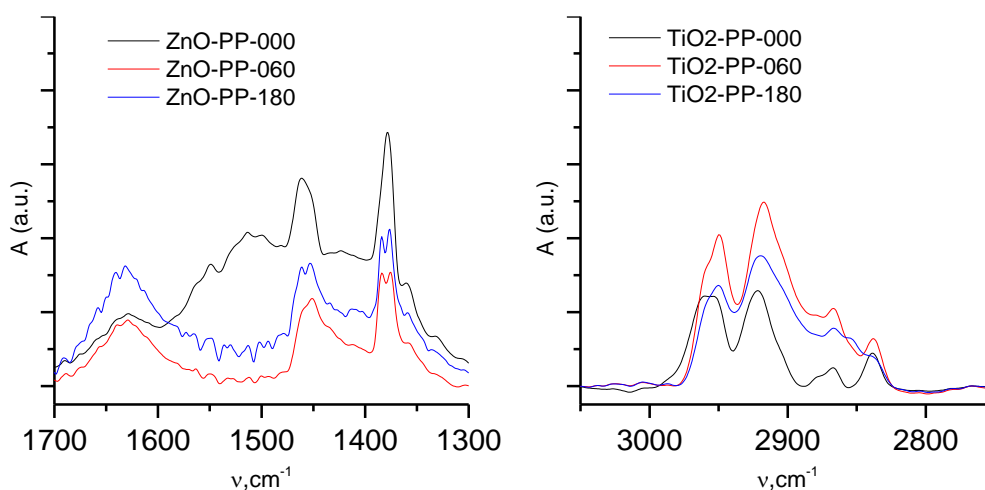


Figure 4. IR-spectra of starting mixtures of ZnO and PP (ZnO-PP-000) and TiO₂ and PP (TiO₂-PP-000), and products milled for 60 min (ZnO-PP-060, TiO₂-PP-060) and 180 min (ZnO-PP-180, TiO₂-PP-180)

CONCLUSIONS

The mechanochemical method was used to prepare oxides that can be used for storing and transformation energy. The combination of mechanochemical approach with subsequent thermal treatment was successful for synthesis of LiFeSi₂O₆ with different iron (III) precursors. Differences in magnetic properties are due to presence of unreacted hematite in sample A (where as iron (III) precursor α -Fe₂O₃ was used), and difference in structure which was shown on XPS spectra is still a matter to find out. For further understanding presented differences in samples study of electrochemical properties should be done. Preparation of ZnO and TiO₂ oxides with oxygen vacancies by mechanochemical approach was partly successful, samples with shorter milling time 60 min had narrowed bandgap comparing to starting pristine oxides, while samples milled for 180 min had no change in width (for ZnO) and or had lesser width (for TiO₂) which means suitable milling conditions are still needed to be found for effective introducing oxygen vacancies.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was realized within the frame of the project „Research Centre of Advanced Materials and Technologies for Recent and Future Applications „PROMATECH“, ITMS 26220220186, supported by the Operational Program “Research and Development” financed through European Regional Development Fund, by the projects of Slovak Grant Agency VEGA(2/0175/17, 1/0255/19) and by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (project SE 1407/4).

REFERENCES

- [1] Dalal M., He D., & Ma J. (2019). Lithium-ion battery life prognostic health management system using particle filtering framework - M Dalal, J Ma, D He, 2011. Retrieved from <https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1177/1748006XJRR342>
- [2] Etacheri V., Marom R., Elazari R., Salitra G., & Aurbach, D. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9), p. 32-43
- [3] Blomgren G. The Development and Future of Lithium Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, 164(1), p. A5019-A5025
- [4] Ishida N., Sakatsume K., Kitamura N., Idemoto Y. Improvement of electrochemical property of pyroxene type LiFeSi₂O₆ and crystal-structure analysis. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2017, 125 (4), p. 281-286
- [5] Zhou S., King G., Scanlon D., Sougrati M. and Melot B. Low Temperature Preparation and Electrochemical Properties of LiFeSi₂O₆. *Journal of The Electrochemical Society* 2014, 161(10), p.A1642-A1647

- [6] Fergus J. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(4), p. 939-954
- [7] Asim N., Mohammad M., & Badiei M. (2018). *Nanomaterials for Green Energy* (pp. 227-277). Elsevier
- [8] Quintana M., Edvinsson T., Hagfeldt A., & Boschloo G. Comparison of Dye-Sensitized ZnO and TiO₂ Solar Cells: Studies of Charge Transport and Carrier Lifetime. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007 111(2), 1035-1041
- [9] Sengupta D., Das P., Mondal B., & Mukherjee K. Effects of doping, morphology and film-thickness of photo-anode materials for dye sensitized solar cell application – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 60, p. 356-376
- [10] Spaldin N. (2006). *Magnetic Materials: Fundamentals and Device Applications* (pp. 89–106). Cambridge: Cambridge University Press
- [11] Redhammer G., Roth G., Treutmann W., Hoelzel M., Paulus W., & André G. et al. The magnetic structure of clinopyroxene-type LiFeGe₂O₆ and revised data on multiferroic LiFeSi₂O₆. *Journal of Solid State Chemistry*, 2009, 182(9), p. 2374-2384
- [12] Joy P., Kumar P., & Dat S. The relationship between field-cooled and zero-field-cooled susceptibilities of some ordered magnetic systems. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1998, 10, p. 11049–11054
- [13] Luna C., Ilyn M., Vega V., Prida V., González J., & Mendoza-Reséndez R. Size Distribution and Frustrated Antiferromagnetic Coupling Effects on the Magnetic Behavior of Ultrafine Akaganéite (β -FeOOH) Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(36), p. 21128-21139
- [14] Benitez M., Petracic O., Tüysüz H., Schüth F., & Zabel H. (2019). Fingerprinting the magnetic behavior of antiferromagnetic nanostructures using remanent magnetization curves. Retrieved from <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1009/1009.2324.pdf>
- [15] Wang J., Chen R., Xiang L., & Komarneni S. Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: A review. *Ceramics International*, 2018, 44(7), p. 7357-7377
- [16] Ralphs K., Hardacre C., & James S. Application of heterogeneous catalysts prepared by mechanochemical synthesis. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(18), p. 7701-7718
- [17] Kong M., Li, Y., Chen X., Tian T., Fang P., Zheng F., & Zhao X. Tuning the Relative Concentration Ratio of Bulk Defects to Surface Defects in TiO₂ Nanocrystals Leads to High Photocatalytic Efficiency. *Journal of The American Chemical Society*, 2011, 133(41), p. 16414-16417

MATERIÁLOVÝ TOK GÁLIA A MOŽNOSTI JEHO RECYKLÁCIE

RÓBERTA SLEZÁKOVÁ, ANDREA MIŠKUFOVÁ
 Ústav recyklačných technológií, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie,
 Technická univerzita v Košiciach, Košice

ABSTRAKT

Cieľom príspevku je popísať materiálový tok gália v procese výroby. Na základe uskutočneného popisu vyšpecifikovať oblasti najväčších strát Ga v systéme a na ich základe navrhnúť perspektívne oblasti s potenciálom na zlepšovanie, minimalizovanie strát Ga a recykláciu.

ÚVOD

Približne 90 % vyrobeného primárneho gália predstavuje vedľajší produkt z výroby hliníka. Všeobecne je gálium získavané extrakciou z červeného kalu, pričom dôležitým primárnym zdrojom vstupujúcim do výrobného procesu je bauxit. Obsah Ga v bauxite sa pohybuje v rozmedzí 0,0025 až 0,01 %. Z červeného kalu je počas procesu extrakcie Ga získaných približne 70 % Ga a 30 % Ga ostáva v červenom kale, ktorý je následne deponovaný. Ďalšie zdroje Ga sú viazané v sulfidických rudách zinku, kde sa Ga vyskytuje v množstve do 0,002 % a z tohto zdroja pochádza približne 3 % vyrobeného Ga. Ďalšími zdrojmi produkujúcimi Ga sú ložiská uhlia [1].

Produkcija Ga a dopyt po ňom sa rýchlo zvyšujú. Táto skutočnosť závisí od pravdepodobnosti založenej na rastúcom trhu bezdrôtovej komunikácie a mobilných technológií. Medzi rokmi 2009 a 2011 sa produkcia Ga zdvojnásobila a odhady do roku 2050 predpovedajú dopyt 12 krát vyšší ako v súčasnosti. Minulý rok bolo celosvetovo vyprodukovaných 36 t Ga, pričom Čína vyprodukovala 54 % z tohto množstva a Nemecko 13,5 % [2].

GaAs, GaP, GaN, GaSb, CIGS sú najfrekvencovanejšie zlúčeniny Ga, ale až 99 % vyprodukovaného Ga sa aplikuje vo forme GaAs a GaN. Hlavným sektorom finálneho použitia Ga (90 %) je elektrotechnický priemysel. V tomto sektore putuje cca 50 % použitého Ga na integrované obvody slúžiace pre vysokofrekvenčnú bezdrôtovú komunikáciu (4G, 3G, 2G, WLAN). Zvyšné množstvo sa používa na výrobu opto-elektrických komponentov ako LED diódy, fotovoltika, fotodetektory a pod. [3].

Podľa UNEP (Program Spojených národov pre životné prostredie) je funkčná recyklácia Ga na konci životnosti zariadení menej než 1 %. Primárnym dôvodom je použitie Ga v malých množstvách v porovnaní s hmotnosťou zariadení, v ktorých je Ga aplikované. Vo všeobecnosti je preto Ga klasifikované ako nerecyklovateľný kov. Recyklácia však prebieha v materiálových tokoch s vysokými hmotnostnými frakciami Ga a to konkrétne v odpadoch zo spracovateľského priemyslu Ga. Vo svete však od roku 2015 vznikajú rôzne inovatívne prístupy spracovania jednotlivých komponentov s obsahom Ga ako napr. LED diódy a fotovoltika [4].

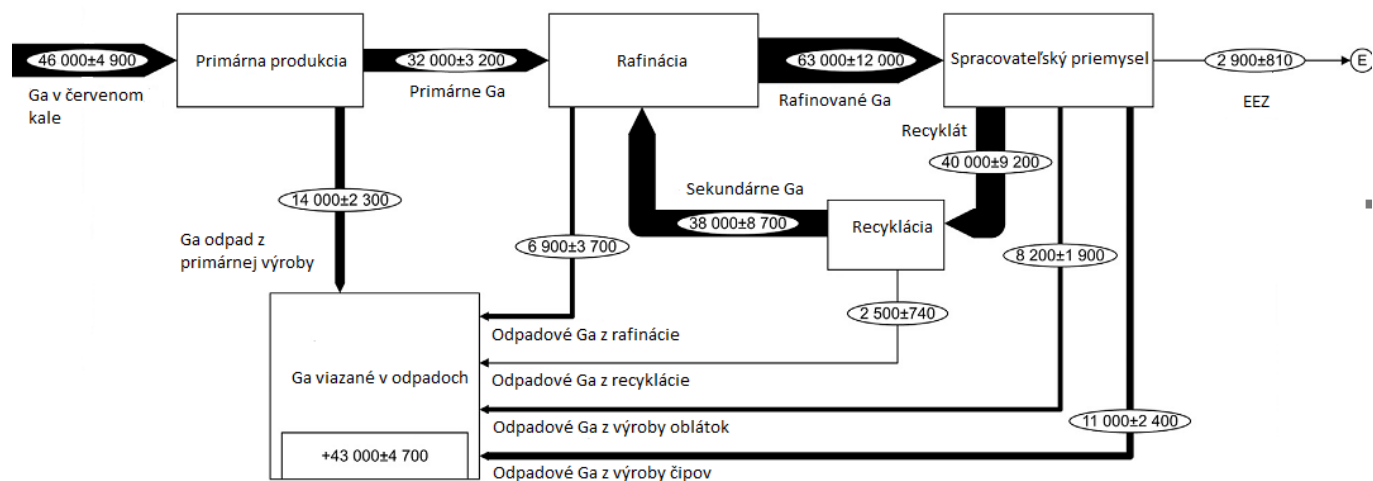
Keďže bolo Ga na základe oznámenia Európskej komisie zaradené do zoznamu 27 kritických surovín, zámerom tejto práce je vyšpecifikovať oblasti najväčších strát Ga z materiálového toku v procese jeho výroby ale taktiež sa venovať analýze súčasného stavu výskytu a možností recyklácie Ga najmä z amortizačných odpadov ako sú napr. fotovoltické články.

MATERIÁLOVÝ TOK GÁLIA V PROCESSE VÝROBY

V súčasnosti sa vo svete ročne vyprodukuje $32 \pm 3,2$ t primárneho Ga. Prostredníctvom súčasných metód extrakcie Ga z červeného kalu je získaných iba 70 % obsahu Ga a zvyšných 30 % Ga obsiahnutých v červenom kale je deponovaných. Na skládkach je teda ročne uložený červený kal s obsahom $14 \pm 2,3$ t Ga. Táto skutočnosť predstavuje najväčšiu stratu v materiálovom toku Ga [1].

Primárne vyrobené Ga je kvôli jeho aplikácii v polovodičovom priemysle nutné rafinovať na vysokú čistotu. Do tohto procesu vstupuje aj recyklované Ga (z výroby polovodičových materiálov) v množstve približne $38 \pm 7,8$ ton Ga. Množstvo celkového rafinovaného Ga sa teda pohybuje okolo 63 ± 12 t a straty vznikajúce v tomto procese sú $6,9 \pm 3,7$ t. Rafinované Ga je následne aplikované v spracovateľskom priemysle

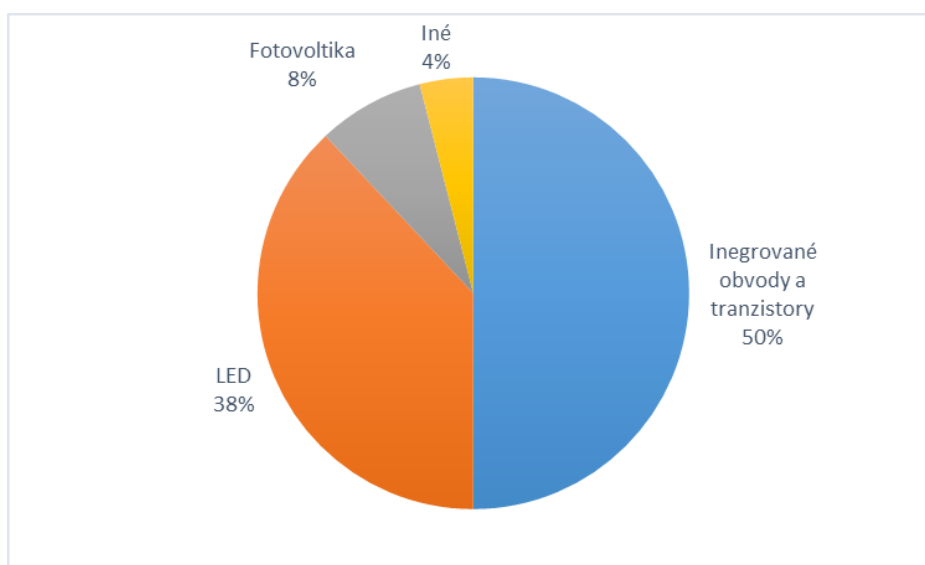
vo forme čipov (chips) alebo oblátok (wafers). Pri týchto procesoch dochádza k nevyhnutným stratám, keďže hrúbka substrátov je prísne sledovaná. Do procesu výroby čipov na báze Ga je ročne spotrebovaných 14 ± 3 t Ga pričom straty predstavujú $11 \pm 2,4$ t Ga. V rámci produkcie oblátok na báze Ga predstavujú ročné straty $8,2 \pm 1,9$ t Ga. Oproti týmto hodnotám je však veľká časť Ga zo spracovateľského priemyslu recyklovaná, a to až $40 \pm 9,2$ t Ga. Na finálne využitie v elektrotechnickom priemysle však putuje iba $2,9 \pm 0,81$ t Ga. Celkové množstvo nerecyklovaných odpadov z celého procesu výroby a spracovania Ga až po jeho finálne uplatnenie v elektrických a elektronických zariadeniach (EEZ) predstavuje $43 \pm 4,7$ t Ga ročne. Materiálový tok Ga je graficky spracovaný na Obr. 1., pričom predstavuje hmotnostný tok Ga v rámci jedného roka a všetky hodnoty sú uvedené v kg [5-9].



Obr. 1 Materiálový tok Ga v procese výroby

APLIKÁCIA GÁLIA

Ga aplikované v elektrotechnickom priemysle putuje najviac na výrobu integrovaných obvodov a tranzistorov, ktoré sú súčasťou notebookov, tlačiarň, počítačov, mobilných telefónov, video prehrávačov, DVD prehrávačov, rádii, digitálnych kamier, video kamier, hracích konzol a monitorov. Percentuálne podiely jednotlivých aplikácií Ga v EEZ sú graficky zobrazené na Obr. 2 [4].



Obr. 2 Aplikácie Ga v EEZ

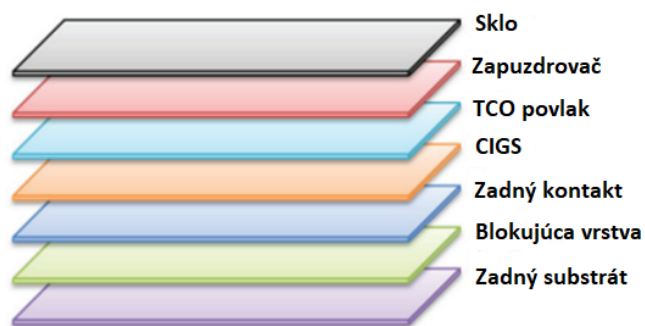
Doposiaľ sa nikde vo svete nespracováva OEEZ s cieľom materiálovej recyklácie Ga s výnimkou závodov na recykláciu fotovoltiky. Vzhľadom na dizajn a použitie komponentov, ktoré obsahujú Ga a množstvo Ga obsiahnuté v jednotlivých druhoch OEEZ, sú pri spracovaní potrebné rôzne separačné kroky, ktoré často krát spôsobia ďalšie rozriedenie Ga a nakoniec jeho stratu. Procesy spracovania OEEZ s cieľom obnovenia Ga sú zatiaľ ekonomicky neefektívne, no technicky uskutočniteľné. V práci sa preto ďalej venuje pozornosť práve analýze jestvujúceho stavu v recyklácii fotovoltiky a hľadaniu a identifikácii možností jej efektívnejšej recyklácie.

MOŽNOSTI ZÍSKAVANIA GÁLIA Z FOTOVOLTICKÝCH ČLÁNKOV

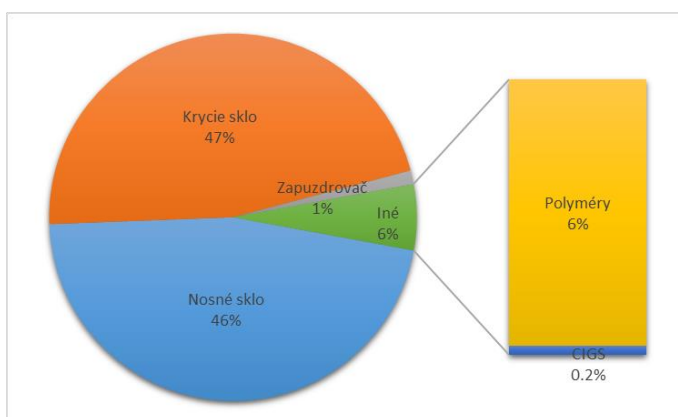
Charakteristika fotovoltických článkov

Ga sa využíva vo fotovoltike vyrobenej technológiou tenkého filmu. Tenkovrstvové fotovoltické panely predstavujú menej ako 10 % celkového vyprodukovaného množstva fotovoltických panelov (zvyšných 90 % predstavujú panely z kryštalického kremíka). V súčasnosti je v rámci tenkovrstvových panelov dominantnou technológiou kadmium telurid CdTe 65 % nasleduje CIGS 25 % a amorfný kremík a-Si 10 %. CdTe je najpoužívanejšia technológia tenkých vrstiev ale obsahuje významné množstvá kadmia, ktoré predstavuje environmentálny problém. Amorfný kremík obsiahnutý vo fotovoltických článkoch má nízku toxicitu, náklady na výrobu článkov sú taktiež nízke, ale nízka je tiež životnosť a je menej efektívny v porovnaní s CIGS. Aktuálne prognózy predpovedajú, že trh modulov a-Si v blízkej budúcnosti zmizne a v rámci technológie tenkého filmu budú dominantné miesto zastávať CIGS moduly. Súčasným lídrom na trhu tenkovrstvových fotovoltických článkov je japonská spoločnosť Solar Frontier, nasleduje Global Solar a GSHK Solar [10].

Tenkovrstvové moduly pozostávajú z tenkých vrstiev polovodičového materiálu (CdTe, CIGS alebo a-Si) nanoseného na substráte ako sklo, polymér alebo kov (Obr. 3a)). Na Obr. 3b) je uvedené percentuálne zloženie CIGS fotovoltického článku [11].



Obr. 3 a) Vrstvy CIGS fotovoltického článku



b) Zloženie CIGS fotovoltického článku

Na konštrukciu fotovoltických článkov na báze CIGS je najčastejšie používané sodno-vápenaté sklo s veľmi nízkym obsahom železa a hrúbkou 1 až 3 milimetre. V budúcnosti však sklo môže byť nahradené flexibilnejšími materiálmi ako napr. polyimid alebo kovové fólie. Ako zapuzdruvač, ktorý slúži na komplexnú ochranu CIGS vrstvy, je používaný elastomérový polymér etylénvynylacetát (EVA). Transparentné vodivé oxidové povlaky (TCO) predstavujú fluórom dopovaný oxid ciničitý ($\text{SnO}_2:\text{F}$) alebo bórom dopovaný oxid zinočnatý ($\text{ZnO}:\text{B}$) alebo flórom dopovaný oxid zinočnatý ($\text{ZnO}:\text{F}$). TCO sú nanášané buď priamo na sklenenú tabuľu alebo na EVA zapuzdruvač. CIGS je polovodičový materiál, konkrétne tuhý roztok indium selenidu (CIS) a gálium selenidu mednatého s chemickým vzorcom $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}_2$, kde hodnota x sa môže líšiť. Je to tetraedrálne viazaný polovodič s chalkopyritovou kryštálovou štruktúrou. CIGS vrstva vzniká nanosením tenkej vrstvy medi, india, gália a selénu na sklenenú alebo plastovú podložku, spolu s elektródami na prednej a zadnej strane. Ako zadný kontakt slúži tenká vrstva kovového molybdénu (Mo), ktorý sa nanáša rozprašovaním. Mo odráža väčšinu neabsorbovaného

svetla späť do absorbéra CIGS. Ďalšou vrstvou je tenká blokujúca vrstva, ktorou je typicky sulfid kademnatý (CdS), nanášaný pomocou chemického kúpeľa. Zadný substrát je najčastejšie tvorený vrstvou Al s hrúbkou 3 μm alebo vrstvou Ni s hrúbkou 0,05 μm [12].

Súčasný stav recyklácie PV v priemyselnom meradle

Fotovoltické články po skončení doby životnosti sú jediným druhom OEEZ s obsahom Ga, ktorý je recyklovaný s cieľom obnovenia Ga a taktiež ďalších materiálov. Tieto recyklačné procesy sú nie len technologicky uskutočniteľné, ale taktiež ekonomické a environmentálne prijateľné. Vo svete existuje viacero spoločností orientovaných na recykláciu fotovoltických článkov vyrobených technológiou tenkých vrstiev.

Spoločnosti, prevádzkujúce recyklačné zariadenia na tenkovrstvové fotovoltické články:

- First Solar (CdTe), USA
- 5N Plus (CdTe a CIGS), Kanada
- Umicore (CIGS), Belgicko
- Loser Chemie (CdTe a CIGS), Nemecko

Spoločnosť First Solar (bývalá spoločnosť Solar Cells) je americká spoločnosť so sídlom v Arizone, zaoberajúca sa okrem iného recykláciou tenkovrstvových fotovoltických článkov na báze CdTe. Fotovoltické články sú v procese recyklácie najprv šredrované a mleté v kladivovom mlyne. Rozomleté kusy fotovoltiky sú následne podrobené zásaditému lúhovaniu in situ s cieľom oddelenia nerozpustného skla a EVA fólie od kovov, ktoré počas lúhovania prejdú do roztoku. Záujmové kovy sú následne z roztoku precipitované prostredníctvom zmeny pH. Separácia a rafinácia Cd a Te prebieha mimo spoločnosti First Solar. Spoločnosť uvádza viac ako 90 %-nú mieru účinnosti recyklácie polovodičovej vrstvy a približne 90 %-nú mieru účinnosti recyklácie skla [13].

Kanadská rafinéria kovov 5N Plus vyvinula procesy na recyklovanie nelaminovaných a laminovaných modulov na báze CdTe a CIGS. Konkrétne postupy recyklácie však z literatúry nie sú známe. Spoločnosť 5N Plus ako výrobca a dodávateľ vysokokvalitných kovov, zlúčenín a oblátok pre elektronické aplikácie je zároveň hlavným dodávateľom Cd a Te pre spoločnosť First Solar [14].

Belgická rafinéria kovov Umicore vyvinula hydrometalurgický proces recyklácie fotovoltiky s cieľom obnovenia Cu, In, Ga a Se z výrobného (CIGS) šrotu s rafinačnou kapacitou 50 ton/ročne. Konkrétny postup recyklácie v literatúre nie je dostupný [15].

Spoločnosť Loser Chemie vyvinula univerzálny fyzikálno-chemický spôsob regenerácie tenkovrstvových materiálov z fotovoltiky. Prvým krokom je úplné rozomletie článkov na jemnú frakciu. Následne je materiál podrobený elektrostatickej separácii, v ktorej sú oddelené plasty a sklo. Zvyšok je spracovaný hydrometalurgickým spôsobom, počas ktorého prejdú záujmové kovy do roztoku. Roztok je následne elektrolyzovaný s cieľom získania vysokočistého Ga, In, Se a Cu [16].

Výskum v oblasti recyklácie fotovoltických článkov

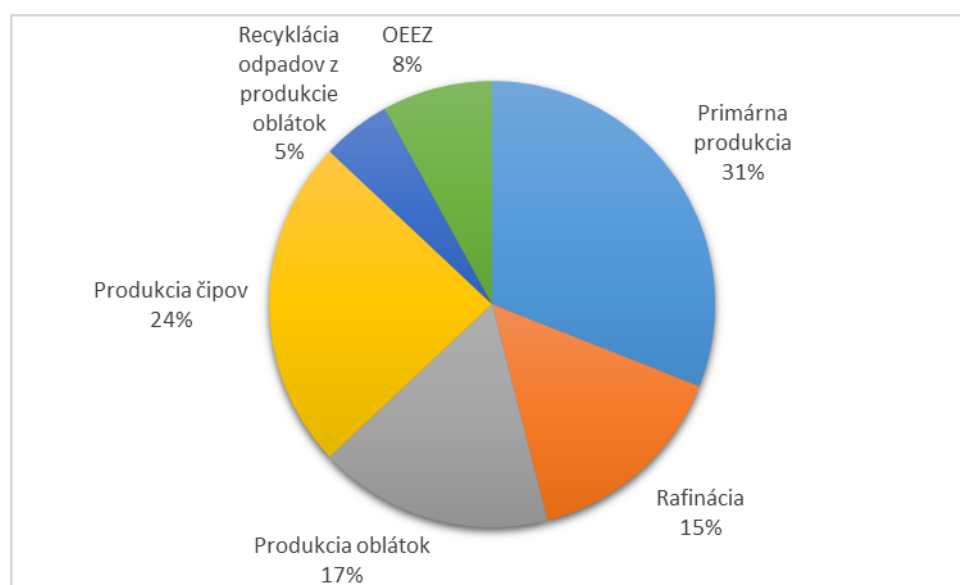
V rámci výskumu recyklácie fotovoltických článkov je najväčšia pozornosť zameraná na proces delaminácie. Prehľad možností recyklácie tenkovrstvových fotovoltických článkov, vyplývajúci z dostupnej odbornej literatúry je zhrnutý v Tab. 1.

Tab. 1 Prehľad možností recyklácie CIGS fotovoltaických článkov

Krok	Autor	Metóda
Delaminácia	Saperatec	Flotácia (mikroemulzia s tenzidmi)
	Kushiya et al.	Zahriatie (250 °C)
	Sander et al.	Pyrolýza (300 až 600 °C)
	DeFilippo M.	Použitie kvapalného N ₂
	Mäurer et al.	Rozpustenie organickej vrstvy
	Shibasaki et al.	Rezanie vodným lúčom – pozastavený výskum
		Mikrovlnná delaminácia – pozastavený výskum
		Delaminácia pomocou superkritickej oxidácie vody
		Rezanie horúcim drôtom – pozastavený výskum
Dattilo et al.	Lokálne tepelné spracovanie	
Separácia kovových fáz	Berger et al.	Vákuové otriskávanie, separácia v cyklóne
	Kushiya et al.	Mechanická metóda - oškrabávanie CIGS oceľovou čepeľou
	Saperatec	Mikroemulzia s obsahom tenzidov
	Wolf et al.	Suché leptanie (chlór/dusíkatý plyn, 400 °C)
	Projekt SENSE	Lúhovanie v HNO ₃ + H ₂ O ₂
	Palitzsch W	Lúhovanie v HCl + H ₂ O ₂
Extrakcia a rafinácia kovov	Dattilo et al.	Extrakcia CIGS chemicky za mokra
	Drinkard	Elektrolýza roztoku po separácii kovových fáz lúhovaním
	projekt SENSE	Jednostupňová kvapalinová extrakcia (D2EHPA)

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na základe kapitoly Materiálový tok gália v procese výroby je možné vyšpecifikovať oblasti strát gália, ktoré sú kvantitatívne najvýraznejšie a teda ďalšie venovanie pozornosti týmto smerom je logicky najzaujímavejšie a najperspektívnejšie. Na základe dostupných údajov, vyhodnotených v spomínanej kapitole bol skonštruovaný koláčový graf (Obr. 4), ktorý poukazuje na oblasti strát Ga v materiálovom toku v jeho procese výroby.



Obr. 4 Straty Ga v procese výroby

Z grafu vyplýva, že k najväčším stratám dochádza v primárnej produkcii Ga, čo poukazuje na neefektívnosť technológie získavania Ga z červeného kalu. K ďalším výrazným stratám Ga dochádza pri produkcii čipov,

čo môže byť spôsobené nepostačujúcimi metódami čistenia použitých vôd s obsahom brusov, ku ktorým v procese výroby nevyhnutne dochádza. Z grafu taktiež vyplýva skutočnosť, že iba 8 % celkových strát Ga je spôsobených tým, že OEEZ, v ktorom je Ga finálne umiestnené, nie je recyklovaný s cieľom získania Ga. V rámci recyklácie OEEZ je jedinou oblasťou s väčším obsahom a potenciálom pre efektívny zisk Ga práve oblasť recyklácie tenkovrstvových fotovoltických článkov na báze CIGS. Z dostupnej odbornej literatúry vyplýva, že najzložitejším a zároveň najpodstatnejším krokom je delaminácia. V rámci procesu delaminácie sa zaujímavými možnosťami javia procesy mikrovlnnej delaminácie a rezanie horúcim drôtom, ktoré doposiaľ neboli uskutočnené, ale je potrebné ich ďalšie podrobnejšie preskúmanie.

V ďalšej etape teoretickej časti sa bude práca zameriavať na špecifikáciu konkrétnych postupov hydrometalurgických metód recyklácie fotovoltických článkov a termodynamické štúdium. V rámci experimentálnej časti sa práca okrem lúhovania a získavania Ga z výluhov CIGS panelov bude zaoberať aj hľadaním a vytipovaním vhodných spôsobov delaminácie CIGS panelov s cieľom nakoncentrovania Ga.

ZÁVER

Cieľom príspevku bolo popísať materiálový tok Ga v procese výroby a vyšpecifikovať oblasti najväčších strát Ga v systéme. Na základe získaných údajov je zrejmé, že k najväčším stratám Ga dochádza v jeho primárnej výrobe extrakciou z červeného kalu a v procese produkcie čipov. Tieto oblasti teda ponúkajú najväčšie možnosti na znižovanie strát Ga z jeho materiálového toku. Naopak k malým stratám dochádza kvôli nenavrátaniu Ga, viazaného v OEEZ. V tejto oblasti sa ako jediná perspektíva ukazuje recyklácia Ga z fotovoltických článkov na báze CIGS. V oblasti danej problematiky je nutné sa ďalej venovať možnostiam delaminácie, čo je v celom procese kľúčovým krokom. Zaujímavou možnosťou je mikrovlnná delaminácia, ktorá doposiaľ nebola vyskúšaná.

POĎAKOVANIE

Táto práca vznikla za podpory Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-14-0591, taktiež bola plne podporovaná grantom Slovenskej národnej grantovej agentúry v rámci projektu VEGA 1/0724/17.

LITERATÚRA

- [1] Angerer G. Marscheider-Weidemann F., Lüllmann A. et al. Rohstoffe für Zukunftstechnologien. Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart, 2009
- [2] Jaskula B.W. 2017. Gallium. Mineral Commodity Summary
- [3] Bundesministerium für Umwelt Naturschutz Bau und Reaktorsicherheit, 2015. Elektro- und Elektronikgeräte: Daten 2013 zur Erfassung, Behandlung und Wiederverwendung 1, 2
- [4] UNEP – International Resource Panel, 2011. Recycling rates of metals: a status report. UNEP – International Resource Panel
- [5] Licht C., Peiró L.T., Villalba G. Global substance flow analysis of gallium, germanium, and indium: quantification of extraction, uses, and dissipative losses within their anthropogenic cycles. J. Ind. Ecol. 2015, <http://dx.doi.org/10.1111/jiec.12287>
- [6] Løvik A.N., Restrepo E., Müller D.B. 2015. The global anthropogenic gallium system: determinants of demand, supply and efficiency improvements. Environ. Sci. Technol., 2015, 49, p. 5704–5712
- [7] Oguchi M., Murakami S., Sakanakura H. et al. A preliminary categorization of end-of-life electrical and electronic equipment as secondary metal resources. Waste Manage., 2011, 31, 2150–2160
- [8] U.S. Geological Survey, 2015. Mineral Commodity Summaries: Gallium
- [9] Ciacci L., Reck B.K., Nassar N.T. et al. Lost by design. Environ. Sci. Technol., 2015, 49, p. 9443–9451
- [10] Andersson BA. Materials availability for large-scale thin-film photovoltaics. Progress in Photovoltaics: Research and Applications 2000:61e76
- [11] Fthenakis V. Sustainability of photovoltaics: the case for thin-film solar cells. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009, 13, p. 2746e50

- [12] Romeo A, Terheggen M, Abou-Ras D, et al. Development of thin-film Cu(In, Ga)Se₂ and CdTe solar cells. Progress in Photovoltaics: Research and Applications 2004, 12:93e111
- [13] First Solar [online]. [cit. 2019-05-02]. Dostupné na internete: <<http://www.firstsolar.com/en-EMEA/>>
- [14] 5N Plus [online]. [cit. 2019-05-02]. Dostupné na internete: <<https://www.5nplus.com/>>
- [15] Umicore [online]. [cit. 2019-05-03]. Dostupné na internete: <<https://www.umicore.com/>>
- [16] Loser Chemie [online]. [cit. 2019-05-03]. Dostupné na internete: <<https://www.loserchemie.de/de/>>

ÚNAVOVÉ VLASTNOSTI LASEROVO ZVÁRANÝCH OCELÍ DC06EK

ANNA ŠPEGÁROVÁ, MÁRIA MIHALIKOVÁ

Ústav materiálov a inžinierstva kvality, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie TUKE, Košice

ABSTRAKT

Cieľom príspevku je analyzovať laserovo zvárané oceľové plechy, ktoré majú svoje uplatnenie v automobilovom priemysle. Hlbšie poznatky o vlastnostiach a chovaní materiálov v reálnych cyklických podmienkach namáhania umožňujú jeho lepšie a ekonomickejšie využitie v konštrukcii automobilov. Ako experimentálny materiál boli použité laserovo zvárané dekarbonizované oceľové plechy typu IF (DC06EK). Tieto ocele sa používajú na výrobu dvier, blatníkov a tvarovo zložitých výliskov pri výrobe automobilov. Na zistenie základných materiálových charakteristík laserovo zváraných ocelí bola použitá mikroskopická a skenovacia elektrónová mikroskopická analýza (SEM) zváraných spojov. Na posúdenie stavu materiálu v podmienkach cyklického namáhania a určenie materiálových charakteristík ako medza únavy resp. časová medza únavy boli realizované únavové skúšky. Výsledné hodnoty testov sú graficky spracované Wöhlerovou krivkou.

ÚVOD

Karosérie automobilov sú z veľkej časti konštruované z oceľového plechu. Výrobcovia automobilových plechov požadujú, aby karosérie automobilov boli čoraz ľahšie, mali vynikajúce pevnostné charakteristiky s dobrou plasticitou a v neposlednej miere aby mali predĺženú životnosť [1]. Mnoho priemyselných aplikácií, ktoré si vyžadujú ocele s dobrou tvárnosťou a vysokou pevnosťou. Dobrá tvárnosť automobilových plechov je spôsobená nízkym percentuálnym zastúpením uhlíka a zliatinových prvkov týchto ocelí [2]. IF ocele sú zväčša legované malým percentom nióbu, titánu, fosforu, bóru, prípadne ich kombináciou. Práve tieto prvky sú schopné vyviazať atómy dusíka a uhlíka na stabilné precipitáty.

V súčasnej dobe sa v automobilovom priemysle čoraz častejšie aplikuje laserový lúč tak na zváranie. Laser je významný atypický a intenzívny zdroj lokálneho ohrevu, ktorý má dnes už využitie v rôznych oblastiach priemyslu, ako je energetika, doprava, elektrotechnika, zbrojárstvo, ale najmä v oblasti strojárstva, hlavne automobilového priemyslu. Vývoj technológie pri použití lasera a lepšie pochopenie základných hľadísk interakcie lúč – materiál otvorili nové obzory nielen v oblasti laserového spájania, ale aj delenia materiálov pomocou lasera [3].

Súčiastky strojov, prístrojov, zariadení, ale aj iné výrobky v automobilovom priemysle sú často vystavené pravidelne sa opakujúcemu mechanickému, tepelnému a tepelne-mechanickému zaťaženiu, ktoré nazývame cyklickým. Opakujúce sa zaťaženie je významne ovplyvnené vnútornými a vonkajšími faktormi, ktoré vedú k tvorbe mikroskopického až makroskopického poškodenia materiálu [4]. Pri krátkom počte cyklov možno proces deformácie charakterizovať ako vratný, pretože nedochádza k trvalej degradácii materiálu. Napätie σ vyvolané týmto zaťažením je menšie ako R_m materiálu (σ neprevyšujúce hodnoty statického zaťaženia), tak sa poškodenie hromadí (kumuluje) dovtedy, pokiaľ nedôjde k lomu súčiastky [4,5]. K únavovému porušeniu materiálu dochádza po vyčerpaní deformačných schopností v mikroobjektoch a vytvorením mikrotrhlín, až makrotrhlín, ktoré sa následne šíria.

PODMIENKY EXPERIMENTU

Ako experimentálny materiál boli použité laserovo zvárané oceľové plechy typu DC06EK. Chemické zloženie skúmaných ocelí je uvedené v Tab. 1. Zváranie experimentálnych materiálov bolo realizované na Slovenskej technickej univerzite v Bratislave, Materiálovotechnologickej fakulte v Trnave, kde boli použité nasledujúce parametre zvárania, Tab. 2.

Tab. 1 Chemické zloženie ocele DC06EK [hm. %]

C	S	N	Mn	P	Si	Al	Ni	Nb	V	Ti
0,001	0,011	0,002	0,082	0,011	0,006	0,055	0,013	0,001	0,002	0,040

Tab. 2 Parametre zvárania laserovo zváraných ocelí DC06EK

Parametre laserového zvárania	
výkon laserového lúča	2000 W
rýchlosť pohybu laserového lúča	40 mm.s ⁻¹
poloha ohniska	1 mm nad povrchom materiálu
priemer optického vlákna	200 µm
ochranný plyn	hélium

Na získanie základných materiálových charakteristík bola realizovaná statická skúška ťahom pri teplote okolia podľa normy EN ISO 5178:2011 [6] na trhacom stroji Zwick 1387 pri zaťažení 200 kN a rýchlosti $\approx 0,16 \text{ mm.s}^{-1}$, čomu zodpovedá rýchlosť deformácie $8,33 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Štruktúrna analýza základných materiálov a laserovo zváraných automobilových plechov pri rôznych zväčšeniach bola vykonaná svetelným mikroskopom (SM) Olympus Vanox T-AH2. Metalografické výbrusy pre pozorovanie mikroštruktúry boli pripravované štandardnými metalografickými metódami, ktoré zahŕňali zaliatie vzoriek do plastickej hmoty za tepla, brúsenie na brúsnych papieroch pri rôznych zrnitostiach s následným leštením diamantovou pastou a emulziou OP-S Suspension. Na vyvolanie mikroštruktúry automobilových ocelí a laserových zvarov bolo použité leptadlo 2% Nital (2ml HNO₃, 98ml etylalkohol). Veľkosť zŕn základných materiálov bola stanovená Jeffriessovou metódou podľa normy STN 42 0462 [7].

Skúška mikrotvrdoosti bola realizovaná v súlade s normou ISO/DIS 6507-1 [8]. Vzďialenosť línií vpichov od povrchov: 0,2 mm. Meranie sa vykonali podľa Vickersa na zariadení Struers Duramin 5 s Vickersovým indentorom so záťažou 980,6 mN (100 g) a dobou výdrže 10 s. Mikrotvrdosť HV_{0,1} bola meraná na metalografických vzorkách v leštenom stave pri izbovej teplote naprieč zvarových spojov po líniách, čím sa zistili hodnoty mikrotvrdoosti základného materiálu (ZM), tepelno ovplyvnenej oblasti (TOO) a zvarového kovu (ZK).

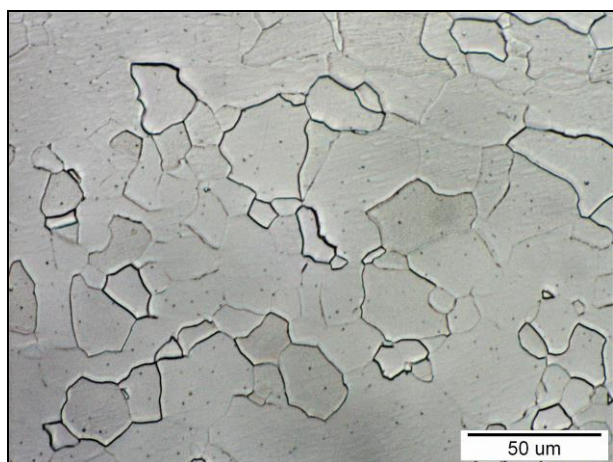
Na zistenie hodnôt medze únavy boli realizované únavové skúšky podľa normy STN 42 0363 [9] na servohydraulickom 18kN pulzátore INSTRON 8511 v režime kontrolovanom silou. Tieto skúšky sa vykonávali na 18 plochých skúšobných vzorkách experimentálneho materiálu, so zvarom s neopracovaným povrchom. Skúšobné telesá boli namáhané pulzujúcim kladne miznúcim ťahom pri konštantnej hodnote súčiniteľa nesúmernosti kmitu $0 < R < 1$ a frekvencii 25Hz.

Po deštruktívnych únavových skúškach nasledovala makroskopická analýza experimentálneho materiálu laserovo zváraných ocelí DC06EK bola realizovaná stereomikroskopom Leica Wild M3Z. Pre detailné pozorovanie morfológie lomového povrchu únavových skúškach bol použitý riadkovač elektrónový mikroskop JEOL JSM 7000F s analyzátorom INCA x-Sight.

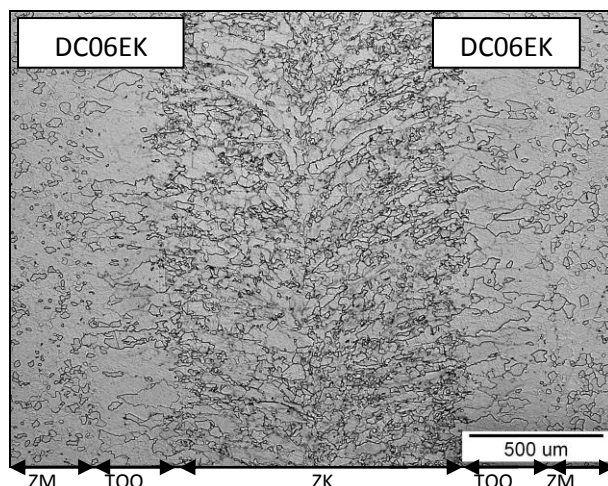
VÝSLEDKY A DISKUSIA

V statických podmienkach zaťaženia ocele DC06EK boli namerané hodnoty $R_e \sim 198 \text{ MPa}$, $R_m \sim 348 \text{ MPa}$ a hodnoty $A \sim 38 \%$.

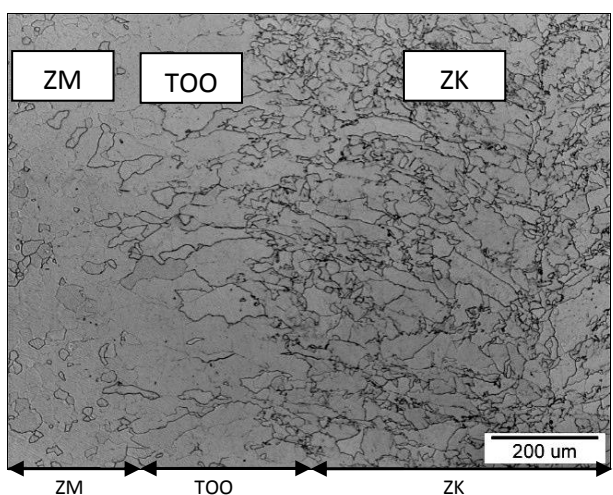
Mikroštruktúra základného materiálu (ZM) ocele DC06EK (Obr. 1) je tvorená polyedrickým feritom s pomerne nerovnomernou veľkosťou zrna. Stredná veľkosť zrna je $\approx 25 \text{ µm}$. Zvarový spoj dvoch laserovo zváraných ocelí DC06EK na Obr. 2 pri použitých parametroch zvárania dosahuje šírku $\approx 1 \text{ mm}$. V teplom ovplyvnenej oblasti (TOO) ZM priliehajúcej ku ZK vznikla hrubozrná feritická štruktúra (Obr. 3). Feritické zrná sú predĺžené v smere rýchleho odvodu tepla do ZK. Štruktúra zvarového kovu (ZK) na Obr. 4 je tvorená polyedrickým feritom a bainitom.



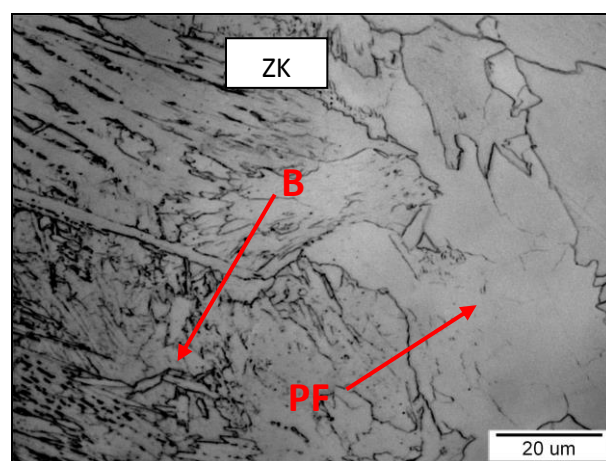
Obr. 1 Mikroštruktúra základného materiálu IF ocele DC06EK



Obr. 2 Mikroštruktúra zvarového spoja DC06EK a DC06EK



Obr. 3 Prechod ZM do TOO, spoj DC06EK a DC06EK

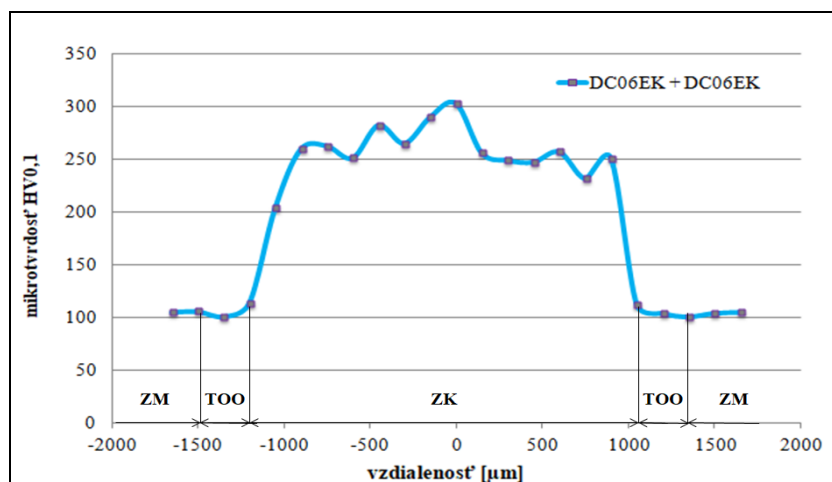


Obr. 4 Mikroštruktúra zvarového kovu DC06EK a DC06EK

Namerané hodnoty mikrotvrdości HV 0,1 sú uvedené v Tab. 3. a grafické znázornenie nameraných hodnôt je zobrazené na Obr. 5. V TOO došlo k lokálnemu poklesu hodnôt mikrotvrdości, čomu zodpovedá aj mikroskopická analýza skúmaných plechov, ktorá poukazuje na vznik hrubozrnnej feritickej štruktúry v tejto oblasti ZS.

Tab. 3 Mikrotvrdość jednotlivých oblastí zvaraných ocelí DC06EK

Oblasť merania	ZM 1	TOO ZM1	ZK	TOO ZM2	ZM2
DC06EK + DC06EK	100- 110	105 -210	200-310	107-210	100-110

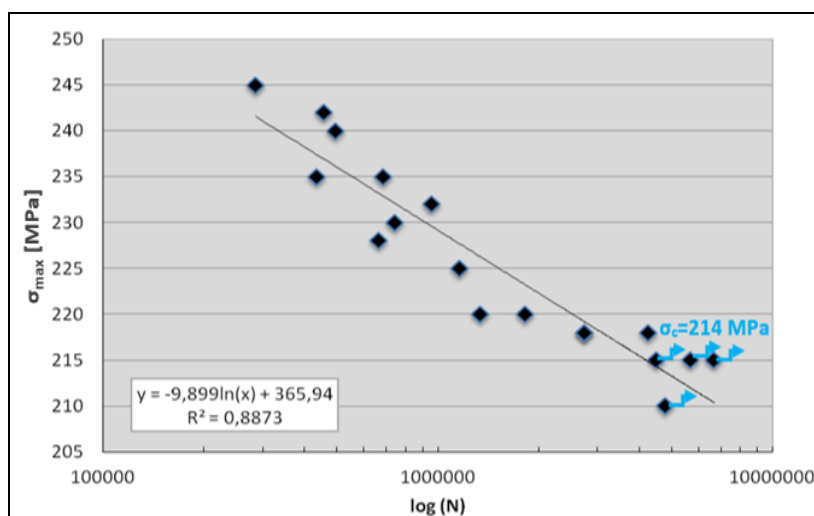


Obr. 5 Profil mikrotrvrlosti zvarového spoja oceli DC06EK

Autori [10] zistili, že maximálny nárast feritických zŕn, je približne pri teplote 700 - 900 ° C. Tieto výsledky naznačujú, že maximálna teplota zóny rastu zrna zodpovedá teplotnému rozsahu $Ac_3 - Ac_1$ pre triedy IF ocele počas ochladzovania, kde dochádza ku transformácii $\alpha \rightarrow \gamma$. Rast zrna, ku ktorému dochádza rekryštalizáciou z feritu: môže byť spôsobená namáhaním materiálu za studena. Je známe, že kritická hodnota napätia pre IF ocele sú nízke ($\sim 1\%$). Rast zrna vyskytujúci sa počas transformácie $\alpha \rightarrow \gamma$ spojené so silným tepelným gradientom.

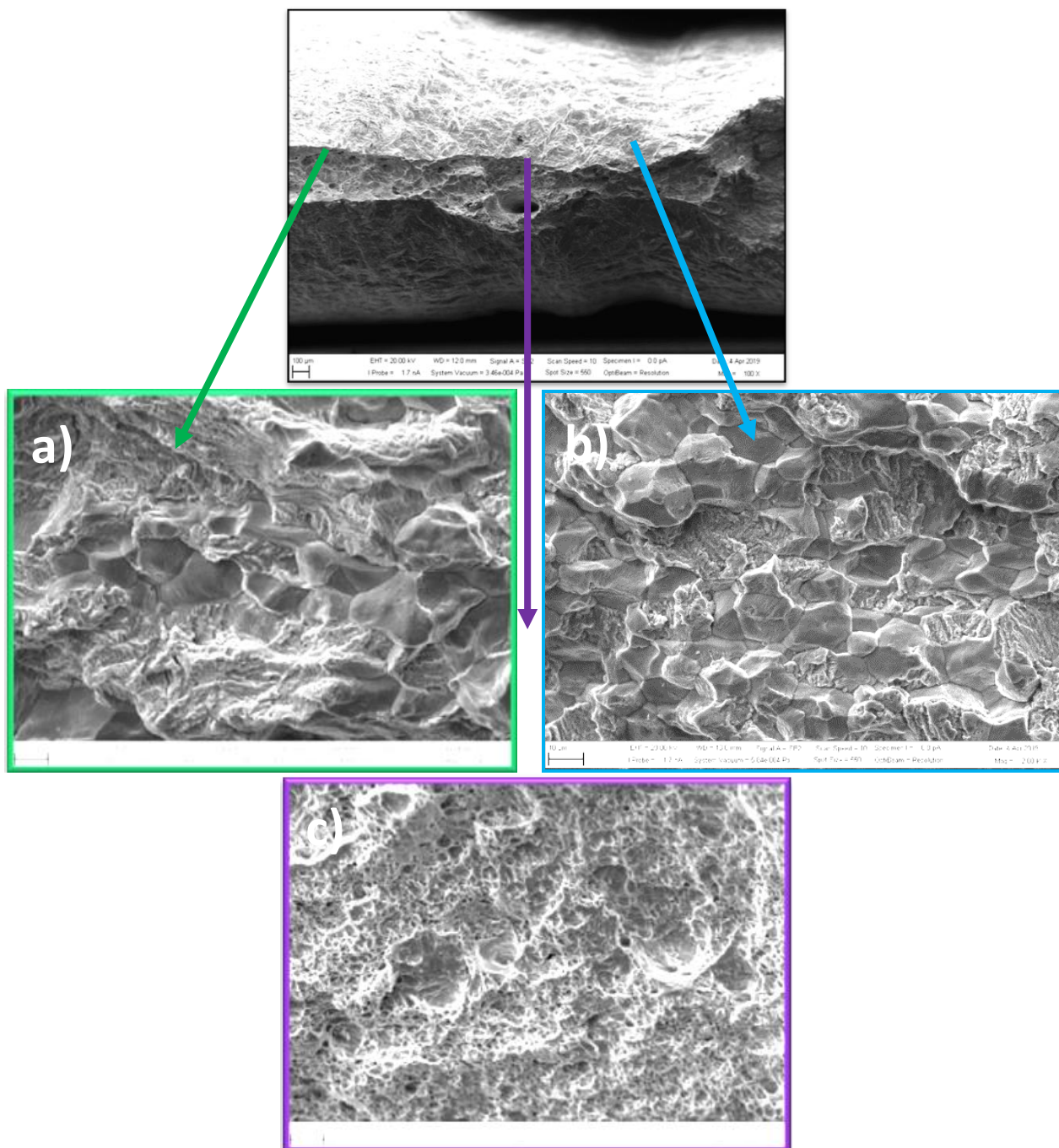
V prípade laserovo zvarovaných ocelí DC06EK z oboch strán došlo k výraznému zvýšeniu hodnôt trvrlosti v oblasti ZK a to v dôsledku prítomnosti bainitu v štruktúre zvaru. Tvorba bainitu pri konvenčných procesoch zvarovania v nízkouhlíkových oceliach je nemožná kvôli nízkym rýchlostiam ochladzovania. Rýchle zahrievanie a ochladzovanie pri procese laserového zvarovania uprednostňuje vytvorenie tejto štruktúry. Trvrdosť v tejto oblasti zvaru je približne dvojnásobná v porovnaní so základným materiálom oceľou DC06EK [11].

Pre určenie degračných vlastností laserovo zvarovaných ocelí DC06EK bola zostrojená Wöhlerová krivka únavovej životnosti (Obr. 6), kde sú graficky znázornené závislosti σ_a (amplitúda napätia) na N_f (počet cyklov do porušenia).



Obr. 6 Wöhlerová krivka únavovej životnosti

U laserovo zváraných ocelí DCO6EK došlo k porušeniu vzoriek pri vzorkách 1 až 14, zvyšné 4 vzorky zostali neporušené. Hodnota horného napätia bola 214 MPa. Táto hodnota, pri ktorej nedošlo k porušeniu laserovo zváraných vzoriek možno považovať za medzu únavy σ_c .



Obr. 7 Detail oblasti ZS po únavovej skúške kombinácie ocelí DC06EK ($\sigma_{max}=220$ MPa),
 a) lomová plocha ZM ocele DC06EK, b) lomová plocha ZK ocele DC06EK,
 c) lomová plocha ZM ocele DC06EK

Pri kombinácii laserovo zváraných ocelí DC06EK sa na lomovej ploche unavovej trhliny na Obr. 7 nevyskytoval výrazný povrchový reliéf. Na oboch stranách základného materiálu ocele DC06EK (Obr. 7a, 7b)) vznikol dekohézny lom výlučne po hraniciach zrn. Na Obr. 7 sú viditeľné rovné hranice zrn a lesklý povrch lomovej plochy. Ako poznamenal autor [12], cyklická deformácia môže viesť k sklzovej asymetrii, ktorá vedie k zmenám tvaru kryštálov kubicky plošne centrovanej mriežky kovu. Koncentrácie

napätia sa potom môžu tvoriť pozdĺž hraníc zŕn, čo uprednostňuje nukleáciu medzikryštálových trhlín a lom nevykazuje jamkovú morfológiu.

ZÁVER

V predloženej príspevku bol hodnotený vplyv únavy na výsledné vlastnosti laserovo zváraných automobilových oceľových plechov. Ako experimentálny materiál bola použitá kombinácia nízkouhlíkovej ocele DC06EK. Mikroštruktúra základného materiálu ocele DC06EK bola tvorená polyedrickým feritom. V TOO vznikla hrubozrná feritická štruktúra, ktorej následkom vznikol lokálny pokles hodnôt mikrotvrdości HV_{0,1}. Štruktúru ZK tvoril polyedrický ferit a bainit, čomu zodpovedajú aj namerané hodnoty mikrotvrdości v tejto oblasti. Hodnota medze únavy σ_c bola 214 MPa. Na oboch stranách základného materiálu ocele DC06EK vznikol dekohézny lom výlučne po hraniciach zŕn. Tieto lomy vznikajú na hraniciach zŕn, ktoré sú oslabené prítomnosťou nízkotaviteľných FeS, MnS alebo pri oddeľovaní roztaveného materiálu na hraniciach skôr ako stuhnú.

POĎAKOVANIE

Tento príspevok bol vytvorený za podpory Slovenskej grantovej agentúry (VEGA 1/1034/19)

LITERATÚRA

- [1] Kvačkaj T. Research of BH-Effect in Steel Sheet for Automobile Industry. Acta Metallurgica Slovaca, 2002, 2, p. 100-108
- [2] Momeni A. et al. Bake Hardening of a Low Carbon Steel for Automotive Application. Metalurgija – Journal of Metallurgy, 2007, p. 132-138
- [3] Jankura D. and Varga V. Effect of Parameters on the Properties of the Laser Welded Thin Sheets. Acta Metallurgica Slovaca, 2000, 1, p. 25-33
- [4] Sedláček V.: Únava hliníkových a titánových slitin. Praha, Nakladatelství technické literatury, 1989, s. 351, ISBN 80-03-00180-3
- [5] Schijve J. Fatigue of structures and materials in the 20th century and the state of the art. International Journal of Fatigue, 2003, 25, 8, p. 679–702
- [6] EN ISO 5178: 2011 Deštruktívne skúšky zvarov kovových materiálov. Skúška ťahom zvarového kovu tavných zvarových spojov v pozdĺžnom smere.
- [7] STN 420462: Stanovenie veľkosti zrna ocelí a neželezných kovov
- [8] ISO 6507-1:2018 Metallic materials -- Vickers hardness test -- Part 1: Test method
- [9] ČSN 42 0363:1986 Zkoušení kovů. Zkoušky únavy kovů. Metodika zkoušení
- [10] Bayraktar, E. et al.: Grain growth mechanism during the welding of interstitial free (IF) steels. Journal of Materials Processing Technology, 2007, Vol. 189, No. 1-3, p. 114-125
- [11] Panda K.S. et al. Characterization of tensile properties of tailor welded IF steelsheets and their formability in stretch forming. Journal of Materials Processing Technology, 2007, Vol. 183, No.2-3, p. 321-332
- [12] James M.J. Intergranular Fatigue in Interstitial-Free Steels. Engineering Fracture Mechanics, 2010, Vol. 77, p. 29-41

**ODSTRAŇOVANIE MEDI Z ROZTOKOV POMOCOU KALCINOVANEJ KAUSTICKEJ
MAGNÉZIE***MÁRIA ŠVANDOVÁ, PAVEL RASCHMAN**Ústav metalurgie, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie,
Technická univerzita v Košiciach, Košice***ABSTRAKT**

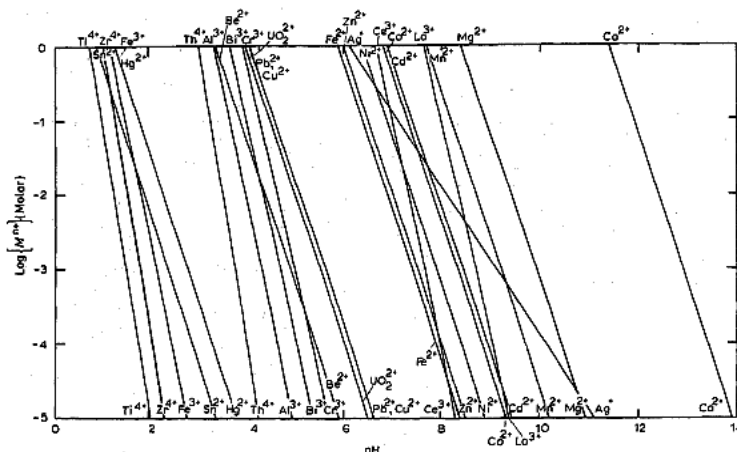
Voda je jednou zo základných zložiek životného prostredia a je nevyhnutnou podmienkou existencie života na Zemi. Rozvojom priemyslu a poľnohospodárstva dochádza k rozsiahlemu znečisťovaniu vodných zdrojov či už sú to povrchové alebo podzemne vody. Medzi základné skupiny znečisťujúcich látok patria ťažké kovy ako je napr. Cu, Ni, Zn, ktoré sa sledujú v rôznych zložkách životného prostredia. Z environmentálneho hľadiska si ťažké kovy vyžadujú zvýšenú pozornosť, pretože pri koncentráciách nad stanovené povolené limity sú toxické a predstavujú veľké riziko pre životné prostredie. Ťažké kovy (meď, zinok, nikel, arzén a i.) sa rozpúšťajú v kyslých kontaminovaných vodách, ale pomocou kalcinovanej kaustickej magnézie CCM je možné tieto kovy vyvrátať vo forme nerozpustných hydroxidov a následne účinne odstrániť. Cieľom tohto článku bolo študovať mechanizmus zrážania medi po pridaní CCM. Bol študovaný vplyv zrnitosti CCM na pH, potenciál a účinnosť odstránenia medi v závislosti od času. Na základe výsledkov možno povedať, že účinnosť sa zvyšovala s narastajúcim časom a zvyšujúcim sa pH v roztoku. Významný vplyv na účinnosť odstránenia medi mala aj zrnitosť pridávanej CCM.

ÚVOD

V súčasnosti sú priemyselné a kyslé banské vody považované za jeden z hlavných zdrojov kontaminácie vôd (podzemné, povrchové vody) [1, 2]. Čoraz prísnejšia legislatíva si vyžaduje efektívnejšie metódy ich čistenia, pričom jednou z najdôležitejších úloh je odstraňovanie ťažkých kovov v nich obsiahnutých. Ide o rozsiahlu skupinu kontaminantov, ktoré sa vyznačujú rozdielnymi vlastnosťami a zdrojmi svojho pôvodu [3]. Ťažké kovy môžu byť absorbované živými organizmami, vzhľadom na ich vysokú rozpustnosť vo vodnom prostredí. Hlavným nebezpečenstvom týchto kovov je fakt, že už pri veľmi nízkych koncentráciách bývajú často silne toxické a to môže viesť k vážnym environmentálnym problémom, ktoré majú negatívne účinky na celý ekosystém a ľudský život [3,4,5]. Zdrojmi ťažkých kovov vo vodách sú rôzne ľudské činnosti a prevádzky, vody z povrchovej úpravy kovov, odpadové vody z fotografického, textilného a kožiarskeho priemyslu, riadené skládky odpadov (komunálny, nebezpečný odpad) alebo nelegálne skládky, poľnohospodárstvo (používanie pesticídov a hnojív) [3,6,7]. Kontaminácia vody sa prejavuje predovšetkým zmenou jej fyzikálnych vlastností (tepelné a rádioaktívne znečistenie) a zmenou chemického zloženia (zvýšený obsah organických a anorganických látok). Znečistené vody môžu ovplyvňovať recipient mnoho kilometrov pod miestom vtoku odpadových vôd. Rozsah znečistenia môže byť pritom veľmi veľký a smer jeho rozšírenia možno preto len veľmi ťažko predvídať. Vzhľadom na rozmanité zloženie znečistených vôd neexistuje žiadny univerzálny čistiaci proces, preto sa na čistenie kontaminovaných vôd volí vždy osobitný postup podľa charakteru znečisťujúcich látok [6]. Medzi najbežnejšie spôsoby odstraňovania kovov z kontaminovaných vôd môžeme zaradiť iónovú výmenu, zrážanie, adsorpciu, oxido-redukčné procesy a membránové procesy [3,4]. K najpoužívanejším metódam odstraňovania ťažkých kovov z kontaminovaných vôd patrí zrážanie [5, 8]. Základom zrážania pri remediačných technológiách je zmena fyzikálno-chemických podmienok upravovanej vody, pridaním zrážacích činidiel vznikajú nerozpustné zlúčeniny kontaminantov. Voľba optimálnych podmienok zrážania závisí od špecifických vlastností čistenej vody, najmä od jej chemického zloženia, koncentrácie a typu kontaminantov, ako aj od požadovanej limitnej koncentrácie kontaminantov na výstupe zo zariadenia. Úprava pH je hlavným procesom, ktorý významne prispieva k odstraňovaniu ťažkých kovov z kontaminovaných vôd. Zvýšenie pH vody na požadovanú hodnotu je spojené so zrážaním ťažkých kovov vo forme hydroxidov, ale môžu sa vyvrátať aj vo forme sulfidov, fosfátov alebo uhličitanov. Zrážanie ťažkých kovov vo forme hydroxidov popisuje vzťah (1) [2, 5]:



kde Me^{2+} a OH^- reprezentujú rozpustené ióny kovov a zrážadla, zatiaľ čo $\text{Me}(\text{OH})_2$ je nerozpustný hydroxid kovu. Ako vidíme na obr. 1 rozpustnosť hydroxidov a tým aj obsah kationov ťažkých kovov v kontaminovaných vodách ovplyvňuje aktivita vodíkových iónov H^+ (pH) [2, 9].



Obr. 1 Precipitačný diagram hydroxidov pri 25 °C [9]

Medzi najbežnejšie zrážacie reagenty patria vápno, hydroxid sodný a vápenec, ktoré sa používajú na odstraňovanie ťažkých kovov, hlavne kvôli ich nízkej cene a dostupnosti [4]. V technológiách ochrany životného prostredia sa začína používať popri bežných alkalických materiáloch kalcinovaná kaustická magnézia, pričom jej použitie prináša viaceré výhody oproti bežne používaným [10, 11]. MgO v kalcinovanej kaustickej magnézii sa vo vodnom prostredí premení na $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (hydroxid horečnatý) podľa nasledujúcej rovnice (2):



Teoreticky, je hodnota pH nasýteného roztoku je približne 10, ale v skutočnosti vzhľadom na prítomnosť iných iónov, sa pH roztoku môže ustáliť aj pri hodnote 9 až 9,5. Kalcinovaná kaustická magnézia vzhľadom k jej zásaditej povahe je využívaná v environmentálnych aplikáciách a plní viacero úloh [11, 12, 13]. V prípade prekročenia dávkovania kalcinovanej kaustickej magnézie, pH nepresiahne maximálne povolené hodnoty pre likvidáciu odpadových vôd, na rozdiel od vápna alebo hydroxidu sodného, kedy sa hodnoty pH môžu zvýšiť na 12 až 14, čo sú environmentálne neprípustné hodnoty [14]. Cieľom tohto článku bolo štúdium mechanizmu zrážania ťažkého kovu – medi z modelových roztokov v prítomnosti kalcinovanej kaustickej magnézie CCM.

PODMIENKY EXPERIMENTU

Materiál

Na prípravu reaktívneho materiálu CCM bol použitý magnezitový koncentrát (1 – 10 mm) dodaný spoločnosťou SMZ, Jelšava. Po homogenizácii bola z magnezitového koncentráta vytriedená frakcia < 1 mm. Reaktívny materiál CCM bol pripravený kalcináciou frakcie magnezitového koncentráta < 1 mm pri teplote 640 °C a dobe výdrže 180 minút v prikrytom tégliku v elektrickej muflovej peci. Po vychladnutí bol pomletý vo vibračnom mlyne a z neho boli vytriedené dve frakcie 80 – 100 μm a 355 – 400 μm . Vzorok frakcií reaktívneho materiálu pre odstránenie medi z kontaminovanej vody boli podrobená chemickej analýze. Obsah hlavných prvkov bol stanovený pomocou röntgen-fluorescenčnej metódy. Výsledky chemickej analýzy sú uvedené v tab.1.

Tab. 1 Chemické zloženie reaktívneho materiálu CCM

Frakcia	Chemické zloženie [hm. %]					
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	strata žih.
80 - 100 μm	0.55	5.4	0.2	74.7	4.86	10.5
355 - 400 μm	0.32	3.04	0.02	81.9	4.79	5.7

Modelová voda

Na štúdium bol použitý modelový roztok s obsahom katiónov medi, ktorý bol pripravený rozpustením vypočítaného množstva príslušného síranu CuSO₄·5H₂O. Vstupné koncentrácie medi v modelovej vode boli stanovené metódou atómovej emisnej spektrálnej analýzy s budením v indukčne viazanej plazme (ICP-AESA) na Oddelení nekovových materiálov a výsledky chemickej analýzy sú zobrazené v tabuľke tab.2.

Tab. 2 Vstupné koncentrácie medi v modelovej jednoprvkovej vode

vstupná koncentrácia Cu ²⁺ [mg/l]		
leto 2016	zima 2019	jar 2019
945.6	1071	971.7

Laboratórne experimenty

V každom experimente bol do plastovej skúmavky odpipetovaný presne stanovený objem modelovej vody 50 ml a následne bolo do skúmavky pridané presne odvážené množstvo reaktívneho materiálu 0,8 g pre obidve sledované frakcie 80 – 100 μm a 355 – 400 μm. Skúmavky boli následne uzatvorené a od toho okamihu bol meraný čas experimentu. Obsah plastových skúmaviek bol premiešavaný počas 120 minút pri teplote okolia. V stanovených časových intervaloch (5, 10, 30, 60, 120 min.) boli odoberané vzorky suspenzie. Odoberané vzorky suspenzie boli filtrované a následne po filtrácii bolo merané konečné pH a potenciál filtrátu. Vzorky filtrátov boli následne podrobené chemickej analýze za účelom stanovenia zvyškovej koncentrácie Cu²⁺, pomocou ICP-AESA na Ústave metalurgie, Oddelení nekovových materiálov. Pre jednotlivé časové obdobia bola vyhodnocovaná účinnosť odstránenia medi z modelových vôd, E [%] zo vzťahu (3):

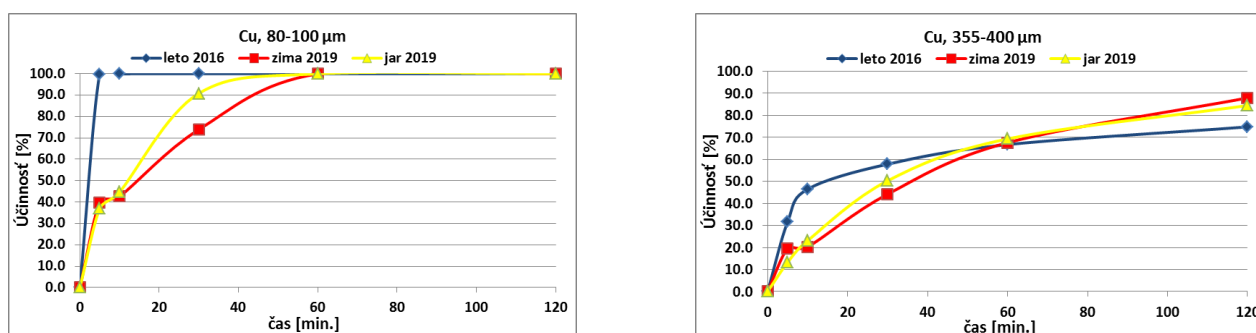
$$E = \frac{c_0 - c_r}{c_0} \cdot 100 \quad (3)$$

kde c_0 je východisková koncentrácia katiónu v roztoku [mg.l⁻¹], c_r je konečná koncentrácia katiónov ťažkých kovov po dostatočne dlhej dobe kontaktu roztoku s reaktívnym materiálom.

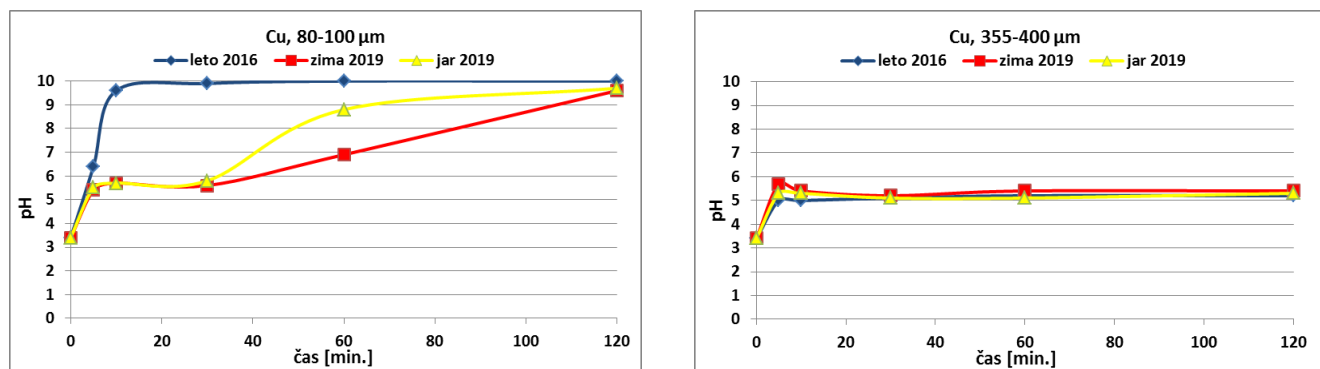
VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pozorované zmeny účinností odstraňovania medi po pridaní reaktívneho materiálu CCM v rôznych pomeroch slúžili ako východisko pre výber podmienok realizácie ďalších experimentov, pričom okrem vplyvu pH, bola sledovaná aj zmena potenciálu E v závislosti od času a zrnitosti pridávanej CCM. Na základe získaných výsledkov bol určený optimálny pomer K:P pridávaného reaktívneho materiálu, ktorý je potrebný na dosiahnutie čo najvyššej účinnosti. Ďalšie testovanie bolo zamerané na meranie účinností odstraňovania medi z jednoduchých modelových roztokov. Jednou z hlavných úloh bolo určiť meraním potenciálu a pH modelových roztokov pomocou E-pH diagramov, v akej konečnej fáze sa med' nachádza po zrážaní. Výsledky štúdia vplyvu zrnitosti na účinnosť odstránenia medi, pH a potenciálu sú uvedené na obr. 2 - 4. Na obr. 2 vidíme porovnanie účinnosti odstránenia medi po pridaní dvoch frakcií RM v rôznych časových sledovaných obdobiach – z porovnania je zrejmý vplyv starnutia CCM

na jej reaktivnosť. Počiatočné hodnoty pH v roztokoch boli 3,4 pre všetky sledované obdobia a pre obidve frakcie. Na obr. 2 vľavo vidíme, že po pridaní jemnozrnnejšej frakcie (80-100 μm) došlo ku kompletnému odstráneniu Cu už v 5 min. experimentu, keď pH dosiahlo hodnotu 6,4, ktorá bola potrebná pre úplné odstránenie medi aj podľa precipitačného diagramu v sledovanom období leto 2016. Podľa precipitačného diagramu sa med' zráža v rozmedzí pH 6 -7,5. V sledovaných obdobiach zima a jar 2019 došlo ku kompletnému odstráneniu Cu v 60 minúte experimentu, kedy pH v roztoku dosiahlo požadovanú hodnotu 6,9 a 8,8 pre obdobie zima 2019 a jar 2019 (obr. 2 vľavo). Ako vidíme na obr. 3 vľavo, konečné hodnoty pH v roztoku po zrážaní boli 10,0, 9,6 a 9,7 pre sledované obdobia leto 2016, zima a jar 2019. Po pridaní hrubozrnnejšej frakcie (355-400 μm) RM nedošlo ani v jednom prípade ku kompletnému odstráneniu medi ako vidíme na obr. 2 vpravo. Účinnosť odstránenia medi bola 75 % pre obdobie leto 2016, takmer 90 % pre obdobie zima 2019 a 85 % pre jar 2019. Možno predpokladať, že tieto nižšie hodnoty účinnosti mohli byť spôsobené tým, že konečné hodnoty pH neboli dostačujúce pre kompletné odstránenie medi, keďže konečné hodnoty pH boli 5,2, 5,4 a 5,3 pre obdobie leto 2016, zima 2019 a jar 2019 (obr. 3 vpravo). Aj v tomto prípade vidíme, že so zvyšujúcim sa časom a zvyšujúcou sa hodnotou pH, zvyšuje sa aj účinnosť odstránenia medi.

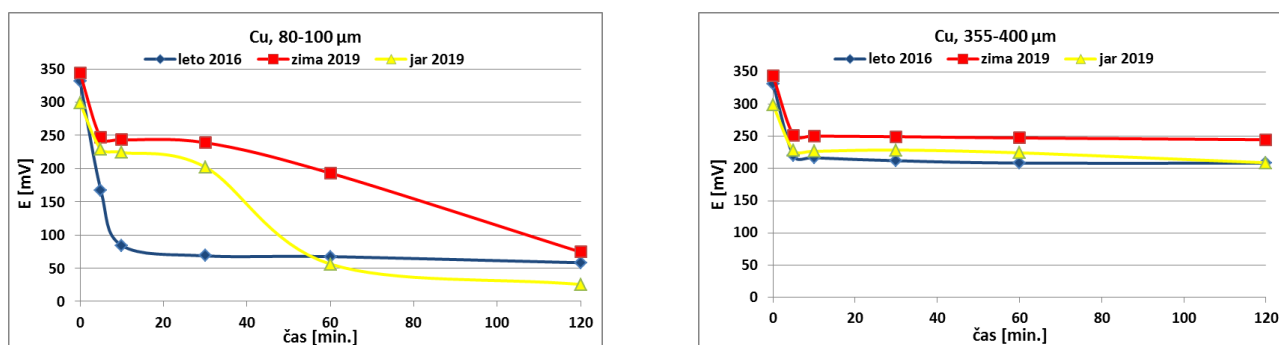


Obr. 3 Porovnanie účinnosti odstránenia medi v závislosti od času po pridaní dvoch frakcií RM



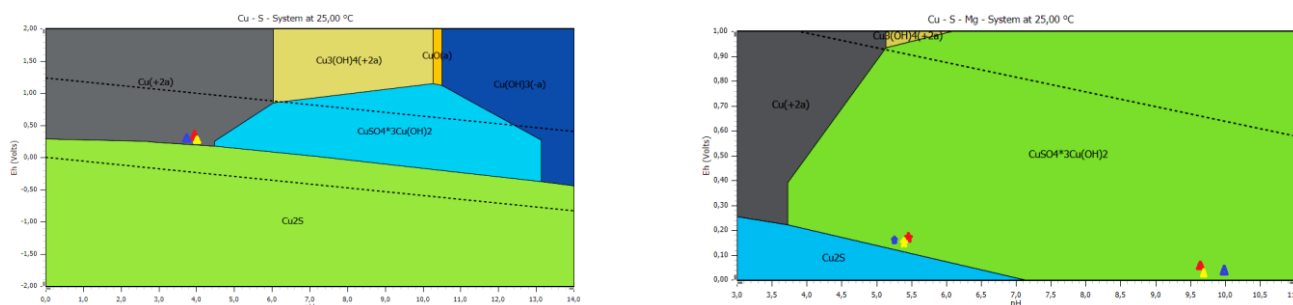
Obr. 4 Porovnanie vplyvu pH v závislosti od času po pridaní dvoch frakcií RM

Na obr. 4 vidíme porovnanie vplyvu potenciálu v závislosti od času po pridaní dvoch frakcií RM. Počiatočné hodnoty potenciálov boli 331,2 mV, 343,5 mV, a 298,4 mV pre obdobie leto 2016, zima 2019 a jar 2019 pre obidve frakcie pridaného RM. Na obr. 4 vľavo vidíme, že po skončení procesu zrážania hodnoty potenciálu vo všetkých sledovaných obdobiach dosiahli kladné hodnoty, a to 58,4 mV, 74,5 mV a 25,7 mV pre sledované obdobie leto 2016, zima 2019 a jar 2019. Na obr. 4 vpravo môžeme sledovať, že po skončení procesu zrážania boli hodnoty potenciálu tiež kladné ako v predchádzajúcom prípade, ale konečné hodnoty potenciálov boli oveľa vyššie 208,5 mV, 244,9 mV a 209,1 mV pre obdobie leto 2016, zima 2019 a jar 2019. Na základe výsledkov, možno konštatovať, že so zvyšujúcim sa časom a zvyšujúcou sa hodnotou pH, klesá potenciál.

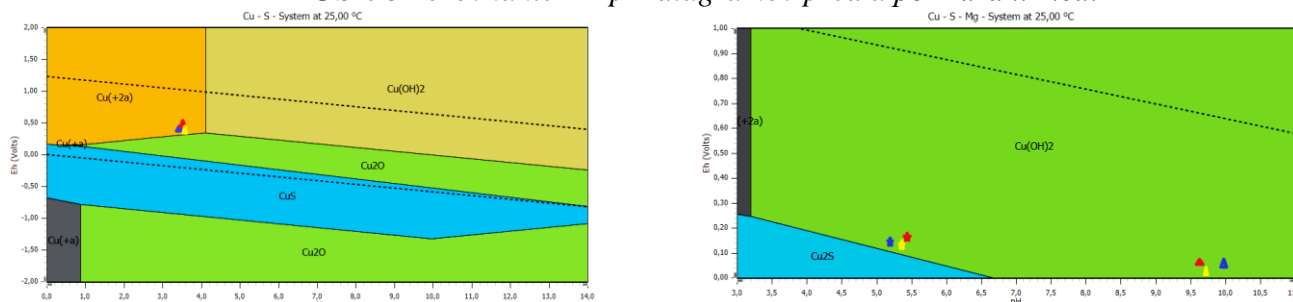


Obr. 5 Porovnanie vplyvu potenciálu v závislosti od času po pridani dvoch frakcií RM

Na obr. 5, 6 vľavo môžeme vidieť, E – pH diagram pre systém Cu-S (pred zrážaním). V tomto diagrame môžeme sledovať, že počiatočnému pH 3,4 a potenciálu 331,2 mV, 343,5 mV a 298,4 mV pre sledované obdobia leto 2016, zima a jar 2019 zodpovedá oblasť stability Cu^{2+} , čo zobrazujú aj vyznačené značky (modrá značka=leto 2016, červená značka=zima 2019, žltá značka=jar 2019). Na základne nameraných výsledkov, možno predpokladať, že so zvyšujúcim sa pH a klesajúcim potenciálom sa v E – pH diagrame Cu-S-Mg (obr. 5, 6 vpravo) dostávame z oblasti Cu^{2+} do oblasti $\text{Cu}(\text{OH})_2$ alebo do oblasti $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. Možno predpokladať, že keď v roztoku Cu^{2+} sa pomocou MgO vyzráža vo forme hydroxidu meďnatého $\text{Cu}(\text{OH})_2$ alebo $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, platí to pre všetky sledované obdobia, aj obidve frakcie ako môžeme vidieť na obr. 5, 6 vpravo. Farebné vyznačené trojuholníky predstavujú frakciu 80 – 100 µm a farebné vyznačené hviezdičky predstavujú frakciu 355 – 400 µm.



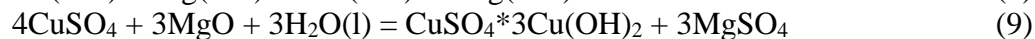
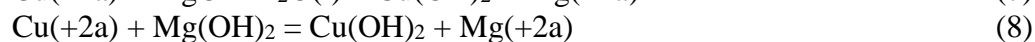
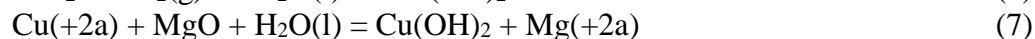
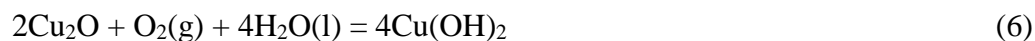
Obr. 6 Porovnanie E - pH diagramov pred a po zrážaní medi



Obr. 7 Porovnanie E - pH diagramov pred a po zrážaní medi

Proces zrážania medi je popísaný chemickými rovnicami (4)-(9) a v tab. 3 sú vypočítané hodnoty ΔG° pre príslušné chemické reakcie. Vypočítané hodnoty zmeny štandardnej Gibbsovej energie ukazujú, či dané reakcie za daných podmienok môžu prebiehať.





Tab. 3 Vypočítané hodnoty zmeny ΔG° pre rôzne reakcie zrážania medi

Teplota [°C]	zmena štandardnej Gibbsovej energie ΔG° [kJ]					
	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
0,000	-28,958	115,090	-252,335	-87,302	-58,344	-194,308
5,000	-28,804	114,823	-251,211	-87,186	-58,382	-194,067
10,000	-28,646	114,566	-250,073	-87,064	-58,418	-193,786
15,000	-28,485	114,318	-248,922	-86,938	-58,452	-193,467
20,000	-28,321	114,079	-247,759	-86,806	-58,486	-193,110
25,000	-28,153	113,850	-246,583	-86,671	-58,517	-192,715

ZÁVER

Na základe dosiahnutých výsledkov môžeme konštatovať, že reaktívny materiál CCM je vhodný na odstraňovanie ťažkých kovov, v našom prípade medi z roztokov. V prípade použitia jemnozrnnejšej frakcie 80 – 100 μm sme dosiahli 100 % účinnosť odstránenia medi, pretože konečné hodnoty pH v roztoku dosiahli požadovanú hodnotu vo všetkých troch sledovaných obdobiach. V prípade hrubozrnnejšej frakcie 355 – 400 μm sme nedosiahli 100 % účinnosť odstránenia medi ani v jednom prípade zo sledovaných období. Mohlo to byť spôsobené tým, že konečné hodnoty pH nedosiahli požadované hodnoty, ktoré sú potrebné na kompletné odstránenie medi v dôsledku nižšieho dostupného povrchu väčších častíc na začiatku zrážania a ich pokrytia vrstvou zrazeniny po kontakte s roztokom. So zvyšujúcim sa časom a zvyšujúcim sa pH v roztoku, sa zvyšuje aj účinnosť odstránenia medi. Potenciál nemal významný vplyv na účinnosť odstránenia medi. Na základe nameraných hodnôt pH a potenciálu boli zostrojené E-pH diagramy pre systém Cu-S (pred zrážaním) a Cu – S – Mg (po zrážaní). Podľa E-pH diagramov sa meď z roztoku vyzráža buď vo forme $\text{Cu}(\text{OH})_2$, alebo vo forme $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$, podľa toho či je v roztoku prítomná síra vo forme síranov alebo nie. Získané výsledky tiež poukazujú na vplyv starnutia CCM: s časom reaktivita CCM klesá, pričom tento jav je výraznejší v prípade jemnozrnnejšieho materiálu, vzhľadom na jeho reaktivitu.

POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja SR v rámci projektu APVV-0351-12.

LITERATÚRA

- [1] Akcil A., Koldas S. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment, and case studies. Journal of Cleaner Production, 2006, 14, p. 1139 – 1145
- [2] Blais J.F. et al. Metals precipitations from effluents: Review. Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive. Waste Management, 2008, 12, p.135-149
- [3] Korinekova M. et al. Odstraňovanie ťažkých kovov z roztokov sorpciou na zeolit. Acta Metallurgica Slovaca, 2006, 12, p. 208-213
- [4] Barakat M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. Arabian Journal of Chemistry, 2011, 4, p. 361-377
- [5] Kurniawan T. et al. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. Chemical Engineering Journal, 2006, 118, p. 83-98
- [6] Rene E. et al. Sustainable Heavy Metals Remediation. Principles and Processes, 2017, Vol. 1
- [7] Hashim M. A. et al. Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. Journal of Environmental Management, 2011, 92, p. 2355-2388

- [8] Fu F., and Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 2011, 92, 407-418
- [9] Monhemius A.J. Precipitation diagrams for metals hydroxides, sulphates, arsenates and phosphates. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgical Section C*, 1977, 86, c202-c206
- [10] Lin X., Burns R.C., Lawrance G.A. Heavy metals in wastewater: The effect of electrolyte composition on the precipitation of cadmium (II) using lime and magnesia. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2005, 165, p. 131-152
- [11] Rötting T.S., Ayora C., Carrera J. Improved passive treatment of high Zn and Mn concentrations using caustic magnesia (MgO): Particle size effects. *Environmental Science&Technology*, 2008, 42, p.9370-9377
- [12] Cortina J.L., Lagreca I., Pablo J.D. Passive in situ remediation of metal-polluted water with caustic magnesia: Evidence from column experiments. *Environmental Science&Technology*, 2003, 37, p. 1971-1977
- [13] Ayora C. et al. Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 2. Lessons learned from recent passive remediation experiences. *Environmental Science and Pollution*, 2013, 20, 7837-7853
- [14] Zampetakis T., Karatzovalis D. Caustic magnesia in environmental applications. [online].[cit. 2019-05-17]. Dostupné na internete:
<<http://www.grecianmagnesite.com/sites/default/files/Caustic%20magnesia%20in%20environmental%20applications%20by%20Dr.%20TH.%20Zampetakis,%20and%20D.%20Karatzovalis%20R%20D%20center%20manages,%20Grecian%20Magnesite%20S.A..pdf>>

RIZIKÁ A METODIKA MANAŽÉRSTVA RIZÍK V AKREDITOVANÝCH LABORATÓRIÁCH V KONTEXTE NORMY ISO/IEC 17025:2017

ANDREA VASILŇAKOVÁ, VOJTECH MIKLOŠ

Ústav materiálov a inžinierstva kvality, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie,
Technická univerzita v Košiciach, Košice

ABSTRAKT

Cieľom príspevku je poskytnúť prehľad aktuálnej problematiky v oblasti rizík v akreditovaných skúšobných a kalibračných laboratóriách. Príspevok je zameraný na objasnenie metodiky manažerstva rizík a charakterizuje možné chyby v jednotlivých fázach laboratórnych činností.

ÚVOD

Skúšanie a kalibrácia je každodennou praxou viac ako 60 000 laboratórií na celom svete. Ich hlavným cieľom je zabezpečiť spoľahlivé a platné výsledky pre svojich zákazníkov [1]. Slovenská národná akreditačná služba uvádza, že na území Slovenskej republiky pôsobí vyše 200 skúšobných laboratórií a 50 kalibračných laboratórií s akreditáciou. Na základe akreditácie, laboratóriá spĺňajú požiadavky a sú spôsobilé na vykonávanie akreditovaných laboratórnych skúšok a kalibrácií. Hlavným cieľom akreditovaných laboratórií je zaistiť klientom nestranné, dôveryhodné a platné výsledky skúšok a kalibrácií [2].

Pracovníci laboratória musia v prvom rade posúdiť možný výskyt rizík a načrtnúť potrebné kroky na ich odhalenie a prevenciu ešte predtým, ako by mohli spôsobiť nežiaducu udalosť. To možno dosiahnuť manažerstvom rizík v súvislosti s požiadavkami normy ISO/IEC 17025: 2017 [3], (obr. 1).

Na základe revidovanej normy ISO/IEC 17025:2017 sú laboratóriá povinné zvážiť riziká spojené s laboratórnymi činnosťami, plánovať ako tieto riziká budú riadiť, plánovať ako integrovať a implementovať opatrenia do svojho systému manažerstva a nakoniec vyhodnotiť účinnosť týchto opatrení v súvislosti s minimalizáciou rizík a zvyšovaním príležitostí, čím laboratóriá vytvárajú základ pre zvyšovanie efektivity systému manažerstva, dosahovanie lepších výsledkov a zabraňovanie negatívnych dopadov a potenciálnych zlyhaní laboratórnych činností [4]. Norma napomáha laboratóriám preukázať, že pracujú kompetentne a vytvárajú technicky platné výsledky, čím je zabezpečená dôvera ich práce na národnej úrovni ako aj na medzinárodnej úrovni. Pomáha tiež uľahčiť spoluprácu medzi laboratóriami a inými organizáciami, tzv. výsledky, ktoré poskytuje akreditované laboratórium, sú akceptovateľné vzájomne medzi krajinami [3]. Tým, že celosvetovo uznávané akreditované laboratóriá eliminujú potrebu opakovaného skúšania alebo kalibrácie, pričom využívajú presné a spoľahlivé údaje, dosahujú znižovanie nákladov a minimalizujú technické prekážky pri medzinárodnom obchodovaní. Táto medzinárodne uznávaná norma v podstate zaručuje kvalitu výrobkov, skúšok a kalibrácií; dokazuje dôveryhodnosť a prináša globálnu dôveru [5].

Cieľom akéhokoľvek postupu manažerstva rizík je identifikácia, analýza, hodnotenie, eliminácia alebo zmiernenie rizík na akceptovateľnú úroveň. Manažerstvo rizík je metodologickou disciplínou, ktorá zahŕňa koordinované vedenie a riadenie všetkého, čo súvisí s existenciou rizika. Manažerstvo rizík využíva množstvo metód, techník, nástrojov na identifikáciu, analýzu, posudzovanie a prevenciu rizík [6].

MEDZINÁRODNÁ NORMA ISO / IEC 17025:2017

Táto medzinárodná norma slúži ako hlavná norma pre skúšobné a kalibračné laboratóriá. Norma platí pre všetky laboratóriá bez ohľadu na počet zamestnancov alebo rozsah akreditovaných činností. Špecifikuje všeobecné požiadavky, ktoré musí laboratórium dodržiavať, aby preukázalo svoju spôsobilosť a kompetentnosť v oblasti skúšania a kalibrácie [7].

Medzinárodná norma ISO/IEC 17025: 2017 je dôležitá pre všetky typy laboratórií, ktoré vykonávajú skúšanie, kalibráciu, alebo odber vzoriek bez ohľadu na to, či sú štátne, súkromné, alebo sú súčasťou priemyselných podnikov. Požiadavky na manažerstvo rizík a príležitostí sú zapracované do revidovanej normy ISO/IEC 17025:2017 v niekoľkých častiach [8], (tab.1).

Tab. 1 Identifikované riziká podľa normy ISO / IEC 17025:2017, [9],[10].

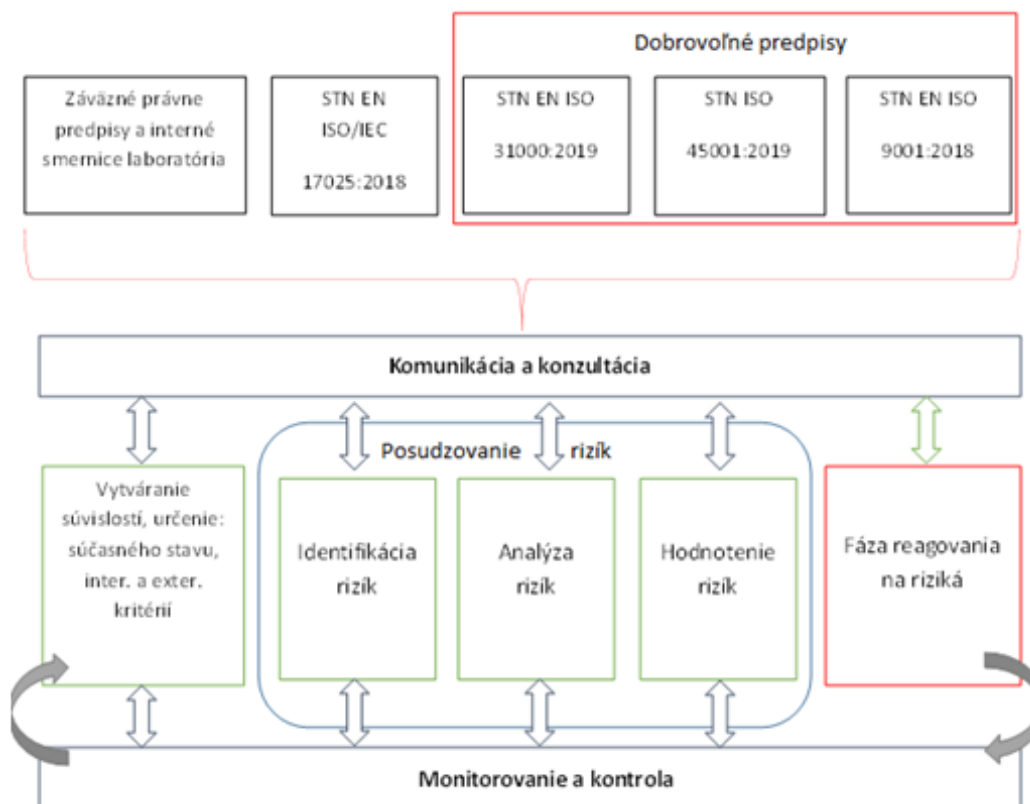
ISO / IEC 17025: 2017	RIZIKÁ, POŽIADAVKY
4.1.4; 4.1.5	Riziko straty nestrannosti
7.8.6	Miera rizika spojená s rozhodovacím pravidlom používaným na vypracovanie vyhlásenia o zhode so špecifikáciou (ako je chybná akceptácia, chybné zamietnutie a štatistické predpoklady)
7.10	Riziko nezhodnej práce
8.5	Opatrenia na zvládanie rizík a príležitostí
8.7	Nápravné opatrenia
8.9	Preskúmanie systému manažerstva, zahŕňa výsledky z identifikácie rizík
Príklady konkrétnych rizík z pohľadu normy ISO/ IEC 17025:2017	
dôvernosť medzi zadávateľom skúšky a pracovníkom laboratória; vzťahy medzi osobami zapojenými do skúšobného alebo kalibračného procesu; sfalšovanie výsledkov skúšok; nevyhovujúci technický stav zariadení; nesprávna kalibrácia strojov a zariadení; nevyhovujúce klimatické podmienky v laboratóriu v priebehu skúšky; nesprávne zvolená metóda; chyba v protokole; neaktualizácia registra rizík; nezaznamenanie chýb zo skúšok alebo kalibrácií do protokolu; nedodržanie stanoveného postupu pri výkone skúšky alebo kalibrácie; nevhodné skladovanie vzoriek; poškodenie vzoriek; nevykonávanie interného auditu; nedostatočná komunikácia so zadávateľom; nedostatočné školenia zamestnancov; nestanovenie cieľov vedením laboratória; vypadnutie informačného systému; výpadok funkčnosti jednotlivých strojov; nedodržanie právnych predpisov, smerníc, noriem; poškodenie zariadenia na meranie klimatických zmien v skúšobnej miestnosti laboratória.	

METODIKA MANAŽÉRSTVA RIZÍK V LABORATÓRIÁCH

Metodiku manažerstva rizík graficky znázorňuje obrázok 1. Ide o proces, ktorý zahŕňa predvídanie toho, čo by sa mohlo pokaziť (chyby), posúdenie frekvencie výskytu týchto chýb, ako aj následky alebo závažnosť poškodenia, ktoré spôsobujú, a nakoniec, čo možno urobiť na zníženie rizika potenciálnej ujmy na prijateľnú úroveň [11].

Práca v laboratóriách so sebou prináša rôzne riziká, pretože laboratórium je pracoviskom, kde sa nachádzajú rôzne vzorky, chemikálie, horľavé materiály, mechanické nástroje a stroje, rôzne tlakové nádoby, skúšobné zariadenia ako komory pre testy horľavosti, rôzne klimatické komory, svetelné komory a iné zariadenia, ktoré môžu spôsobiť pri neodbornom používaní riziko vzniku nehody alebo poškodenie zdravia [11]. Laboratórne skúšanie vzoriek je zložitým procesom. Chyby sa môžu vyskytnúť kedykoľvek v skúšobnom procese. Laboratória preto musia podniknúť kroky na zabezpečenie spoľahlivých a presných výsledkov. Laboratórium musí preskúmať svoje postupy na identifikáciu slabých miest alebo nebezpečenstiev, kde by sa mohli vyskytnúť chyby, a prijať opatrenia na odhalenie a zabránenie chybám ešte predtým, ako ovplyvnia výsledky skúšok alebo kalibrácií. Z toho dôvodu je veľmi dôležité, aby laboratória mali zavedené **manažerstvo rizík**, ktoré je súčasťou pracovných postupov [11], [12].

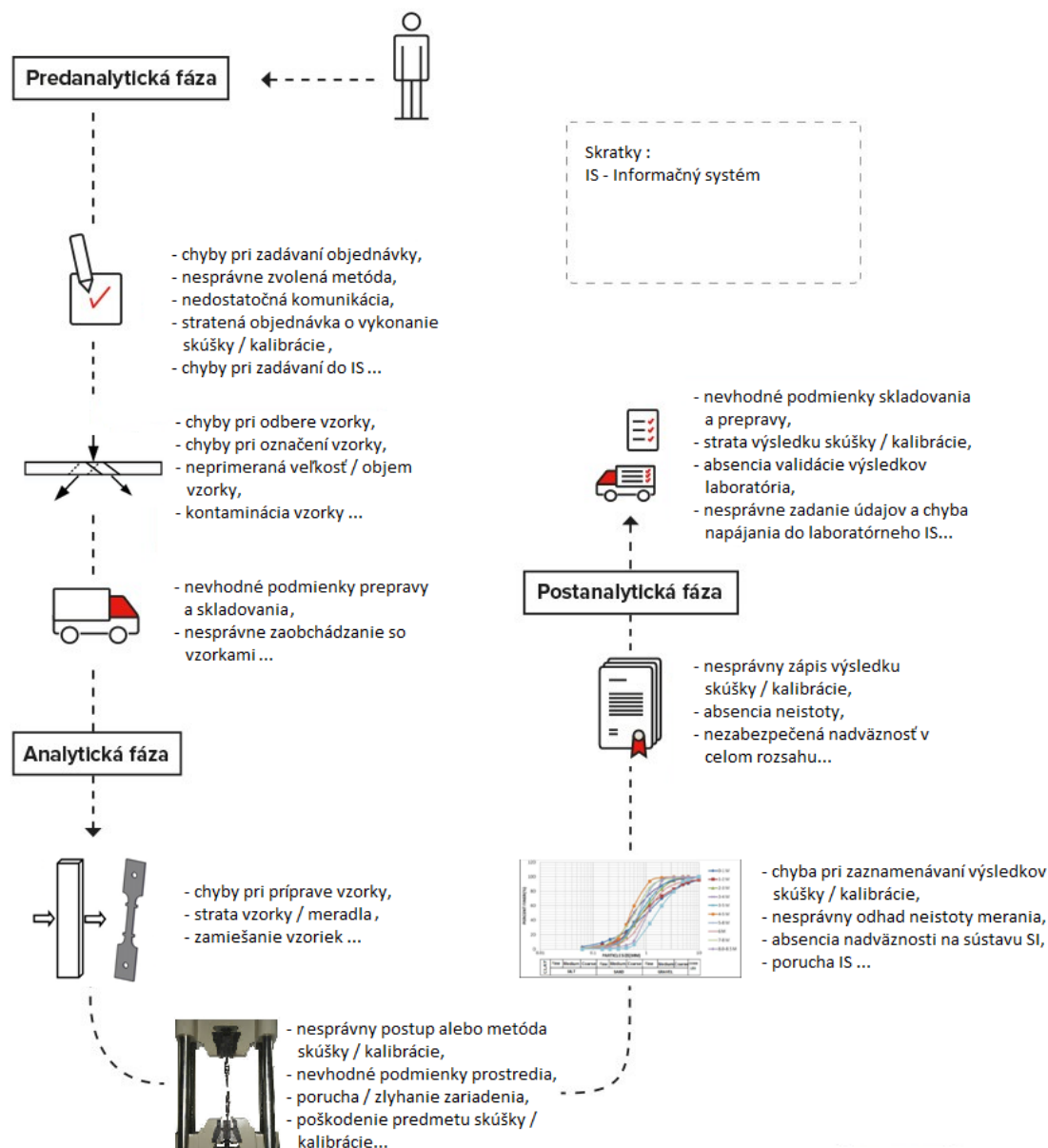
Podľa Nicholosa a spol., najdôležitejším prvým krokom manažerstva rizík je zber informácií, komunikácia som zákazníkom, s pracovníkmi laboratória, pretože rizikom, ktoré je najbežnejšie v činnostiach laboratória je nesprávna komunikácia a na základe toho získanie nekvalitných informácií. Druhým krokom je vykonanie hodnotenia rizika a identifikovanie kontrolných opatrení na zmiernenie potenciálu poškodenia. Tretí krok sumarizuje plán kontroly kvality ako zoznam identifikovaných nebezpečenstiev a opatrení, ktoré laboratórium musí prijať na minimalizáciu rizika. Napokon, plán kontroly kvality sa vykonáva a monitoruje z hľadiska efektívnosti. Ak sa zistia chyby, potom sa vykonajú nápravné a preventívne opatrenia na úpravu a zlepšenie. Počiatočné hodnotenie rizika a plán kontroly kvality sa priebežne zdokonaľujú, aby sa zabezpečilo, že všetky známe riziká sú dobre riadené a že nie sú identifikované žiadne nové riziká [13].



Obr. 1 Metodický prístup k manažérstvu rizik

CHYBY VO FÁZACH LABORATÓRNEHO PROCESU

Problémom je, že nie všetky laboratórne testy dosiahnu úspešné výsledky kvôli rôznym chybám, ku ktorým môže dôjsť v predanalytickej, analytickej a postanalytickej fáze laboratórneho procesu [14], (obr.2). Na získanie platných výsledkov skúšok je potrebná prevencia a úplná detekcia chýb vo všetkých fázach. Na každú fázu laboratórneho procesu vplývajú rôzne riziká [15]. Riziko súvisí s neznámym výsledkom budúcej udalosti a s predpokladom, že tieto výsledky budú nežiaduce. Predpokladom bezpečného a spôsobilého laboratória je jeho riadenie manažérmi, ktorí sú schopní aplikovať teóriu rizik a ich znižovanie na akceptovateľnú úroveň [16].



Obr. 2 Chyby v jednotlivých fázach procesu činností v laboratóriu

Predanalytická fáza je prvou fázou v laboratórnom procese. Táto fáza je podľa jednotlivých štúdií najrizikovejšia. Štúdie ukázali, že **46 % až 68,2 %** laboratórnych chýb sa vyskytuje v predanalytickej fáze. Predanalytická fáza predstavuje všetky vykonané postupy, procesy a analýzy, až kým sa vzorka nedostane do laboratória. Zahŕňa celkovú, hĺbkovú analýzu dopytu od klienta [17]. Táto fáza testovacieho procesu zodpovedá za väčšinu laboratórnych chýb, pretože príslušné kroky sú priamo závislé na ľuďoch. Predanalytická fáza musí mať zabezpečené prísne kontrolné opatrenia a dostatočnú komunikáciu, aby sa zabránilo problémom vedúcim k nespĺneniu požiadaviek zákazníka [18]. Chyby, ktoré sa v predanalytickej fáze môžu vyskytnúť, sú: nevhodné požiadavky na skúšky alebo kalibrácie, chyby pri zadávaní objednávok, použitie nesprávnych transportných kontajnerov, neadekvátne postupy zberu a prepravy vzoriek, chyby pri triedení a označovaní [19], (obr. 2).

Ako uvádza Carraro a spol. najčastejšie chyby v predanalytickej fáze sú: chýbajúca vzorka, žiadosť na testovanie vzorky, nesprávna alebo chýbajúca identifikácia, kontaminácia, nedostatočné množstvo vzorky, nevhodné obaly, nevhodné podmienky prepravy a skladovanie (príkladom je aj nedostatočná komunikácia medzi zákazníkom a pracovníkom laboratória; laboratórium musí byť informované o pôvode vzorky, napr. rádioaktivita, jedovatosť, výbušnosť). Keďže väčšina chýb v celom procese skúšania alebo kalibrácie pochádza z predanalytickej fázy, ktorá sa realizuje mimo laboratória, malo by sa laboratórium

zamerať na zníženie rizík práve v tejto fáze, čím by sa maximalizovala spoľahlivosť v celom procese skúšania alebo kalibrácie [20].

Druhou fázou je **analytická fáza**. Na rozdiel od predanalytickej fázy sa v analytickej fáze vyskytuje zhruba **7% až 13%** laboratórnych chýb. Táto fáza zahŕňa to, čo sa zvyčajne považuje za "skutočné" laboratórne činnosti (skúšanie, kalibrácie) alebo komplexné diagnostické postupy, ktoré nakoniec prinášajú výsledky. Tieto činnosti patria medzi hlavné procesy laboratória. Laboratórne činnosti musia vykonávať kompetentné osoby a každý pracovný postup musí byť zadokumentovaný. Chyby, ktoré sa v analytickej fáze môžu vyskytnúť, sú napr.: porucha zariadení a prístrojov, zlyhanie v kontrole kvality, nesprávny postup pri prenose údajov [21], (obr. 2).

Postanalytická fáza je finálnou fázou laboratórneho procesu. Celkom **18,5% až 47%** chýb sa vyskytuje v postanalytickej fáze. Do postanalytických činností v rámci laboratória patrí napr.: overovanie výsledkov, ich spracovanie do informačného systému a komunikácia so zákazníkmi. Problémy môžu nastať v procese overovania výsledkov, kedy sa zistí nevhodne zvolená štatistická metóda, použitá na analýzu výsledkov. V prípade, že rozdelenie dát získaných zo skúšky nie je normálnej distribúcie, ktorú predpokladá väčšina štatistických analýz, je potrebné použiť napríklad neparametrické testy [22], (obr. 2).

Existujú aj ďalšie štúdie, ktoré analyzujú činnosti vykonané v jednotlivých štádiách skúšania alebo kalibrácie od pred-predanalytickej až po post-postanalytickú fázu.

ZÁVER

Dosiahnutie efektívneho systému manažérstva rizík v laboratóriu, je možné iba aplikáciou metodického prístupu k manažérstvu rizík, v každej fáze procesu laboratórnych činností.

Takto zavedený systém vytvára a ochraňuje hodnoty; je integrálnou súčasťou všetkých organizačných procesov; je súčasťou prijímania rozhodnutí; je systematický, štruktúrovaný a včasný; zakladá sa na najlepších dostupných informáciách; zohľadňuje ľudské a kultúrne faktory; je dynamický, opakujúci sa a citlivý na zmeny a uľahčuje trvalé zlepšovanie; zlepši prevenciu strát a minimalizuje straty; zlepši organizačnú, ale aj procesnú výkonnosť; zvýši pravdepodobnosť dosiahnutia svojich zámerov; zlepši využitie príležitostí; zvýši dôveru zákazníkov, zamestnancov a všetkých zainteresovaných strán; vytvorí spoľahlivý základ pre prijímanie rozhodnutí a plánovanie; zvýši efektívnosť umiestnenia a využívania zdrojov; zlepši prevádzkovú efektívnosť a účinnosť.

POĎAKOVANIE

Príspevok vznikol v rámci riešenia projektu KEGA č. 043TUKE-4/2019 Zatraktívnenie študijných programov materiálového inžinierstva a integrovaných systémov riadenia pre Priemysel 4.0.

LITERATÚRA

- [1] Tranchard S. ISO/IEC 17025 moves to final stage of revision. 2017. [Online]. <https://www.iso.org/news/ref2212.html>
- [2] SNAS. Akreditačný Informačný Systém. [Online]. 2019. <https://ais.snas.sk/ais/>
- [3] Slovenský metrologický ústav, materiály z kurzu - ISO/IEC 17025: 2017 – procesy v laboratóriu a prvé praktické skúsenosti. Bratislava. 2019.
- [4] Honsa J. et al. ISO 17025: Practical Benefits of Implementing a Quality System, Journal of AOAC International, vol. 86, no. 5, p. 1038-1044, 2003.
- [5] Verma S. ISO/IEC 17025:2017 – General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. 2017.
- [6] Heldman K. Project Manager's Spotlight on Risk Management.: Jossey-Bass, 2005.
- [7] Tranchard S. New edition of ISO/IEC 17025 just published. [Online]. 2017. <https://www.iso.org/standard/66912.html>.
- [8] Hamrol A. Zarządzanie Jakością z Przykładami. Poland: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2011.
- [9] Morton Ch. et al. The Labs issue. [Online]. 2018. <https://synergist.aiha.org/201808-new-requirements-for-labs>
- [10] ISO / IEC 17025, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.

- Brusel: ISO, 2017.
- [11] Njoroge S. et al. Risk Management in the Clinical Laboratory. *Annals of laboratory medicine*, vol.34, no. 4, pp. 274-278, jul 2014.
- [12] Tun. T. *Biomedical Laboratory: Its Safety and Risk Management*, vol. 23, pp. 155-160, 2017.
- [13] James N. H. Laboratory Quality Control Based on Risk Management, *Annals of Saudi Medicine*, vol. 31, no. 3, pp. 223-228, may 2011, DOI: 10.4103/0256-4947.81526.
- [14] Çuhadar S. Preanalytical variables and factors that interfere with the biochemical parameters: a review. *The Journal of Physiology and Biochemistry*, vol. 2, no. 2, pp. 1-7, 2013, [Online]. <http://www.oapublishinglondon.com/images/article/pdf/1384883561.pdf>.
- [15] Sengupta N. S. et al. Pre-analytical phase in clinical chemistry laboratory. *Journal of Clinical and Scientific Research*, no. 5, pp. 171-178, 2016.
- [16] Marsh. March risk consulting. 2018. [Online]. <https://www.marsh.com/us/services/marsh-risk-consulting.html>
- [17] Kalra. J. Medical errors: Impact on clinical laboratories and other critical areas. *Clinical Biochemistry*, vol. 37, no. 12, pp. 1052-1062, 2004.
- [18] Lima-Oliveira G. et al. Pre-analytical phase management: a review of the procedures from patient preparation to laboratory analysis. *Scandinavian Journal of Clinical and Laboratory Investigation*, vol. 77, no. 3, pp. 153-163, may 2017, DOI: 1080/00365513.2017.1295317.
- [19] Plebani M. et al. Laboratory network of excellence: enhancing patient safety and service effectiveness. *Clin Chem Lab Med*, vol. 44, no. 2, pp. 150-160, 2006, DOI: 10.1515/CCLM.2006.028.
- [20] Carraro P. et al. Errors in a Stat Laboratory: Types and Frequencies 10 Years Later. *Clinical Chemistry*, vol. 53, no. 7, pp. 1338-1342, 2007, DOI: 10.1373/clinchem.2007.088344.
- [21] Rin Da G. et al. Pre-analytical workstations: A tool for reducing laboratory errors," *Clinica Chimica Acta*, vol. 404, no. 1, pp. 68-74, 2009, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cca.2009.03.024>.
- [22] Plebani M. Errors in clinical laboratories or errors in laboratory medicine?. *Clinical Chemistry and Laboratory Medicine (CCLM)*, vol. 44, no. 6, pp. 750-759, 2006, DOI: [Online]. <https://doi.org/10.1515/CCLM.2006.123>

VPLYV RÔZNYCH RASTLINNÝCH EXTRAKTOV NA SYNTÉZU NANOČASTÍC STRIEBRA

LUKÁŠ VESELOVSKÝ, OKSANA VELGOSOVA

Ústav materiálov a inžinierstva kvality, Fakulta materiálov, metalurgie a recyklácie,
Technická univerzita v Košiciach, Košice

ABSTRAKT

V tomto príspevku boli na syntézu nanočastíc striebra použité tri druhy rastlinných extraktov (*R. officinalis*, *V. vitis-idaea*, *P. kessleri*). Z použitých extraktov boli najlepšie výsledky dosiahnuté pomocou extraktu *R. officinalis*. Vytvorené nanočastice Ag boli sférické, v intervale veľkosti 10-25 nm, vytvorili sa takmer okamžite a boli stabilné počas celej doby experimentu, čo potvrdili analýzy TEM, distribúcie veľkosti častíc a UV-vis spektroskopie. TEM a UV-vis analýzy potvrdili tvorbu jemných (do 25 nm), sférických častíc aj v prípade použitia extraktu z *P. kessleri*. Avšak syntetizované nanočastice sa tvorili pomalšie a boli menej stabilné. Napriek prítomnosti množstva redukčných činidiel v extrakte *V. vitis-idaea* UV-vis spektroskopia nepotvrdila prítomnosť nanočastíc Ag v roztoku. Kvôli nízkej hodnote pH extraktu nanočastice veľmi rýchlo aglomerovali a vytvárali sediment.

ÚVOD

V posledných rokoch našli kovové nanočastice využitie v rôznych odvetviach priemyslu napr. medicíne, chémii, elektrotechnike, biológii, fyzike. Medzi nanočasticami zohrávajú nezastupiteľnú úlohu aj nanočastice striebra, ktoré vďaka svojim špecifickým elektrickým, optickým, magnetickým, chemickým a antimikrobiálnym vlastnostiam sú používané nielen v oblasti výskumu a vývoja ale taktiež sú nenahraditeľnou súčasťou materiálov používaných v bežnej praxi, napr. v zdravotníctve na diagnostiku, na dopravu liečiv, ale svoje využitie nájdu aj v elektronickom a optoelektronickom priemysle [1-4].

Je dostupných viacero metód prípravy kovových nanočastíc napr. rôzne fyzikálne alebo chemické metódy. Výroba nanočastíc striebra sa zvyčajne uskutočňuje redukciou solí s obsahom striebra za pomoci redukčných činidiel, ktoré môžu byť chemické alebo biologické [5-7]. Chemické redukčné činidlá sú síce účinné, ale na druhej strane sú toxické a nákladné. Z tohto dôvodu sú uprednostňované biologické metódy, v ktorých sa na syntézu nanočastíc používajú rôzne biologické redukčné činidlá (extrakty z rastlín a ovocia, riasy, huby a iné bioorganizmy a biomateriály, atď.). Výhodou biologickej syntézy sú nízke náklady, účinnosť, biokompatibilita, vykazujú nižší stupeň toxicity pre životné prostredie v porovnaní s nanočasticami syntetizovanými chemickou cestou. Pomocou biologických metód dokážeme syntetizovať nanočastice rôznych tvarov (sférické, trojuholníkové, ihly, tyčinky, listy) a veľkostí (od 1 – 100 nm) [8]. Vlastnosti nanočastíc striebra sú priamo závislé hlavne od parametrov procesu výroby akými sú: povaha rastlinného extraktu, relatívna koncentrácia reakčného extraktu solí kovu, koncentrácia redukčného činidla, pH, teplota a čas reakcie ako aj rýchlosť premiešavania rastlinného extraktu. Dôležitá požadovaná vlastnosť nanočastíc z hľadiska ich následnej aplikácie v praxi je aj ich stabilita, ktorá sa môže v niektorých prípadoch zmeniť už po niekoľkých dňoch, alebo nanočastice ostanú stabilné po dlhú dobu. Túto vlastnosť je možné vylepšiť za použitia stabilizačných činidiel chemickej alebo biologickej povahy (PVA, alginát sodný).

Hlavným cieľom tejto práce bolo porovnanie vplyvu rôznych rastlinných extraktov na rýchlosť syntézy nanočastíc Ag na ich tvar, veľkosť a stabilitu.

PODMIENKY EXPERIMENTU

Na prípravu extraktov boli použité listy z *Rosmarinus officinalis* (*R. officinalis*), plody brusnice *Vaccinium vitis-idaea* (*V. vitis-idaea*) a živé bunky sladkovodnej riasy *Parachlorella kessleri* (*P. kessleri*). Pri syntéze nanočastíc Ag bol použitý iónový roztok dusičnanu strieborného s koncentráciou 0,29 mM, pH roztoku bolo 5,8. Extrakty z rastlín boli pripravené nasledovne:

- extrakt z listov *R. officinalis* – listy sa rozomleli, zmiešali s destilovanou vodou, zahriali sa na teplotu 70°C, prefiltrovali a následne odstredovali pri 6000 ot/min. Vychladený extrakt sa následne použil na syntézu Ag nanočastíc,

- kmeň sladkovodných zelených rias *P. kessleri* získaný z Ústavu botaniky SAV v Bratislave sa pestoval v médiu Milieu Bristol na agarových platniach v Petriho miskách pri izbovej teplote a svetelnom intervale (12:12 hod) po dobu troch týždňov. Riasy *P. kessleri* sa nasledovne opatrne zmyli destilovanou vodou, aby sa získala biomasa. Biomasa sa následne zahrieva 5 min vo vodnom kúpeli pri 70°C. Takto pripravený extrakt bol použitý na syntézu Ag nanočastíc,
- extrakt z plodov *V. vitis-idaea* – plody sa rozomleli, zmiešali s destilovanou vodou, vo vodnom kúpeli sa zahrieli na teplotu 70°C, prefiltrovali a následne odstredovali pri 6000 ot/min.

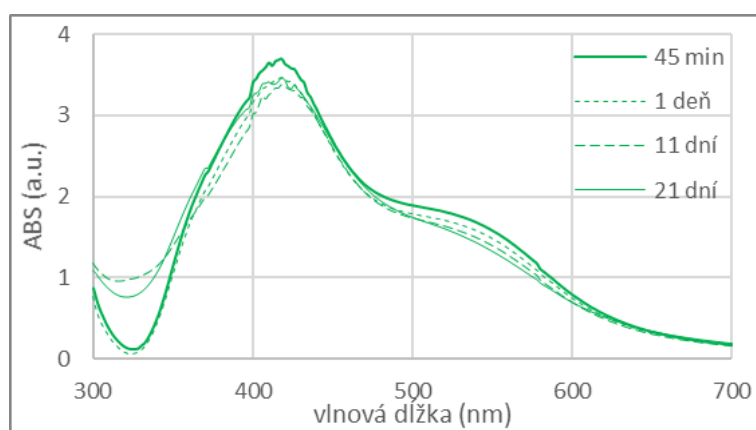
Na syntézu nanočastíc Ag boli pripravené tri Erlenmeyerové banky s 50 ml roztoku AgNO₃. Do každej banky sa pridalo 5 ml z jedného extraktu. Erlenmeyerové banky sa následne premiestnili pod svetelnú rampu s časovým intervalom tma:svetlo 12:12 hod. Pre dosiahnutie čo najväčšej presnosti sa všetky experimenty uskutočnili triplicítne.

Nanočastice striebra sa analyzovali pomocou UNICAM UV-vis spektrometra UV4. Veľkosť a morfológia nanočastíc bola študovaná pomocou TEM (model JEOL JEM-2000FX, urýchľovacie napätie 200 kV). Ďalšia analýza prebiehala pomocou MIRAS FE-SEM mikroskopu (TESCAN, ČR) a EDX detektorom (Oxford instrument, UK).

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Nanočastice striebra syntetizované pomocou extraktu z listov *R. officinalis*

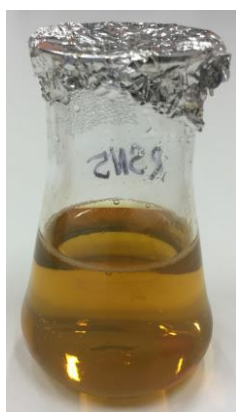
Grafický záznam z UV-vis nám poskytuje dôležité informácie o prítomnosti nanočastíc v koloidnom roztoku, takisto poskytuje informácie o ich tvare, veľkosti a prípadnej aglomerácii. Touto metódou vieme sledovať vznik a zmeny vlastností nanočastíc v určitom časovom období. Periodické UV-vis merania nanočastíc Ag syntetizovaných pomocou extraktu z *R. officinalis* sú uvedené na (obr. 1). Typický pík pri 425 nm, ktorý je charakteristický pre nanočastice Ag, bol zaznamenaný okamžite po pridaní extraktu do roztoku. Po pridaní extraktu sme pozorovali aj výraznú zmenu farby do hnedá (obr. 2). Podľa výsledkov UV-vis merania a na základe zmeny farby roztoku je možné konštatovať, že došlo k veľmi rýchlej tvorbe nanočastíc Ag a že extrakt *R. officinalis* je účinným redukčným činidlom. Keďže priebeh a tvar kriviek sa s časom menil len veľmi malo, je zrejme aj to, že nanočastice si zachovávali rovnaké vlastnosti počas trvania celého experimentu (21 dní) a že extrakt je okrem redukčných výborným zdrojom aj stabilizačných činidiel.



Obr. 1 UV- vis absorpčné spektrá namerané pre nanočastice striebra syntetizované pomocou extraktu *R. officinalis*

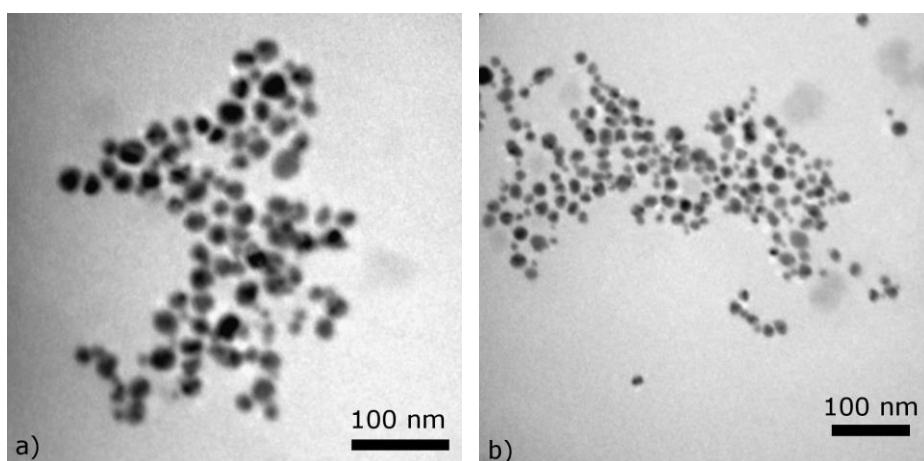
Podľa štúdií [9] je *R. officinalis* jedným z hlavných prírodných zdrojov chemických štruktúr, ktoré môžeme rozdeliť do dvoch kategórií: antioxidanty a éterické oleje. Mnohí autori analyzovali rôzne bioaktívne molekuly a funkčné skupiny týchto rastlinných extraktov, ktoré sú zodpovedné za syntézu a stabilizáciu nanočastíc striebra [10-13]. Zistili, že extrakt z *R. officinalis* obsahuje vysoké množstvo hydroxylových

skupín a fenolových zlúčenín, ktoré sú hlavnými redukčnými činidlami. Zložky esenciálnych olejov, prítomných v extrakte *R. officinalis* navyše prispievajú k lepšej stabilite nanočastíc Ag.

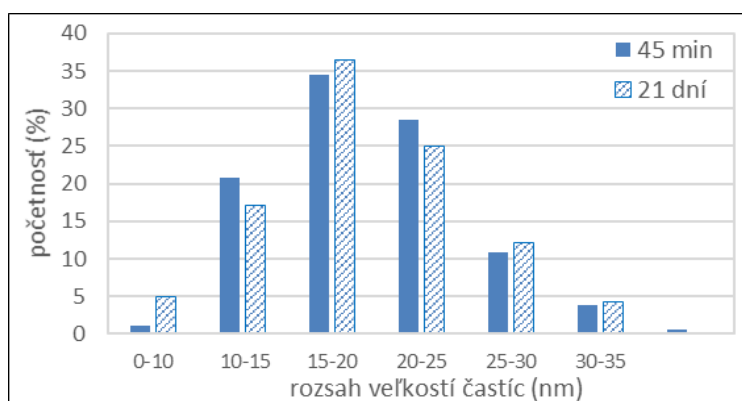


Obr. 2 Koloid s nanočasticami Ag, 45 min po pridaní extraktu *R. officinalis*

Tvorba jemných a stabilných nanočastíc sa potvrdila aj pozorovaním na TEM (obr. 3). Nanočastice majú takmer sférický tvar, sú uniformné a ich veľkosť sa s časom nemení (obr. 3a) a 3b)). Histogram získaný z TEM (obr. 4) ukazuje, že veľkosť nanočastíc striebra syntetizovaných pomocou extraktu *R. officinalis* ihneď po pridaní a tiež po 21 dňoch sa vôbec nezmenila. Nanočastice striebra mali sférický tvar s veľkosťou v rozsahu 15 – 20 nm (obr. 4.).



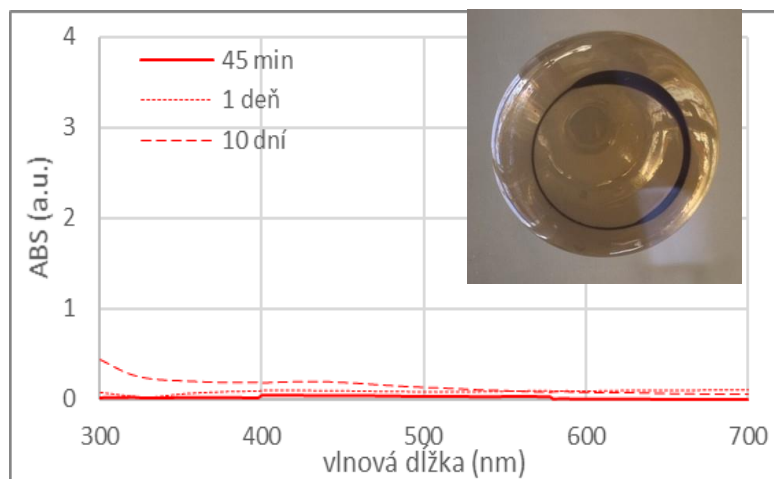
Obr. 3 TEM fotografie nanočastíc Ag syntetizovaných pomocou *R. officinalis* po 45 min a) a po 21 dňoch b)



Obr. 4 Histogram veľkostnej distribúcie nanočastíc striebra syntetizovaných pomocou extraktu *R. officinalis*

Nanočastice Ag syntetizované pomocou extraktu *V. vitis-idaea*

UV-vis merania roztokov AgNO_3 s extraktom *V. vitis-idaea* nevykázali absorpčný pík (obr. 5) ani po 10 dňoch experimentu. Po pridaní extraktu do roztoku AgNO_3 klesla hodnota pH na 3,52 a bola pozorovaná tvorba sedimentu a po 24 hodinách bolo možné vidieť výrazný sediment usadený na dne Erlenmeyerovej banky (obr. 5). Je možné povedať, že syntetizované nanočastice boli nestabilné a aglomerovali veľmi rýchlo.

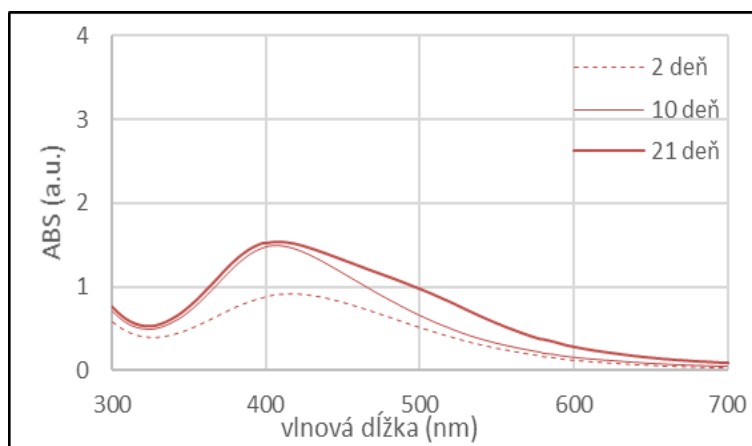


Obr. 5 UV- vis absorpčné spektrá namerané pre nanočastice Ag syntetizované pomocou extraktu *V. vitis-idaea* a usadenina vytvorená na 1 deň experimentu

Aj napriek rovnakej príprave extraktov sa v tomto prípade nanočastice Ag nevytvorili. Nízka hodnota pH môže byť jednou z príčin. Khodadadi a kol. podobnou metódou pripravovali nanočastice Ag pomocou extraktu z plodov brusnice a úspešne vytvorili nanočastice s veľkosťou 15-30 nm. Je všeobecne známe, že brusnice obsahujú veľké množstvo antioxidantov a iných funkčných skupín zodpovedných za redukciu a stabilizáciu nanočastíc Ag [13, 14]. Síce Khodadadi a kol. použili iný druh brusnice *V. macrocarpon* ale zloženie, stav plodov (čas zberu, čerstvosť ovocia) alebo lokalita rastu nemusí byť takým významným faktorom, ktorý by mohol ovplyvniť syntézu nanočastíc. Nízka hodnota pH roztoku (pred pridaním extraktu $\text{pH}=5,8$ a po pridaní extraktu do AgNO_3 bolo $\text{pH}=3,52$), by však mohla mať významný vplyv na syntézu Ag a taktiež môže viesť k rýchlejšej aglomerácii nanočastíc.

Nanočastice Ag syntetizované pomocou extraktu *P. kessleri*

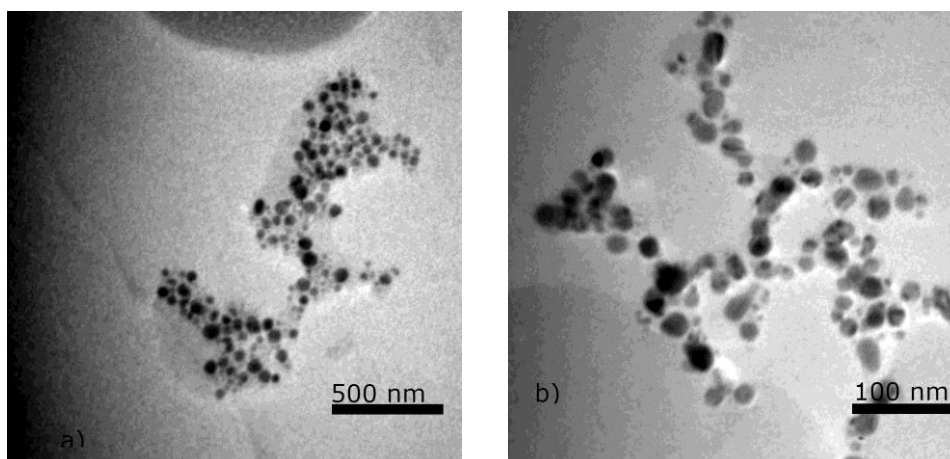
Z výsledkov UV-vis (obr. 6) je zrejme, že nanočastice Ag pripravene pomocou extraktu *P. kessleri* sa v porovnaní s výsledkami získanými pomocou extraktu *R. officinalis* vytvárajú pomalšie. Výraznejší pík sa vytvoril na druhý deň. Na 10. deň sa proces syntézy ustálil a až po 21. deň nedošlo k zmene výšky piku. Na druhej strane došlo k posunu piku k nižším hodnotám vlnových dĺžok, čo by mohlo naznačovať znižovanie stredného priemeru nanočastíc. Ale keďže na 21. deň dochádza aj k výraznej strate symetrie krivky (rameno krivky napravo od ABS maxima sa dvíha) tak môžeme očakávať buď nárast nanočastíc alebo ich aglomeráciu. V našom prípade ide o mierny nárast stredného priemeru nanočastíc z ~13 nm na ~18 nm, čo potvrdzujú snímky z TEM a aj analýza veľkostnej distribúcie nanočastíc.



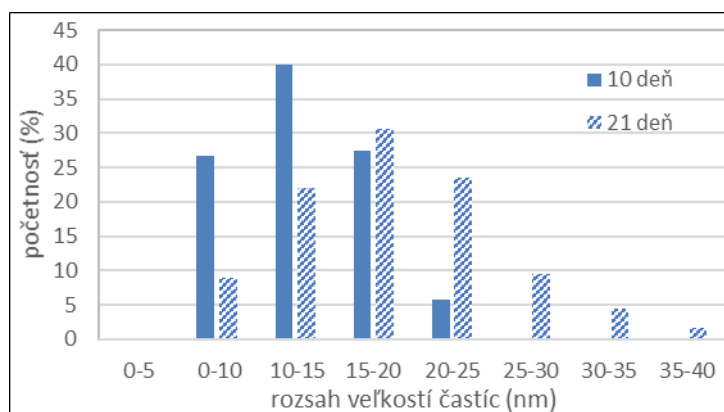
Obr. 6 UV- vis absorpčné spektrá namerané pre nanočastice Ag syntetizované pomocou extraktu *P. kessleri*

Na obr. 7 sú uvedené záznamy TEM nanočastíc Ag z 2. a 21. dňa experimentu. Nanočastice syntetizované pomocou *P. kessleri* majú sférický tvar. Ich veľkosť sa časom nepochybne zväčšuje, čo potvrdzuje histogram na obr. 8.

Pri porovnaní s rozmarínom je zrejme, že v chemickom zložení jednobunkovej riasy nie je také množstvo funkčných skupín, ktoré sú zodpovedné za redukciu a stabilizáciu nanočastíc ako v rozmaríne. Dôsledkom toho je oneskorený vznik nanočastíc a aj ich nižšia stabilita.



Obr. 7 TEM fotografie nanočastíc Ag syntetizovaných pomocou *P. kessleri* po 45 min a) a po 21 dňoch b)



Obr. 8 Histogram veľkostnej distribúcie nanočastíc striebra syntetizovaných pomocou extraktu *P. kessleri*

ZÁVER

Cieľom práce bolo porovnanie vplyvu troch rôznych typov extraktov rastlín (listy *R. officinalis*, plody brusnice *V. vitis-idaea* a živé bunky sladkovodnej riasy *P. kessleri*) na tvar, veľkosť, rýchlosť syntézy a stabilitu nanočastíc Ag.

Po pridaní extraktu z listov *R. officinalis* nanočastice Ag vznikli skoro okamžite. Nanočastice mali sférický tvar a viac ako 80% nanočastíc malo priemer do 25 nm. Ani po troch týždňoch trvania experimentu nedošlo k zmene veľkosti nanočastíc, čo potvrdili snímky TEM a analýza veľkostnej distribúcie. Čo potvrdzuje, že rozmarín má vynikajúce redukčné a stabilizačné účinky.

Po pridaní extraktu z plodov brusnic vznikajúce nanočastice Ag okamžite aglomerovali, čo potvrdil aj vzniknutý sediment. Extrakt spôsobil výrazný pokles pH roztoku, čo výrazne ovplyvnilo stabilitu vznikajúcich nanočastíc a zároveň spôsobilo ich aglomeráciu.

Nanočastice Ag syntetizované pomocou extraktu z *P. kessleri* mali takisto sférický tvar ale na rozdiel od extraktu z *R. officinalis* sa tvorili pomalšie. Vytvorené nanočastice boli menej stabilné, ich veľkosť sa s časom menila. Na začiatku experimentu ich stredná veľkosť bola približne 13 nm a po troch týždňoch stúpila na 18 nm.

Z týchto troch extraktov bol najúčinnjší extrakt z *R. officinalis*, nanočastice vytvoril najrýchlejšie a zároveň boli najstabilnejšie. Takisto aj extrakt z *P. kessleri* je vhodný na syntézu nanočastíc ale kvôli nízkej stabilite je potrebné experiment ukončiť skôr (na 10 deň), kedy sú vytvorené nanočastice v priemere do 20 nm a v úzkom intervale veľkosti. Keďže prípravu nanočastíc Ag z extraktu *V. vitis-idaea* výrazne ovplyvnila hodnota pH, tak po jej úprave na hodnotu pH okolo 6 by bolo možné tento extrakt úspešne použiť.

POĎAKOVANIE

Tento článok bol vytvorený za podpory Slovenskej grantovej agentúry (VEGA 1/0134/19)

LITERATÚRA

- [1] Parveen S. et al. Nanomed-Nanotechnol, 2012, Vol. 8 (2), p. 147–166
- [2] Guliants V. V. et al. Recent developments in catalysis using nanostructured materials. Appl. Catal A Gen, 2009, p. 1-17
- [3] Lead J. R. et al. Sci. Total Environ, 2008, p. 396-414
- [4] Jeong S. H. et al. The effect of filler particle size on the antibacterial properties of compounded polymer / silver fibers. Journal of Materials Science, 2005, Vol. 40, p. 5407-5411
- [5] Mittal A. K. et al. Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts. Biotechnol. Adv., 2013, p. 346-356
- [6] Schultz S. et al. Single target molecule detection with nonbleaching multicolor optical immunolabels. Proc. Natl. Acad. Sci. Unit. States Am., 2000, p. 996-1001
- [7] Eckhardt S. et al. Chem. Rev., 2013, Vol. 113, p. 4708-4754
- [8] Noruzi M. et al. Rapid green synthesis of gold nanoparticles using Rosa hybrida petal extract at room temperature. Spectrochim, Acta, 2011, p. 1461-1465
- [9] Wollinger A. et al. Antioxidant activity of hydro distillation water residues from Rosmarinus officinalis L. leaves determined by DPPH assays, Comptes Rendus Chimie, 2016, 19 (6), p. 754-765
- [10] Ghaedi M. et al. Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 31, p. 167-172
- [11] Dzimitrowicz A. et al. Arabian Journal of Chemistry, 2016, in press
- [12] Romo Vaquero M. et al. Inhibition of Gastric Lipase as a Mechanism for Body Weight and Plasma Lipids Reduction in Zucker Rats Fed a Rosemary Extract Rich in Carnosic Acid. PLOS ONE, 2012, 7 (6), e39773
- [13] Atarod M. et al. Euphorbia heterophylla leaf extract mediated green synthesis of Ag/TiO₂ nanocomposite and investigation of its excellent catalytic activity for reduction of variety of dyes in water. J. Colloid Interface, 2016, p. 272-279
- [14] Sajjadi M. Green synthesis of Ag/Fe₃O₄ nanocomposite using Euphorbia peplus L. leaf extract and evaluation of its catalytic activity. J. Colloid Interface, 2017, p. 1-13

ADSORPCIA ORGANICKÝCH HALOGENIDOV POMOCOU GRANULOVANÉHO AKTIVNÉHO UHLIA

HALYNA YANKOVYCH, MIROSLAVA VÁCLAVÍKOVÁ
Ústav geotechniky SAV, Košice

ABSTRAKT

Komerčne dostupné granulované aktívne uhlie (GAU, ITES Vranov, s.r.o.) bolo skúmané na sorpciu 4-chlórfenolu, 4-brómfenolu a 4-jódofenolu, ktoré sa používajú ako štandardné látky pri determinácii AOX (z angl. adsorbable organic halogens). Obsah halogénfenolov pred a po adsorpcii bol stanovený UV-Vis spektroskopiou. Podmienky adsorpčných experimentov boli nasledovné: pH 5-10, doba kontaktu 210 min, množstvo adsorbenta 2 g/l. Za uvedených podmienok bolo účinkom adsorpcie na 1 g GAU odstránených 164,71 mg 4-chlórfenolu pri počiatočnej koncentrácii 411,30 mg/l, 98,18 mg 4-brómfenolu pri počiatočnej koncentrácii 372,10 mg/l a 33,47 mg 4-jódofenolu pri koncentrácii 179,20 mg/l. Matematické spracovanie adsorpčných údajov ukázalo, že ide o kinetiku pseudo-druhého poriadku s korelačnými koeficientmi R2 blízky k 1.

ÚVOD

Adsorbovateľné organické halogenidy (AOX) sú súčtom organických halogénových zlúčenín (chlórovaných, brómovaných a jódovaných organických látok) v rôznych prostrediach - vodách, pôdach, kaloch, sedimentoch a priemyselných odpadových vodách, ktoré môžu byť adsorbované na aktívnom uhli [1]. Väčšina z nich je pri vysokých koncentráciách toxická, mutagénna a karcinogénna, má dlhý polčas rozkladu a vysokú lipofilitu a môže sa hromadiť v potravinových reťazcoch. AOX možno nájsť v rôznych prostrediach, ale najmä v priemyselných odpadových vodách, napríklad z papierenského priemyslu, farmaceutického, farbiarskeho a chemického priemyslu, priesakových vôd, agrochemikálií (insekticídy a herbicídy), oceliarskeho priemyslu a výroby biopalív atď [2]. Preto existujú limity pre prítomnosť AOX v odpadoch celulózového a papierenského priemyslu: Čína – 0,72 kg/tp, Kanada – 0,25 kg/tp, USA – 0,27 kg/tp, Európska únia – 0,25 kg/tp [3]. V Európskej únii sa používa niekoľko noriem pre stanovenie AOX – napr. ISO 9562:2004 a US EPA Metóda 1650 s následnou mikroculometrickou detekciou anorganického chloridu [4, 5]. Environmentálne vzorky je potrebné stabilizovať kyselinou dusičnou a uskladniť pri pH < 2. Sulfid sodný sa používa pre elimináciu oxidácie vzoriek. Na adsorpciu AOX sa používajú rôzne typy aktívneho uhlia.

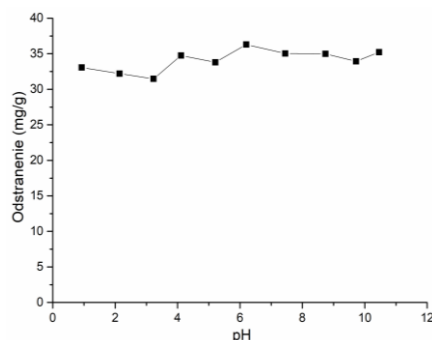
MATERIÁLY A METÓDY

Adsorbentom AOX bolo granulované aktívne uhlie (ITES Vranov, s.r.o., Slovakia) so špecifickým povrchom 1000 m²/g. Východiskové roztoky 4-chlórfenolu (4-CF), 4-brómfenolu (4-BF) a 4-jódofenolu (4-JF) (Sigma Aldrich, Čína) boli pripravené nasledujúcim spôsobom: roztok 4-CF s koncentraciou 1360 mg/l bol pripravený rozpustením 0,6784 g 4-CF v 500 ml destilovanej vody; roztok 4-BF s koncentraciou 1233,2 mg/l – rozpustením 0,6166 g 4-BF v 5 ml etanolu s nasledujúcim doplnením objemu do 500 ml destilovanou vodou; roztok 4-JF - rozpustením 0,2985 g 4-JF v 10 ml etanolu s nasledujúcim doplnením objemu do 500 ml destilovanou vodou. Roztoky nižšej koncentrácie boli pripravené v deň experimentu rozriedením počiatočného roztoku. pH bolo upravené zmiešaním rôznych objemov 0,1 M HNO₃, 0,1 M Na₂B₄O₇·10H₂O a 0,1 M Na₃C₆H₅O₇. Obsah halogénfenolov bol stanovený pomocou spektrofotometra Spectronic Helios Gamma, Thermo Electron Corp., pri vlnovej dĺžke λ=280 nm a dĺžkou absorpčnej vrstvy l=1 cm.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

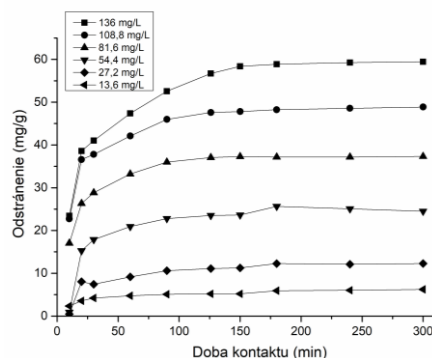
Vstupný adsorpčný test

Vplyv pH: Za účelom stanovenia vhodného pH pre adsorpciu 4-CF z modelového roztoku bol uskutočnený vstupný adsorpčný test. Test bol realizovaný v rozsahu pH 1-11 pri izbovej teplote. Počiatočná koncentrácia 4-CF bola 81,6 mg/l, doba kontaktu bola 210 min a koncentrácia adsorbenta bola 2 g/l. Doba kontaktu a koncentrácia adsorbenta boli vybrané na základe študovanej literatúry [6]. Z obrázku 1 je evidentné, že množstvo naadsorbovaného 4-CF sa v intervale pH 5-10 nemení, preto pre ďalší experiment bolo zvolené pH blízko neutrálneho.



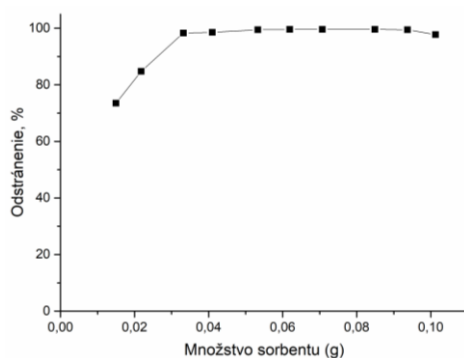
Obr. 1 Vplyv pH na adsorpciu 4-CF

Vplyv doby kontaktu: Účelom tohto experimentu bolo stanoviť optimálny čas adsorpcie. Bol uskutočnený adsorpčný test pri konštantnom pH 6,2 z modelových roztokov s počiatočnou koncentráciou 4-CF v rozsahu 13,6-136,0 mg/l a koncentracii adsorbenta 2 g/l. Adsorpčný čas bol v intervale 0 až 300 min. Z grafického záznamu na obrázku 2 vyplýva, že adsorpčná rovnováha bola dosiahnutá po 210 min.



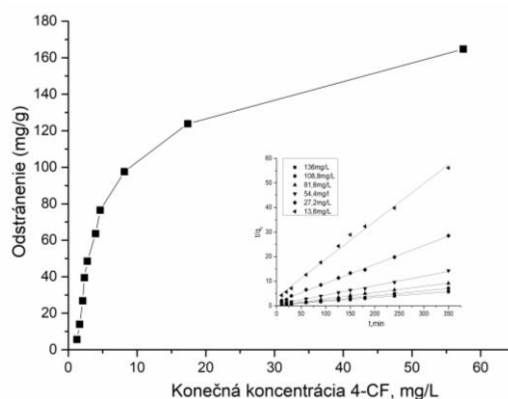
Obr. 2 Vplyv doby kontaktu na adsorpciu 4-CF

Vplyv množstva adsorbenta: Za účelom stanovenia vhodného množstva adsorbenta pre adsorpciu 4-CF z modelového roztoku s počiatočnou koncentráciou 81,6 mg/l, bol uskutočnený experiment pri konštantnom pH 6,2 s rôznou koncentráciou adsorbenta v rozsahu 0,4-4 g/l (t.j. 10-100 mg adsorbenta na 25 ml roztoku). Z výsledkov prezentovaných na obrázku 3 je evidentné, že so zvyšujúcim sa množstvom adsorbenta sa zvyšuje účinok adsorpcie 4-CF. Odstránenie sa nemení pri dávke viac ako 2 g/l.



Obr. 3 Vplyv množstva adsorbenta na adsorpciu 4-CF

Následne bola zostrojená adsorpčná izoterma. Počiatočná koncentrácia 4-CF v skúmaných roztokoch bola 13,6-408,0 mg/l, pH 6,2, doba kontaktu 210 min a množstvo adsorbenta 2 g/l. Experiment bol uskutočnený pri izbovej teplote. Ak vyplýva z obrázku 4, so zvýšením počiatočnej koncentrácie stúpa aj adsorpčná kapacita. Adsorpčný test z modelových roztokov 4-CF v rozsahu koncentrácií 13,6-136,0 mg/l 4-CF. Avšak počas experimentu sa zistilo, že izoterma nedosahuje svoje maximum v tomto intervale, preto koncentrácia 4-CF bola zvýšená na 408,0 mg/l. Následne, najvyššia sorpčná kapacita dosiahla hodnotu 164,71 mg/g GAU pri počiatočnej koncentrácii 408,00 mg/l 4-CF.



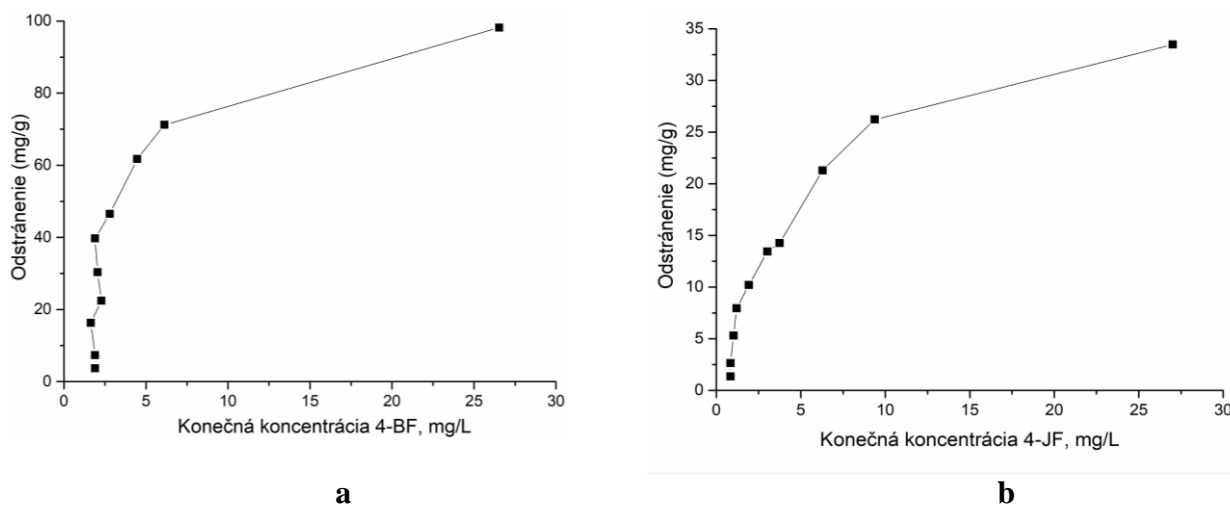
Obr. 4 Izoterma adsorpcii 4-CF na GAU

Pre výpočet rýchlostnej konštanty adsorpcie boli aplikované modely pseudo-prvého a pseudo-druhého poriadku. Výsledky preukázali, že model pseudo-prvého poriadku nie je vhodne zvoleným modelom, čo je evidentné z hodnoty vypočítaných korelačných koeficientov ($R^2 < 0,95$). Preto bol použitý model reakcie pseudo-druhého poriadku. Hodnoty k a q_e boli vypočítané z interceptu a sklonu grafov t/q verzus t . Korelačné koeficienty pre kinetický model druhého poriadku sú väčšie ako 0,99, z čoho je zrejmé, že adsorpčný systém patrí do kinetického modelu druhého rádu (Tabuľka 1) [6].

Tab. 1 Porovnanie spracovania obdržanej izotermy adsorpcii 4-CF rôznymi modelmi

Počiatočná koncentrácia 4-CF	q_e , mg/g	k	R^2
Pseudo-prvý poriadok			
13,6 mg/l	6,519	0,012	0,917
27,2 mg/l	13,004	0,023	0,604
54,4 mg/l	25,974	0,013	0,785
81,6 mg/l	39,216	0,011	0,756
108,8 mg/l	51,020	0,018	0,944
136,0 mg/l	64,103	0,016	0,952
Pseudo-druhý poriadok			
13,6 mg/l	6,519	0,069	0,995
27,2 mg/l	13,004	0,040	0,998
54,4 mg/l	25,974	0,028	0,998
81,6 mg/l	39,216	0,023	0,999
108,8 mg/l	51,020	0,021	0,996
136,0 mg/l	64,103	0,015	0,998

Je známe, že veľkosti pKa 4-CF, 4-BF a 4-JF sú blízke – 9,37, 9,17 a 9,20 v uvedenom poradí. Preto je možné aplikovať tieto podmienky adsorpcii 4-CF na GAU k eliminácii 4-BF a 4-JF s modelových roztokov. Boli zostrojené adsorpčné izotermy týchto látok (Obr. 5a a 5b) pri nasledovných podmienkach: počiatočná koncentrácia 4-BF 12,3-370,0 mg/l, počiatočná koncentrácia 4-JF 5,7-179,2 mg/l, pH 6,2, doba kontaktu 210 min, množstvo adsorbenta 2 g/l.



Obr. 5 Adsorpčné izotermy 4-BF a 4-JF na GAU

Ako vyplýva z obrázku, najvyššia sorpčná kapacita pre 4-BF má hodnotu 98,18 mg/g GAU pri počiatočnej koncentrácii 370,00 mg/l 4-BF, a pre 4-JF – 33,47 mg/g pri koncentrácii 179,00 mg/l. Tieto výsledky by mohli súvisieť s nižšou rozpustnosťou 4-BF a 4-JF vo vode v porovnaní s 4-CF. Pri príprave roztokov 4-BF a 4-JF bol použitý aj etanol, ktorý je povrchovo aktívnou látkou, ktorá tiež ovplyvňuje adsorpciu. Ďalším dôvodom môže byť to, že 4-CF je silnejšou kyselinou v dôsledku väčšej elektronegativity atómu chlóru v porovnaní s atómom brómu alebo jódu, čo vedie k silnejšej interakcii medzi adsorbátom a adsorbentom.

ZÁVER

Granulované aktívne uhlie (GAU, ITES Vranov, s.r.o.) bolo aplikované pri čistení modelových vodných roztokov 4-chlórfenolu, 4-brómfenolu a 4-jódofenolu, ktoré sa používajú ako štandardné zlúčeniny pri determinácii AOX. Na základe uskutočnených experimentov sa stanovili optimálne podmienky adsorpcie: pH 5-10, doba kontaktu 210 min a množstvo adsorbenta 2 g/l. Adsorpčná kapacita GAU pri vyššie uvedených podmienkach je 164,71 mg/g 4-chlórfenolu, 98,18 mg/g 4-brómfenolu a 33,47 mg/g 4-jódofenolu. Pre matematické vyhodnotenie experimentálnych dát bol použitý kinetický model pseudo-druhého poriadku.

POĎAKOVANIE

Výskum bol podporený projektom VEGA 2/0156/19 Vedeckej grantovej agentúry MŠVVaŠ SR, ako aj projektom Marie Curie H2020-MSCA-RISE-2016-NANOMED č. 734641.

LITERATÚRA

- [1] G. Muller. Sense or no-sense of the sum parameter for water soluble "adsorbable organic halogens" (AOX) and "absorbed organic halogens" (AOX-S18) for the assessment of organohalogenes in sludges and sediments. *Chemosphere*, 2003, 52, p. 371-379
- [2] Noma Y. et al. Adsorbable organic halides (AOX), AOX formation potential, and PCDDs/DFs in landfill leachate and their removal in water treatment processes. *J Mater Cycles Waste Manag.*, 2001, Vol. 3, No.2, p.126-134
- [3] Qin C. et al. Adsorptive removal of adsorbable organic halogens by activated carbon, *Royal Society Open Science*, 2018, 5, p. 181507

- [4] B. ISO, 9562, 2004, Water quality—Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX)(ISO 9562: 2004). German version EN ISO, 9562
- [5] Telliard W.A. Method 1650 Adsorbable Organic Halides by Adsorption and Coulometric Titration, EPA Revision C, 1997
- [6] Radhika M. and Palanivelu K. Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent--Kinetics and isotherm analysis. J. Hazard Mater, 2006, 138, 116-124

