

TERMELJÜNK EGYÜTT A TERMÉSZETTEL

– AZ AGRÁRERDÉSZET MINT ÚJ KITÖRÉSI LEHETŐSÉG

Kővári Attila–Kiss Endre–Németh István Péter (Szerk.)

III. KÖTET

KOROKNAI LÁSZLÓ

A hibák felismerése megmunkált furatok palástján
kamera és tükör segítségével

ALKENAAN MOHAMAD–MIRKOWSKI RADOSŁAW–KISS ENDRE
Investigation of the possibility to recover scandium from
red mud using EAF technology

AMANUEL MIKKONEN–ELIAS ATTALAH–KISS ENDRE
Gas separator

KOROKNAI LÁSZLÓ
Ózonkoncentráció-mérés

KOVÁCS-BOKOR ÉVA–DOMOKOS ENDRE–KISS ENDRE
Növényi kísérletek ipari iszapokkal

ENDRE KISS–ÉVA KOVÁCS-BOKOR

The ozone productivity as a function of feed gas
humidity

KOVÁCS IMRE
Önszerveződés HOPG-felületen létrehozott
molekuláris rétegekben

KOVÁCS IMRE
Vékony - C, N, CNx és CSix felületi rétegek létrehozása
és jellemzése elektronspektroszkópiai és mikroszkópiai
módszerekkel

KŐVÁRI ATTILA
Nehézfémek hatása a szervezetre



Dunakanyar
KÖNYVEK 18.

D·U·E PRESS

A könyv megjelenését az EFOP-3.6.2-
16-2017-00018 „Termeljünk együtt a
természettel – az agrárerdészet mint
új kitörési lehetőség” című projektje
támogatta.

SZÉCHENYI 2020



MAGYARORSZÁG
KORMÁNYA

Európai Unió
Európai Szociális
Alap



BEFEKTETÉS A JÖVŐBE

Kővári Attila–Kiss Endre–Németh István Péter (Szerk.)

TERMELJÜNK

EGYÜTT A TERMÉSZETTEL

– AZ AGRÁRERDÉSZET MINT ÚJ KITÖRÉSI LEHETŐSÉG

III. KÖTET

© Kővári Attila–Kiss Endre–Németh István Péter editors 2020

© Alkenaan Mohamad, Amanuel Mekonnen, Domokos Endre, Elias Attalah,
Kiss Endre, Koroknai László, Kovács-Bokor Éva, Kovács Imre,
Kővári Attila, Mirkowski Radosław, 2020

Lektorálta: Dr. Kiss Endre, Dr. Kővári Attila, Kovács-Bokor Éva

A könyv megjelenését az EFOP-3.6.2-16-2017-00018 „Termeljünk együtt a természettel
– az agrárerdészet, mint új kitörési lehetőség” című projekt támogatta.

D=U=E PRESS
DUNAÚJVÁROSI EGYETEM
www.uniduna.hu

Kiadóvezető Németh István

Felelős kiadó Dr. habil András István
Felelős szerkesztő Nemeskéry Artúr

Tördelés Duma Attila
Készült a HTSART nyomdában
Felelős vezető Halász Iván

ISBN 978-615-6142-06-1ő
ISBN 978-615-6142-09-2

TERMELJÜNK EGYÜTT A TERMÉSZETTEL

– AZ AGRÁRERDÉSZET MINT ÚJ KITÖRÉSI LEHETŐSÉG

Kővári Attila – Kiss Endre – Németh István Péter (Szerk.)

III. KÖTET

KOROKNAI LÁSZLÓ

A hibák felmérése megmunkált furatok palástján
kamera és tükör segítségével

ALKENAAN MOHAMAD – MIRKOWSKI RADOSŁAW – KISS ENDRE

Investigation of the possibility to recover scandium from
red mud using EAF technology

AMANUEL MIRONNEN – ELIÁS ATTALAH – KISS ENDRE

Gas separator

KOROKNAI LÁSZLÓ

Ózon koncentráció mérés

KOVÁCS-BOKOR ÉVA – DOMOKOS ENDRE – KISS ENDRE

Növényi kísérletek ipari iszapokkal

ENDRE KISS – ÉVA KOVÁCS-BOKOR

The ozone productivity as a function of feed gas
humidity

KOVÁCS IMRE

Önszerveződés HOPG-felületen létrehozott
molekuláris rétegekben

KOVÁCS IMRE

Vékony - C, N, CNx és CSix felületi rétegek létrehozása
és jellemzése elektron-spektroszkópiai és mikroszkópiai
módszerekkel

KÓVÁRI ATTILA

Nehézfémek hatása a szervezetre



Duria Kovács
KÖNYVEK 18

DUE PRESS

A könyv megjelenését az EFOP-3.6.2-
16-2017-00018 „Termeljünk együtt a
természettel – az agrárerdészeti mint
új kitörési lehetőség” című projektje
támogatta

SZÉCHENYI 2020



MAGYARORSZÁG
KORMÁNYA

Európai Unió
Európai Szociális
Alap



BEFÉKTETÉS A JÖVŐBE

Tartalom

Auditori salutem!	7
<u>KOROKNAI LÁSZLÓ</u> A hibák felismerése megmunkált furatok palástján kamera és tükör segítségével 3. rész Optikai hibafelismerés vizsgálatának menete, eredménye	9
<u>ALKENAAN MOHAMAD-MIRKOWSKI RADOSŁAW-KISS ENDRE</u> Investigation of the possibility to recover scandium from red mud using EAF technology <i>Part 4</i> Reprocessing scandium	15
<u>ALKENAAN MOHAMAD-MIRKOWSKI RADOSŁAW-KISS ENDRE</u> Investigation of the possibility to recover scandium from red mud using EAF technology <i>Part 5</i> Results and discussion	23
<u>AMANUEL MEKONNEN-ELIAS ATTALAH-KISS ENDRE</u> Gas separator <i>Part 5</i> Production of Hydrogen and Sulfur from Hydrogen Sulfide	31
<u>AMANUEL MEKONNEN-ELIAS ATTALAH-KISS ENDRE</u> Gas separator <i>Part 6</i> Results and discussion	43
<u>KOROKNAI LÁSZLÓ</u> Ózonkoncentráció-mérés 4. rész – Ózonkoncentráció-mérés	49
<u>KOROKNAI LÁSZLÓ</u> Ózonkoncentráció-mérés 5. rész – A mérés menete, vizsgálati eredmények	55
<u>KOVÁCS-BOKOR ÉVA-DOMOKOS ENDRE-KISS ENDRE</u> Növényi kísérletek ipari iszapokkal	59

ENDRE KISS-ÉVA KOVÁCS-BOKOR

The ozone productivity as a function of feed gas humidity

71

KOVÁCS IMRE

Önszerveződés HOPG-felületen létrehozott molekuláris rétegekben 1. rész

79

KOVÁCS IMRE

Önszerveződés HOPG-felületen létrehozott molekuláris rétegekben 2. rész

87

KOVÁCS IMRE

Vékony - C, N, CNx és CSix felületi rétegek létrehozása és jellemzése
elektronspektroszkópiai és mikroszkópiai módszerekkel

93

KÖVÁRI ATTILA

Nehézfémek hatása a szervezetre

105

Auditori salitem!

Jelen kiadvány az EFOP-3.6.2-16-2017-00018 „TERMELJÜNK EGYÜTT A TERMÉSZETTEL – AZ AGRÁRERDÉSZET MINT ÚJ KITÖRÉSI LEHETŐSÉG” projekt egyes eredményeit foglalja össze. A projekt célja az agrárerdészeti rendszerek hazai adaptációjának segítése. A projekt további célkitűzése a partnerek közötti hálózat építése, a kapacitásokat összeszervezve kutatói csapatok által a nemzetközi kutatói vérkeringésbe történő bekapcsolódás. A Dunaújvárosi Egyetem Műszaki Intézete, azon belül a Természettudományi és Környezetvédelmi Tanszék a műszaki és környezettudomány területén végez kutatási tevékenységet. A projekt témája lehetőséget biztosít az egyes intézményekben meglévő kutatási potenciálok szinergiájára.

A kutatási tevékenység során olyan komplex ismeretek birtokába jutunk, amelyek hozzájárulnak a fenntartható mezőgazdálkodás megalapozásához, a jövő nemzedékek számára is elfogadható agrártermelési formák kialakításához, a fogalmak tisztázáshoz. A hasonló tématerületen végzett kutatási tevékenységek viszont egymást kiegészítve hozzájárulnak egy komplex terület teljes, átfogó elemzéséhez. A kialakuló kutatói szervezet mind méretében, mind a kutatói tevékenység nagyságában eléri azt a kritikus tömeget, amely lehetővé teszi a nemzetközi kutatói hálózatba történő bekapcsolódást. A projekt által kijelölt probléma vizsgálata és ezáltal a célkitűzései hazánkban teljesen újszerűek és hiánypótlónak tekinthetők.

A Dunaújvárosi Egyetem Műszaki Intézetének Természettudományi és Környezetvédelmi Tanszéke több kutatási téma tekintetében is részt vesz a projektben, melynek egyes eredményei megjelennek a projekttel összefüggő tanulmányok között is.

Vivat Academia!

(A Szerkesztők)

A hibák felismerése megmunkált furatok palástján kamera és tükör segítségével

3. rész Az optikai hibafelismerés vizsgálatának menete, eredménye

Összefoglalás: Az autóiparban nagy szerepet kapott az alumíniumöntvények használata. A jelenleg gyártott és formázott öntvények csaknem 90%-át az alumínium teszi ki, melyek elterjedése a jó fizikai és öntési tulajdonságok megfelelő kombinációjának köszönhető.

Az öntvények minőségének egyik legfontosabb jellemzője az öntvény porózussága. A porozitás-vizsgálat során a legnagyobb kihívást a megmunkált furatok vizsgálata jelenti. Erre az esetre egy olyan berendezés megtervezése a cél, amely által tükrök és kamera segítségével különböző átmérőjű furatok palástját lehet megvizsgálni és kiszűrni a hibás darabokat, így csökkentve a szubjektív döntéshozatalokat.

Kulcsszavak: Furatpalást-vizsgálat; line scan camera; tükörrendszer.

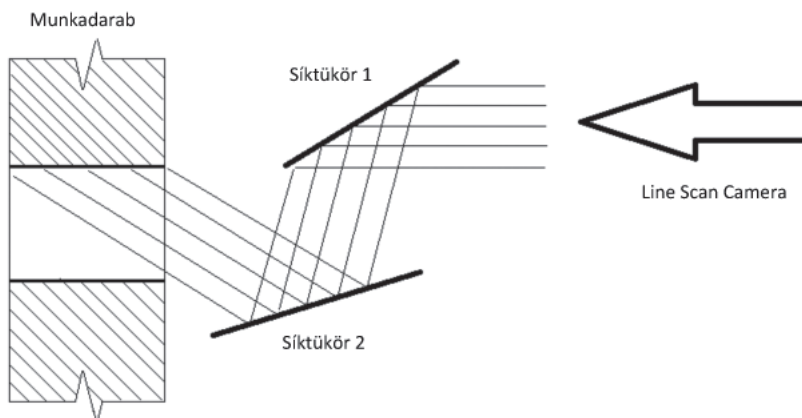
** Dunaiújvárosi Egyetem, Műszaki
Intézet, Természettudományi és
Környezetvédelmi Tanszék
E-mail: koroknail@uniduna.hu*

Vizsgálat

A TÜKÖRRENDSZER ELMÉLETI FELÉPÍTÉSE

Egy megmunkált furat vizsgálata mindig nehezebb, mint egy sík felületé. Ezt a problémát úgy szeretném kiküszöbölni, hogy a dolgozó helyett kamera segítségével történne a vizsgálat. Ez önmagában nem elég a furat megvizsgálásához, emiatt egy tükörrendszer kiépítése szükséges.

15. ábra. A tükörrendszer felépítésének vázlata



A 12. ábrán is látható, hogy a rendszerhez 2 db síktükört használtam, s ezek segítségével a kamerát pontosan a furat palástjához irányítottam. Erre azért volt szükség, mert a tükrök nélkül csak a furat körvonalát láttam volna. A tükrök és a kamera mit sem ér, ha nincs megfelelő megvilágítás. A megvilágítás tökéletes beállítása kulcsfontosságú, mivel anélkül nem észlelnénk a hibákat.

A világítás beállítása sokkal komplikáltabb, mint azt képzeltem, hisz megmunkált furatról van szó. A tökéletes beállítás hiányában csakis erős fényt fogunk látni, mert a felületről visszaverődik. Amennyiben sikeres a beállítás, úgy nemcsak a nagyobb hibákat fogjuk látni, hanem a legapróbbakat is.

A megvilágítás tökéletes helye a Síktükör 2 alatt lenne, mert ha a Síktükör 1 alá helyezném, akkor nem lehetne megfelelőképpen odairányítani a fényt ahova szeretnénk. Valamint, ha nem a tükrök felőli oldalra helyezném a világítást, hanem a munkadarab ellenkező oldalára, akkor az lenne a probléma – amint a fentiekben is említettem –, hogy a furat palástját nem látnánk, csak a visszaverődött fényt.

A VIZSGÁLAT MENETE

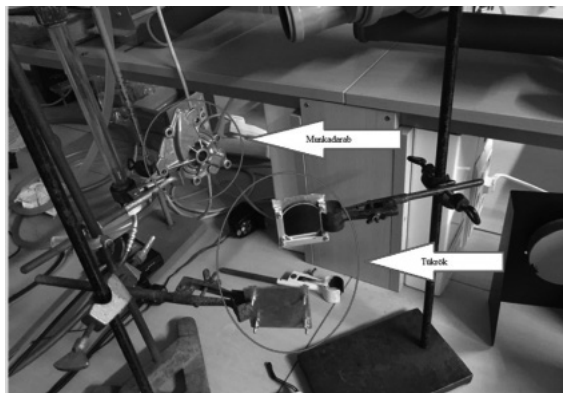
A vizsgálat során egy Line Scan Camera segítségével ellenőrizzük a palástot úgy, hogy a munkadarabot közben 360 fokkal megforgatnánk a furat középpontja körül. Erre azért lenne szükség, mert a Line Scan Camera egy vonalban készít fényképet ms sebességgel. Ezáltal a furat palástját kiterítve fogjuk megkapni. A kapott palástképen meghatározzuk a hiba méretét, és a beprogramozott algoritmus segítségével definiáljuk, hogy az alkatrész OK vagy NOK. Az OK azt jelenti, hogy megfelelt, a NOK pedig, hogy nem megfelelt. Amennyiben nem megfelelt jelzést kapunk, el kell döntenünk, hogy anyagselejt (AS) vagy munkaselejt (MS), továbbá meg kell határoznunk a hiba keletkezés okát.

TESZTELÉS

A tesztelés során 2 különböző átmérőjű tükröt ($\varnothing 120$ mm és $\varnothing 50$ mm), egy mobiltelefont és egy elem-lámpát használtam, melyek segítségével megállapítottam, hogy mekkora tükrökre lenne szükség, mekkora átmérőjű furatot és mekkora mélységig tudunk látni egy furatot.

A 13. ábrán látható, hogy egy olajszivattyú fedél tengelyfuratát vizsgáltam, ami $\varnothing 15$ mm és 21 mm mély.

16. ábra. Tesztelésre összeállított rendszer



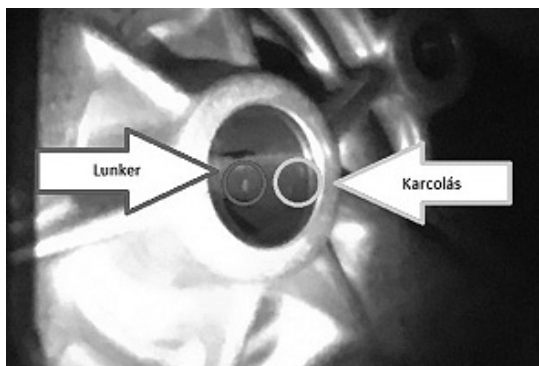
VÉGEREDMÉNY

A teszteredményekből azt állapítottam meg, hogy a vizsgálat sikeressége függ a kamera beesési szögétől és attól is, hogy mekkora átmérőjű és mélységű furatot szeretnénk megvizsgálni. Minél nagyobb az átmérő és minél kisebb a mélység, annál könnyebb lesz megvizsgálni. A sikeres vizsgálat attól is függ továbbá, hogy a tükör mennyire tiszta, sőt, még a megvilágítás elhelyezésétől is.

17. ábra. $\varnothing 120$ mm tükör segítségével történő vizsgálat



18. ábra. $\varnothing 50$ mm tükör segítségével történő vizsgálat



A 14. ábrán látható, hogy a nagy átmérő miatt nem lehet közelebb vinni a tükröket úgy, hogy jobban lehessen látni a hibákat és emiatt a furat mellett számunkra felesleges terület is látható.

A nagyobb tükörrel ellenben a 18. ábrán megfigyelhetjük, hogy kevesebb a felesleges terület és még a hibák is sokkal jobban látszódnak, így láthatunk lunkert és karcnyomokat.

A tükröket érdemes úgy kiválasztani, hogy már tudjuk a kamera lencse méretét, mert ha nagy a kamera lencse mérete és kisebb tükröket választunk, akkor nem fogjuk látni a teljes vizsgálandó felületet. Viszont túl nagy tükröket sem szabad használni, mert ahogy a 17. ábrán láthattuk, nem kapunk megfelelő képet.

Összefoglalás

A furatok vizsgálatára használt tükörrendszer megfelelő módszernek bizonyul. Ennek a rendszernek a továbbfejlesztése folyamatban van, ami által pontosabb és megbízhatóbb eredményeket fogunk kapni és bármilyen alkatrészt furatát képesek leszünk megvizsgálni, valamint vizsgálatunkat síkfelülettel is ki tudjuk egészíteni.

A végső cél egy olyan berendezés megtervezése és megvalósítása, ami képes a dolgozók általi szubjektív döntést egy objektív döntéssel helyettesíteni, elkerülve ezzel az utóelemzés szükségességét.

Köszönetnyilvánítás

A kutatást az EFOP-3.6.2-16-2017-00018 „Termeljünk együtt a természettel – az agrárerdészet mint új kitörési lehetőség” című projekt támogatta.

Investigation of the possibility to recover scandium from red mud using EAF technology Part 4

Reprocessing scandium

Abstract: In this work, we studied and applied methods and techniques to extract scandium from red mud which considered as a toxic waste from extracting aluminum, using the electric arc furnace (EAF) technology to melt dried samples of red mud. Moving next to acid leaching using HCL, HNO₃, H₂SO₄ in different concentrations and normality with different temperatures to extract scandium. Electric electrodes and filtration processes were applied after distilled water wash. Finding the results using both electric microscope and ICP technology to analyze the extracting elements.

Keywords: Electric arc furnace; red mud; scandium.

* *Dunaújvárosi Egyetem, Műszaki Intézet, Természettudományi és Környezetvédelmi Tanszék*
E-mail: alkennaanm@uniduna.hu

** *Dunaújvárosi Egyetem*
E-mail: mirkowski@uniduna.hu

*** *Dunaújvárosi Egyetem, Műszaki Intézet, Természettudományi és Környezetvédelmi Tanszék*
E-mail: kisse@uniduna.hu

Our experiment

MATERIAL AND METHODS

During this experiment *Fig. 3* several samples of red mud were used from different resources. Due to the different in element concentration in every sample. The goal was to use the sample with higher scandium percentage.

- An oven to dry the red mud samples.
- An EAF (*electric arc furnace*) with graphite electrodes.
- An electric arc furnace (EAF) is a furnace that heats charged material by means of an electric arc.

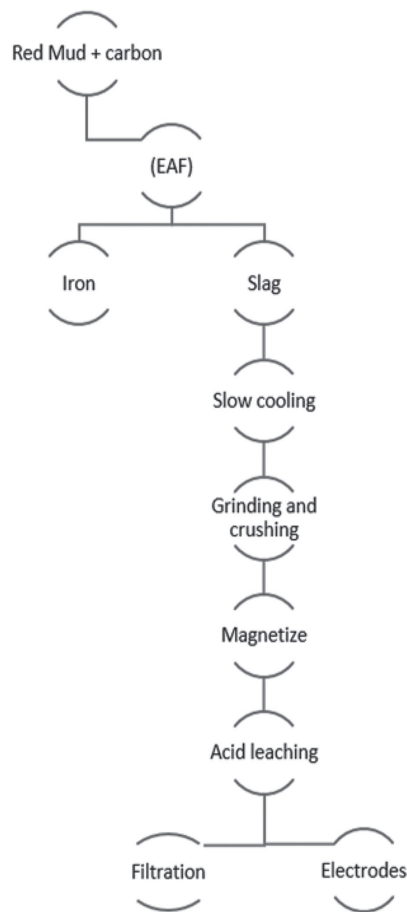
Industrial arc furnaces range in size from small units of approximately one-ton capacity (used in foundries for producing cast iron products) up to about 400-ton units used for secondary steelmaking. Arc furnaces used in research laboratories and by dentists may have a capacity of only a few dozen grams. Industrial electric arc furnace temperatures can be up to 1,800 °C, while laboratory units can exceed 3,000 °C.

Different acids with different concentrations for acid leaching (*HCL* (20%), *HNO3*(65%), *H₂SO₄* (96%, 37%)).

- acid leach. Metallurgical process for dissolution of metals by means of acid solution. Examples include extraction of copper from oxide- or sulfide-bearing ore and dissolution of uranium from sandstone ores. Acid leaching can occur on heap-leach pads or in situ.

- 3µm filter.

Figure 3. the experiment steps.



Four different sample from different resources were dried using oven. Some of them were taken to be examine via electro-microscope to find the sample with the higher percentage of scandium *Table 1*. Then mix approximately 30% of the sample weight with carbon for a better melting.

Table 1. Red mud samples analysis

	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
SiO ₂ %	4.64	2.12	4.14	4.28
Na ₂ O %	2.99	–	3.09	2.69
CaO %	10.46	11.76	11.74	7.26
TiO ₂ %	2.30	1.66	1.89	2.81
Al ₂ O ₃ %	11.86	14.71	13.85	9.86
MnO ₂ %	0.44	0.39	0.42	0.41
ZnO %	0.040	0.028	0.033	0.040
MgO %	1.51	1.68	1.61	1.01
V ₂ O ₅ %	0.178	0.155	0.157	0.209
Fe ₂ O ₃ %	49.19	42.54	45.89	59.95
Sc ppm	80.6	64.7	71.2	90.8

The sample then moved to the EAF were melted using carbon electrodes. During the melting process two outputs were occur. Some iron drops and slag, in which it contains REE's (rare earth elements). Cooling the output in a room temperature to be prepared for grinding and crushing. Starting with crushing and then magnetizing the sample to attract and remove iron part and iron powder. Grinding the sample to achieve a powder form and repeat the magnetizing process. This step will be repeated to reach a powder free from iron parts and iron powder. A few samples of the powder outputs were taken to be examine using ICP technology *Table 2* and electro-microscope *Fig. 4a/b*. By obtaining the result were found that the concentration of scandium has been increased specially in the 4th sample. Due to application of EAF technology for melting the red mud.

Table 2. Slag analysis

	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
SiO ₂ %	4.64	2.12	4.14	4.28
Na ₂ O %	2.99	–	3.09	2.69
CaO %	10.46	11.76	11.74	7.26
TiO ₂ %	2.30	1.66	1.89	2.81
Al ₂ O ₃ %	11.86	14.71	13.85	9.86
MnO ₂ %	0.44	0.39	0.42	0.41
ZnO %	0.040	0.028	0.033	0.040
MgO %	1.51	1.68	1.61	1.01
V ₂ O ₅ %	0.178	0.155	0.157	0.209
Fe ₂ O ₃ %	49.19	42.54	45.89	59.95
Sc ppm	80.6	64.7	71.2	90.8

Figure 4a. Slag Under the electric microscope

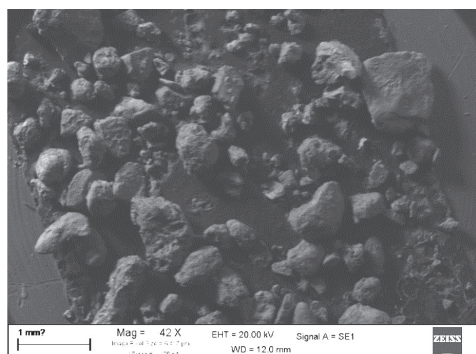
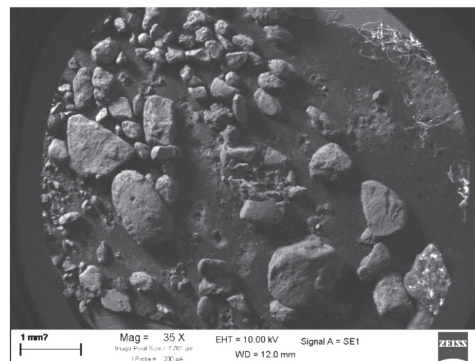


Figure 4b. Slag Under the electric microscope



acid Leaching experiments were conducted with different mineral acids (HCl 20%, HNO₃ 65%, H₂SO₄ 96%) to evaluate the selectivity of the different elements. Initial leaching experiments were conducted at 25°C with a liquid-to-solid (L/S) ratio of 50. A high L/S ratio was used to avoid filtration problems due to the formation of silica gel. [58] The leaching experiments were conducted for a period of 24 h. The dissolution of different elements during HCl leaching of the slag sample at different acid concentrations is shown in Fig 5. It shows that with an increase in acid concentration, the extraction yield of REEs, except scandium, is increasing. The effect is prominent up to 1 N acid concentration and levels off at higher acid concentrations. Recoveries are lower at low acid concentration due to the high pH of the leach solution. The scandium extraction increases with increasing acid concentration up to 3 N, but then decreases at 6 N. This may be due to the absorption of scandium on silica. The maximum extraction yields are around 60 % for Y, La, Ce, Nd, and Dy, while it is around 40 % for Sc. The extraction of scandium is low compared to that of other REEs due to its different chemical behavior [59]. More than 80 % of Na, Fe, and Al are dissolved in the solution. Ca dissolution was around 80 %. Only around 20 % of Ti is soluble, even at 6 N. Si dissolution increases up to 0.5 N and then decreases from 3N on, due to the precipitation of silicon hydroxides at high acid concentrations. [59] Similar results were observed for HNO₃ leach solutions Fig 6. The scandium extraction yield was higher for HNO₃ leaching (60 %) compared to HCl leaching. As with HCl leaching, a drastic decrease in the extraction of scandium was observed when leaching with 6 N of HNO₃.

The dissolution of iron also decreased with increasing acid concentration above 1 N, which is caused by the oxidation of Fe₂ ions by HNO₃, which is an oxidizing agent. The extraction rates of the REEs were different for H₂SO₄ leach solutions compared with the other two acids Fig 7. The extraction rate of Y and Dy in sulfuric acid is similar to other acids but there is a decreasing extraction trend related with the increasing ionic radii, which may be due to the

[58] Gorrepati, E. A.–Wongthahan, P.–Raha, S.–Fogler, H. S. (2010): *Silica precipitation in acidic solutions: mechanism, pH effect, and salt effect*.

[59] Logomerac, V. G. (1979b): The complex utilization of red mud or low-grade bauxite by solvent extraction. In: *Proceedings of the international solvent extraction conference*. Pp. 516–520.

Figure 5. Effect of chloric acid concentration on leaching of REEs and major elements from slag

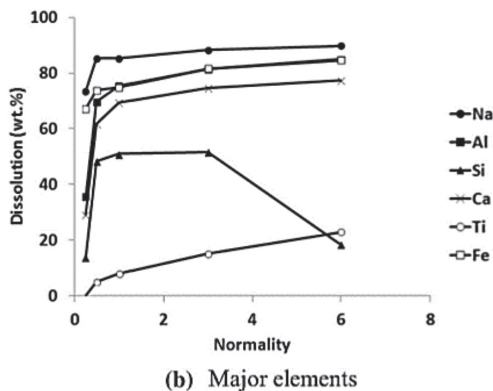


Figure 6. Effect of nitric acid concentration on leaching of REEs from slag

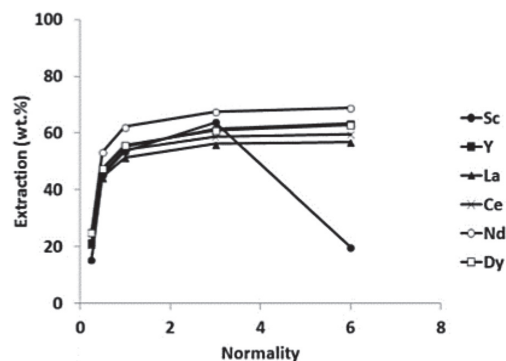
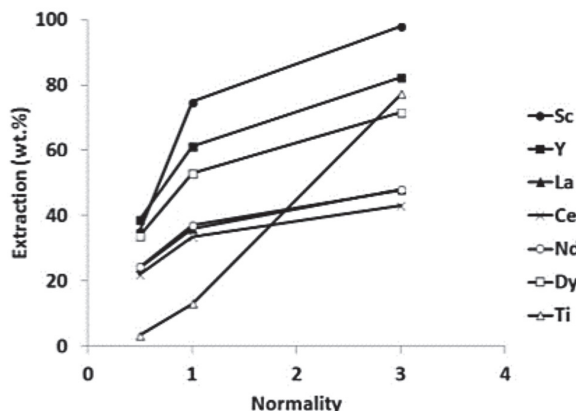


Figure 7. Effect of sulfuric acid concentration on leaching of REEs from slag



Formation of a solid product layer (calcium sulfate, confirmed by SEM–EDX) in H_2SO_4 . Increasing the leaching temperature can increase the extractions due to enhanced reaction rates. Therefore, further

leaching experiments were conducted at 90 °C. High temperature leaching results are given in Fig 8. The extraction of scandium now reached its maximum at 3 N of acid concentration. At 0.5 N, the extraction of scandium is very low, which is due to the high pH of the solution. Extraction yields are high for Sc and Y ([90%]), followed by Dy and Nd ([80%]) and Ce and La ([70%]) at 3 N for both HCl and HNO₃. Sulfuric acid leaching results are almost matching with the. More than 70% of Ti is extracted in the solution at 3 N for all the acids. Most of the Na, Al, and Fe are dissolving in the solution at 3 N, except for Ca, which barely (20%) dissolves in the sulfuric acid solution due to the low solubility of CaSO₄. At the conditions of highest scandium extraction, respectively. HCl leaching of slag and that of bauxite residue are compared in Fig 9 For ease of comparison, the dissolution of iron from the slag shown in the figure is expressed as the percentage of the amount of iron that was present in the original bauxite residue. The extraction results of REEs from slag are comparable with those from bauxite residue except for scandium at 0.5 N acid concentration. It is difficult to leach the REEs from the bauxite residue above 50–60% without dissolving major part of the Fe. However, most of the REEs can be extracted from the slag with only 4% of the Fe dissolution with respect to the amount present in the bauxite residue (i.e., almost complete Fe dissolution from the slag). Most of the Ca, Al, and Na and around 70% of Ti are dissolved from the slag at 3 N acid concentration. Al and Ti can also be recovered from the leach solution together with REEs in order to make the process more sustainable.

Figure 8. Effect of acid concentration on leaching of REEs and iron from slag and bauxite residue

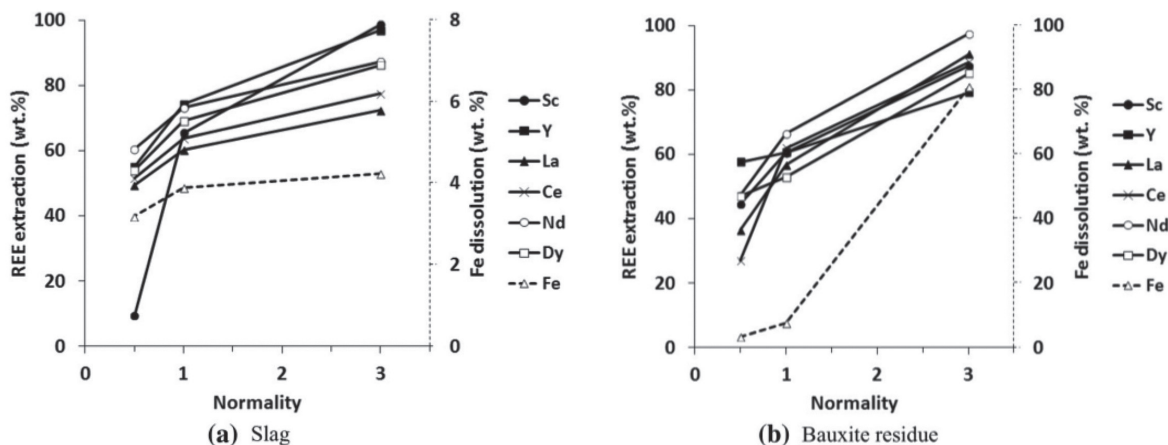
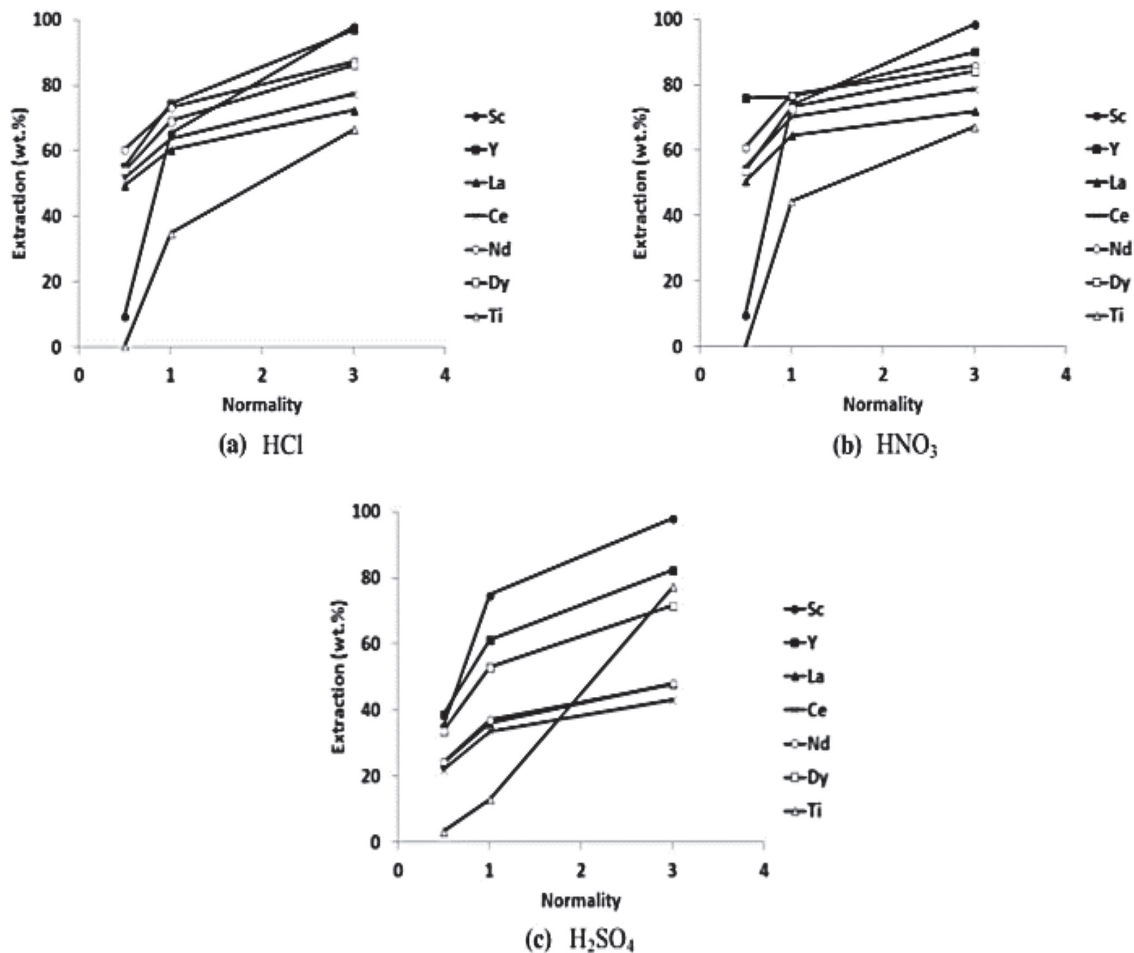


Figure 9. Effect of concentration of different acids on leaching of REEs and Ti from slag



Acknowledgement

Thanks for the support of EFOP-3.6.2-16-2017-00018 „Produce together with the nature – agroforestry as a new outbreaking possibility” project.

Investigation of the possibility to recover scandium from red mud using EAF technology Part 5

Results and discussion

Abstract: In this work, we studied and applied methods and techniques to extract scandium from red mud which considered as a toxic waste from extracting aluminum, using the electric arc furnace (EAF) technology to melt dried samples of red mud. Moving next to acid leaching using HCL, HNO₃, H₂SO₄ in different concentrations and normality with different temperatures to extract scandium. Electric electrodes and filtration processes were applied after distilled water wash. Finding the results using both electric microscope and ICP technology to analyze the extracting elements.

Keywords: Electric arc furnace; red mud; scandium; rare earth elements.

* *Dunaújvárosi Egyetem, Műszaki Intézet, Természettudományi és Környezetvédelmi Tanszék*
E-mail: alkennaanm@uniduna.hu

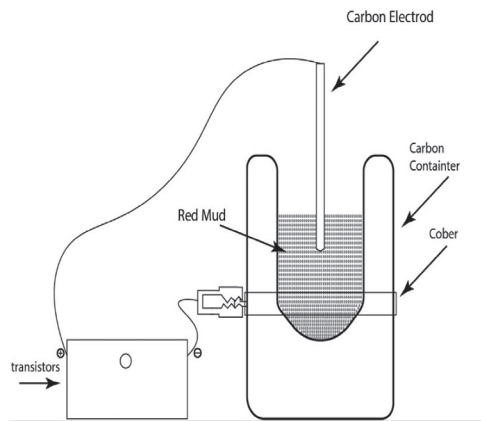
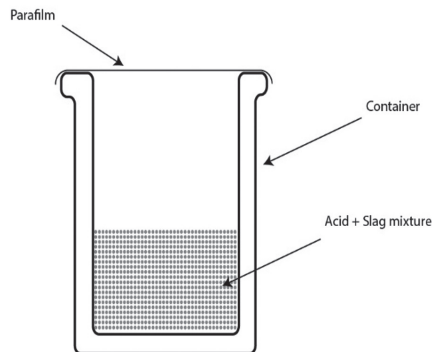
** *Dunaújvárosi Egyetem, Műszaki Intézet, Természettudományi és Környezetvédelmi Tanszék*
E-mail: amanuelm@uniduna.hu

*** *Dunaújvárosi Egyetem, Műszaki Intézet, Természettudományi és Környezetvédelmi Tanszék*
E-mail: kisse@uniduna.hu

THE DISCUSSION AND RESULTS

After drying the red mud, it was mixed with 30% carbon of the red mud value. Melting the sample with EAF *Fig 10* technology which as mentioned before helps increase the concentration of scandium. The EAF is built of graphite electrodes (different diameters electrodes were used) connected to a transistor were the other polar is connected to a copper ring around Crucible housing. Electric arc furnaces work on the principle of the electrode forming an arc between itself and the top layer of metal to be melted. The operation begins with a delivery of steel scrap to the scrap bay, located at one end of the EAF building. after the smelting, the outputs of pig iron and slag become easier to separate. The slag then taken after the crushing and grinding process to the acid leaching.

At the first attempt we added 10mg of slag in three different acid sample (HCL 20%, HNO₃ 65%, H₂SO₄ 96%) *Fig. 2*. The samples then were left for 24–48 hours covered with parafilm and left in a room temperature (20–25°C). the observed after the leaching is almost 70% of the slag were dissolved in HCL acid while around 40% in HNO₃ and almost 10% in the H₂SO₄. due to it high concentration in which it affected the dissolving process.

Figure 1. EAF*Figure 2. Acid leaching*

Attempting an electric electrode experiment *Fig. 3* to extract the element from the acid solution. Two copper electrodes were made and connected to a power supply with 1.5–3 V. by creating an electrical charge to attract the element to the positive pole and the acid to the negative pole. The experiment wasn't as efficient in practice due to few factors.

1. Using copper electrodes. Copper in most cases do react with acids. For the HCL sample, copper electrodes took some time to be digested and mixed with the element. While the reaction between the copper and HNO_3 was happening fast. And a quick digest with H_2SO_4 acid the moment the electrode interacts with the acid.
2. A minor number of elements were extracted but with a high concentration of copper due to the dissolving.

After the poles were scratch and washed with distilled water. An electric microscope analyses took place. Samples from the scratched poles placed in a carbon tape *Fig. 4a/b/c/d* and examine with the following results *Fig 5 a/b/c/d/e/f/g/h*:

Figure 3. electric electrodes sample

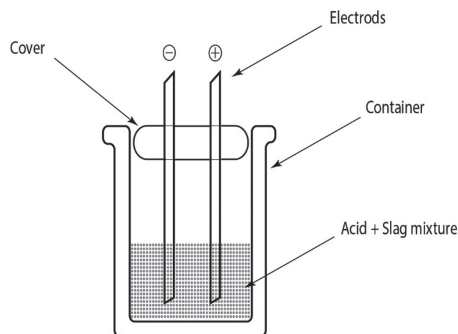


Figure 4a. Slag under the electric microscope

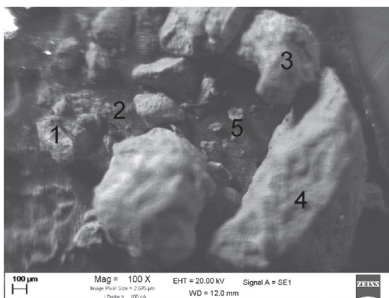


Fig 4b. Slag under the electric microscope

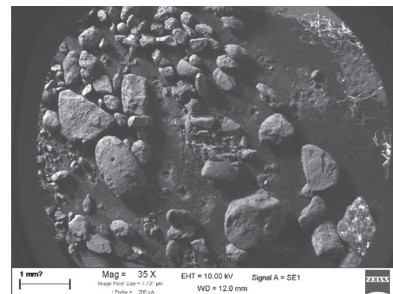


Figure 4c. Slag under the electric microscope

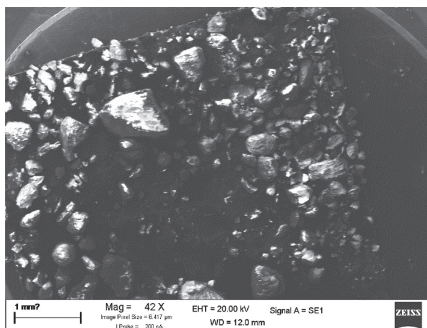


Figure 4d. Slag under the electric microscope

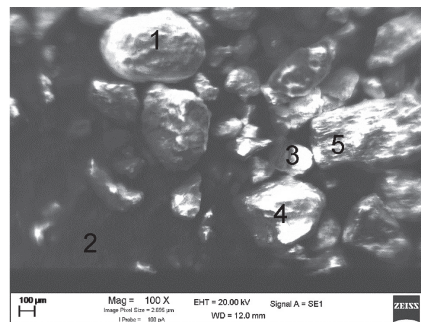


Figure 5a. HCL acid slag analysis

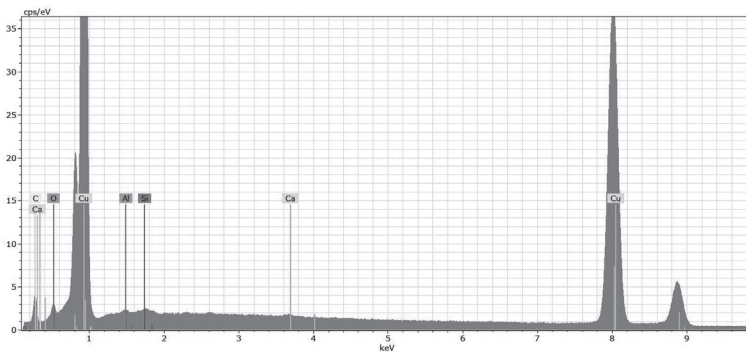


Figure 5b. HCL acid slag analysis

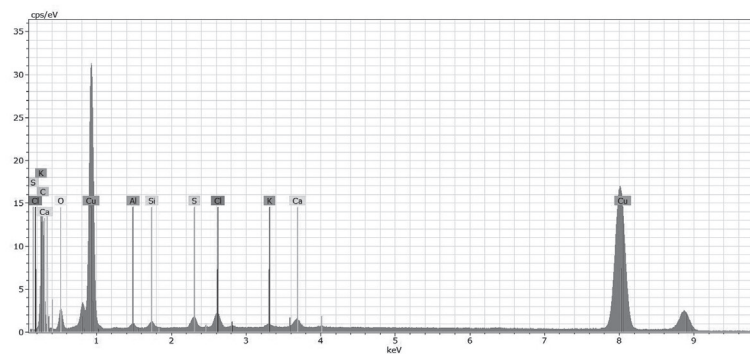


Figure 5c. HCL acid slag analysis

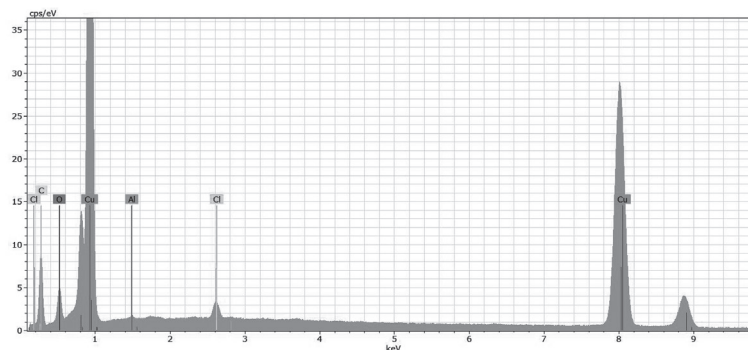


Figure 5d. HNO₃ acid slag analysis

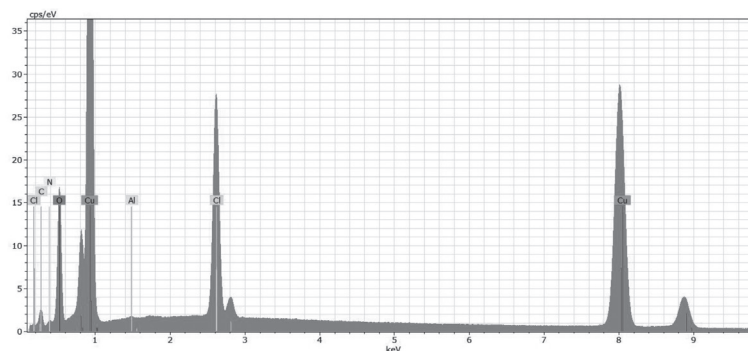


Figure 5d. HNO₃ acid slag analysis

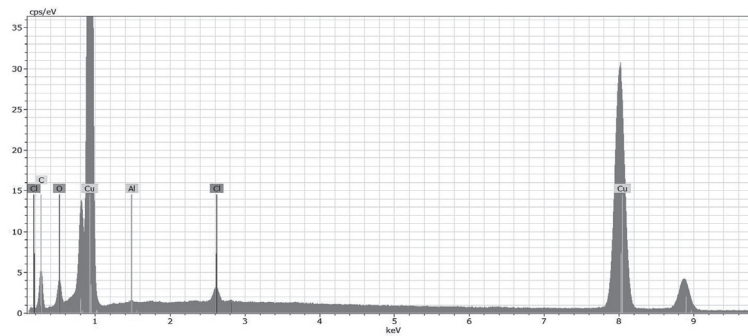


Figure 5e. HNO_3 acid slag analysis

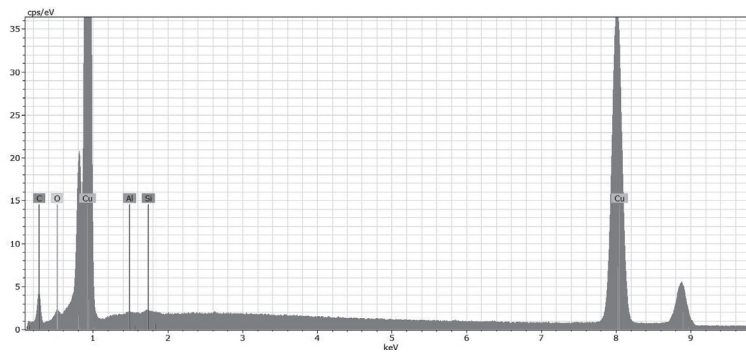


Figure 5f. H_2SO_4 acid slag analysis

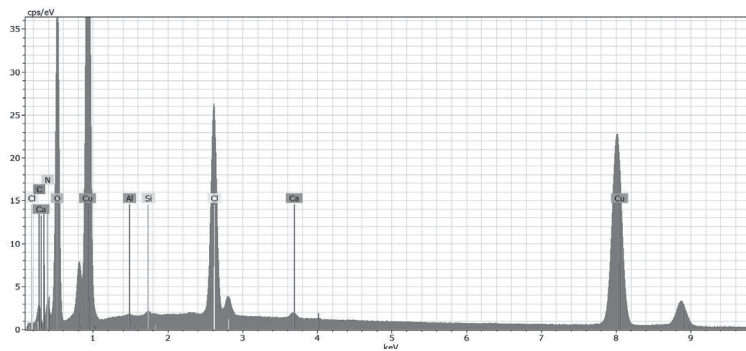


Figure 5g. H_2SO_4 acid slag analysis

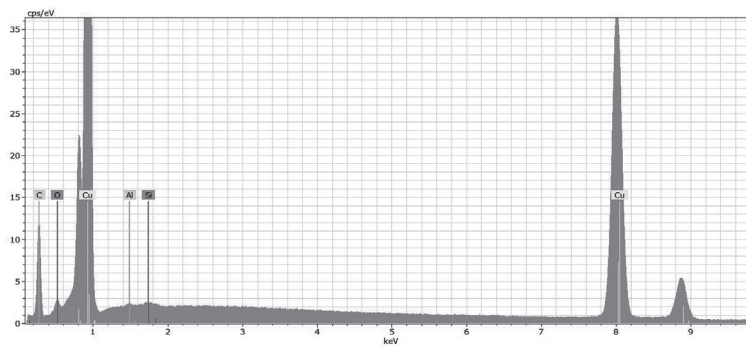
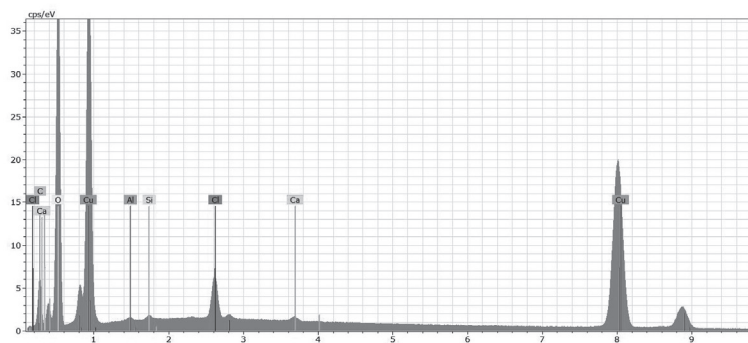


Figure 5h. H_2SO_4 acid slag analysis

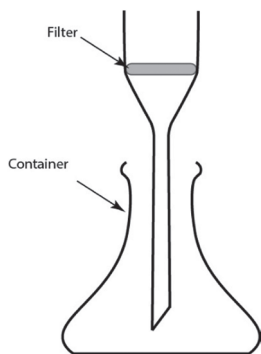


To avoid the high percentage of copper, a further experiment will be applied by using Platinum poles or graphite poles due to their inactivity and reaction with acids.

Another method was used is the filtration method, by a $3\mu m$ filter. The dissolved solution was filtered and then washed with distilled water so clean it from any acid left after the filtration. *Fig 6.*

The filtration process took around 24h in a room temperature. Then the washed output will be taken to be examine by ICP device to analyze the result. Another set of samples were made but with a different acid normality. A 37% H_2SO_4 acid concentration, a 3N 20% HCL (one sample with a room temperature leaching, another sample with a $90^\circ C$). the observation was the slag had a quicker reaction with the 3N HCL $90^\circ C$. the sample put to filtrate and then washed with distilled water and then analyzed with ICP device.

Figure 6. filtration process



Unfortunately, at the moment there is still no clear result for the filtration process that were applies for 37% H_2SO_4 and for 3N 20% HCL acids. Recently we obtained a new ICP technology analyzer. And the analyzing method is under process.

Conclusions

Several methods and studies are happening nowadays on the process of extracting Scandium. While still there is no clear study or experiment on the direct process, we are hoping to find a better and efficient process. A zero-waste process is one of the goals aiming for extracting Aluminum from bauxite ore to use red mud (process waste) to extract Scandium and REE's (rare earth elements). We observed the benefits of using EAF (electric arc furnace) technology to increase the PPM of scandium in slag. On the going the acid leaching experiment is still applied for several types of acid to find the most efficient acid to extract scandium. For the moment a 3N HCL 20% concentration seems to be the most affective acid to extract scandium in higher percentage than other elements in leached slag. And electric electrodes process to extract element will be applies with several electrodes (platinum, graphite) due to their weak reaction with acids. A further experiment will be applied with different acids and acids normality's while using different electrodes for attracting the element. Using a Scandium electrodes will help, but we are hoping to reach the most efficient process in the lowest financial way. Filtration is one of the processes we are applying with a good outcome. Due to it time consuming, is still a good process to separate extracted element out of acid leached slag. A further analysis will occur by using ICP technology to analyze outputs after distilled water leeching. Both the electric microscope and ICP technologies helped, but the ICP showed more accurate and faster analysis.

Acknowledgement

Thanks for the support of EFOP-3.6.2-16-2017-00018 „Produce together with the nature – agroforestry as a new outbreaking possibility” project.

Gas separator Part 5

Production of Hydrogen and Sulfur from Hydrogen Sulfide

Abstract: The Separation of different mixture of gases in different power plants and particular environments are key activities nowadays. Even though the removal of particulate matter from flue and exhaust gases using electrostatic field is a very widely investigated and very successfully applied in daily industrial practice; The separation of gases using electrostatic field is less researched and not really applied in the industrial practice. The charging of gas molecules and atoms can be executed rather easily in some cases, but to generate unipolar charged particle cloud is rather difficult process. For this research at first a mono-polarly charged gas cloud is needed. For that, a so called boxer charger equipment is developed and built using a technology similar to that developed by professor Masuda of the University of Tokyo. After that step a gas is selected which can be mono-polarly charged, and mixed with some carbon dioxides or methane to start the separation process. The process' mathematical model is also under development.

Keywords: Nonthermal-plasma pulsed corona discharge reactor; boxer charger; hydrogen sulfide decomposition.

* *Dunaújvárosi Egyetem,
Műszaki Intézet, Természettudományi és Környezetvédelmi Tanszék*

E-mail: amanuelm@uniduna.hu

** *Dunaújvárosi Egyetem,
Műszaki Intézet, Természettudományi és Környezetvédelmi Tanszék*

E-mail: eliasa@uniduna.hu

*** *Dunaújvárosi Egyetem,
Műszaki Intézet, Természettudományi és Környezetvédelmi Tanszék*

E-mail: kisse@uniduna.hu

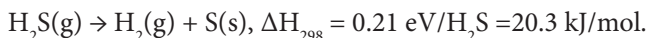
Production of Hydrogen and Sulfur from Hydrogen Sulfide in a Nonthermal-Plasma Pulsed Corona Discharge Reactor

Gas streams containing hydrogen sulfide (H_2S) are encountered in almost all fossil fuel energy extraction and processing systems. The conventional treatment method for H_2S is the Claus process, which produces sulfur and water by the net reaction: $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$. The reaction is inefficient because the valuable potential product hydrogen (H_2) is converted into water. The transformation of hydrogen in a weakly bound state in H_2S to a strongly bound state in H_2O results in the loss of a potential source of H_2 . Hydrogen sulfide would have a much higher economic value if both sulfur and chemically pure hydrogen could be recovered instead of merely sulfur. Therefore, processes for direct dissociation of H_2S into H_2 and sulfur are desirable.

Many methods have been investigated to dissociate H_2S into its constituent elements, including thermal decomposition, both noncatalytic and catalytic, electrochemical methods, photochemical methods, and plasma methods (Zaman–Chakma 1995). Compared to electrochemical and photochemical methods, thermal decomposition and plasma decomposition are promising because of relatively low energy consumption (Cox et al. 1998). However, the thermal decomposition reaction of H_2S is endothermic with low equilibrium conversions even at high temperatures (Kaloidas and Papayannakos 1987). For example, thermal decomposition of H_2S has an equilibrium conversion of 12% at 1000°C and 1 atmosphere pressure that decreases to less than 1% at temperatures below 550°C . Therefore, two methods have been proposed to overcome the thermodynamic limitation of H_2S conversion. One is product removal by condensation of the sulfur and separation of the hydrogen with membranes [Zaman–Chakma (1995) and references therein]. The other is creation of a nonthermal equilibrium environment for H_2S conversion, as found in nonthermal plasmas. Non-thermal plasmas are characterized by low gas temperature and high electron temperature wherein high energy electrons are produced in the gas while the bulk temperature of the gas is unchanged. A nonthermal plasma is a partially ionized gas that provides a source of chemically active species, including radicals, excited neutrals, and ions, that can promote chemical reactions at ambient temperatures.

Therefore, nonthermal plasmas overcome the disadvantage of the need for high temperatures because the majority of the electrical energy goes into the production of energetic electrons rather than into gas heating. For reactions that are thermodynamically unfavorable and for which low equilibrium conversions are obtained at high reaction temperatures, nonthermal plasmas have an advantage over thermal processes because thermal equilibrium is not required to be achieved.

Direct dissociation of H_2S has been investigated using various plasma processing technologies, including arc discharge or thermal plasmas, microwave plasma, glow discharge, silent discharge, and pulsed corona discharge. Dalaine et al. (1998a,b) investigated H_2S conversion in gas systems with 0–100 ppm H_2S in air using gliding arc discharges. This type of reactor is rather inefficient, with an energy consumption of 500 eV/ H_2S molecule dissociated. The theoretical minimum energy requirement for the decomposition of H_2S is over three orders of magnitude less than this. For the reaction:



A large amount of work on microwave decomposition of H_2S has been carried out in the former Soviet Union (Asisov et al. 1985; Bagautdinov et al. 1992, 1993a,b, 1995, 1998), where both laboratory and pilot units were reportedly used for the decomposition of pure H_2S or mixtures with CO_2 with a very low energy consumptions of $\sim 0.76 \text{ eV}/\text{H}_2\text{S}$. Encouraged by these reports of high conversions and low energy requirements, a joint project for H_2S conversion using microwave plasmas was undertaken by The Alberta Hydrogen Research Program, the Atomic Energy of Canada, and Shell Canada Limited. Unfortunately, this group reported the energy consumption for H_2S conversion to be about $4.5 \text{ eV}/\text{H}_2\text{S}$ (Cox et al. 1998) and thus was unable to reproduce the low energy consumption reported by the Russian researchers. All microwave plasma experiments for H_2S conversion were performed at pressures below 1 atmosphere, which requires additional energy consumption for compression and vacuum costs. Traus et al. (1992, 1993) investigated conversion of H_2S at 10–100% concentrations in Ar, N_2 , and H_2 in a silent discharge reactor and a rotating glow discharge reactor. They concluded that the energy consumption for H_2S conversion in a rotating glow discharge reactor ($\sim 27 \text{ eV}/\text{H}_2\text{S}$) is less than that in a silent discharge reactor ($\sim 81 \text{ eV}/\text{H}_2\text{S}$). In addition, Abolentsev et al. (1995) [2] and Ma et al. (2001) investigated decomposition of low (ppm) concentrations of H_2S in different balance gases including air, N_2 , H_2 , He, and CH_4 using a silent discharge reactor. H_2S conversion in pulsed corona discharge reactors was also investigated by several investigators (Helfrich, 1993; Ruan et al. 1999; Wiseman–Douglas 1972; Averin et al. 1996). These investigations were conducted at low H_2S concentrations ($< 2\%$) with high ($> 100 \text{ eV}/\text{H}_2\text{S}$) energy consumption, which are not practical conditions for commercial application. Despite this extensive research on H_2S conver-

[2] Abolentsev, V. A.–Korobtsev, S. V.–Medvedev, D. D.–Potapkin, B. V.–Rusanon, V. D.–Fridman, A. A.–Shiryaevskii, V. L. (1995): Pulsed „wet” discharge as an effective means of gas purification from H_2S and organosulfur impurities. *High Energy Chemistry*. 29. P. 353.

sion, many questions remain unanswered. First, all of the research described above has been performed either below atmospheric pressure or at low H_2S concentrations (<2%). H_2S conversion at pressures above atmospheric and at high H_2S concentrations is desirable to determine if nonthermal plasmas have potential for industrial application.

Second, there are no reports on the breakdown voltage of H_2S at pressures higher than atmospheric and H_2S concentrations >2%. Gases at normal temperatures and pressures contain very low concentrations of current carriers (free electrons and ions) and therefore behave as insulators. In an electric field, any electrons or ions present are accelerated over a distance corresponding to their mean free path between collisions. If they gain enough kinetic energy to ionize gas molecules, they create new current carriers which in turn ionize more molecules. This avalanche-like process forms channels of conducting plasma called streamers. The electrical resistance of the gas between the electrodes becomes nearly zero. This transition of a gas between the insulating and conducting states is known as breakdown. The voltage at which it occurs is called the breakdown voltage. The specific breakdown voltage depends on the gas, as well as on the electrode geometry, the electrode composition, and the gas pressure (Lide 2003).

Breakdown voltage data are important because they define the operating limits for the reaction. H_2S is an electronegative gas with a high dielectric strength of about 2.9 (Christophorou et al. 1987). Common gases like air, N_2 , H_2 , He, and Ar have very low dielectric strengths of 1, 1, 0.5, 0.15, 0.18, respectively (Lide 2003). Therefore, much higher applied voltages are required for electrical breakdown of H_2S compared to these gases in the same reactor geometry. In addition, electrons are accelerated over the mean free path of gas molecules during the process of electrical breakdown (Zhao et al. 2005a). As the mean free path of gas molecules increases with decreasing gas pressure, individual electrons gain more kinetic energy in low pressure plasmas than in high pressure plasmas under otherwise similar operating conditions (Zhao et al. 2005a), which causes the breakdown voltage of a gas to decrease with decreasing gas pressure. Therefore, the electrical breakdown of H_2S at either low pressure or low H_2S concentration in a balance gas with a low dielectric strength is comparatively easy, whereas, the electrical breakdown of H_2S at pressures above atmospheric and at high H_2S concentrations is more difficult.

Third, the mechanism of H_2S conversion in the plasma is not clear. Since the ionization potential of H_2S (10.4 eV) is considerably lower than He (24.6 eV), Ar (15.8 eV), N_2 (15.6 eV), H_2 (15.4 eV), CH_4 (12.6 eV), O_2 (12.1 eV), and H_2O (12.6 eV) (Lide, 2003), Ma et al. (2001) and Helfrich (1993) proposed that the H_2S conversion mechanism in any of these gases involves ionization of H_2S ($\text{e} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S}^+ + 2\text{e}^-$) and subsequent charge neutralization with dissociation ($\text{H}_2\text{S}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{HS} + \text{H}$). Abolentsev et al. (1995) [2] proposed an alternate three step mechanism for H_2S conversion: (1) the balance gas (M) is ionized to M^+ , (2) H_2S^+ is formed by charge transfer reaction ($\text{M}^+ + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{M} + \text{H}_2\text{S}^+$), and (3) H_2S is dissociated by reaction with an ionized H_2S molecule ($\text{H}_2\text{S}^+ + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_3\text{S}^+ + \text{HS}$). However, neither of these mechanisms may appropriately represent the actual process because the ionization degree in nonthermal plasmas is quite low.

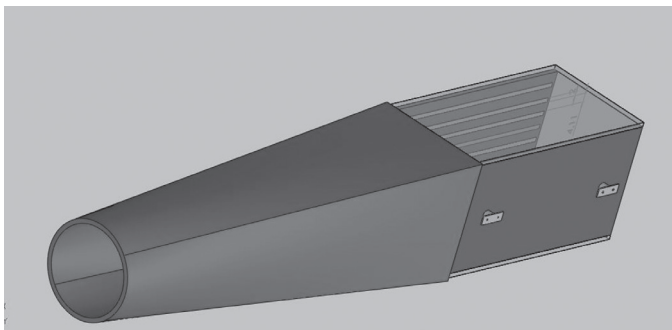
A recent investigation by Zhao et al. (2006a) showed that ionization reactions in nonthermal plasmas are negligible. Alternately, Traus et al. (1992, 1993) proposed that radicals, such as H and HS, formed in the plasma are responsible for H₂S conversion. Therefore, the goals of this work are to investigate breakdown voltage and conversion mechanism of H₂S in four balance gases (Ar, He, N₂, and H₂) in a pulsed corona discharge reactor (PCDR) at higher pressures (above atmospheric) and H₂S concentrations ($\geq 4\%$) than previously reported. A PCDR was chosen to investigate H₂S conversion because (1) PCD plasmas have been extensively investigated and used in methane (Yao et al., 2001) and NO_x conversion (Zhao et al., 2004a,b, 2005b,c) and (2) comparison of energy efficiency of methane conversion among three types of nonthermal plasma reactors (PCD, microwave, and silent discharge) shows that PCD reactors are one to two orders of magnitude more energy efficient than the other two (Zhao et al. 2006b).

[4] Masuda, S.– Washizu, M.–Mizuno, A.–Akutsu, K. (1978): *Boxer Charger – a novel charging device for high resistivity powders*. In: Conf. Rec. IEEEIAS Ann. Meeting Vol. 1B. Pp. 16–22.

Experimental apparatus and procedure

BOXER CHARGER

Figure 1. Boxer charger

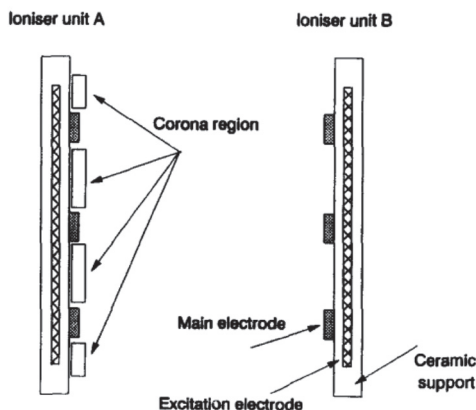


Masuda's Boxer Charger [4] – principle of operation The Boxer Charger applies a low-frequency square wave AC (50–1000 Hz) between two ioniser units (referred

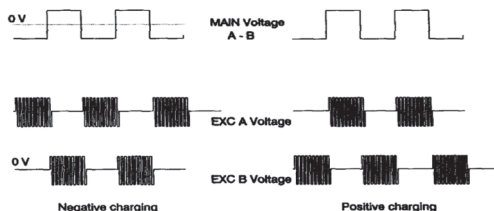
[3] Alger, S. R.–Rees, J. A. (1976): Ionization, attachment and negative ion reactions in carbon dioxide. *Journal of physics. D, Applied physics.* 9. Pp. 2359–2367.

to as A and B) which may be combined in a tubular array or used in the form of two separate plates. This is illustrated in *Fig. 1*. This voltage is referred to as the MAIN voltage. Synchronous with the MAIN voltage a highfrequency, square-wave AC voltage (5–20 kHz) or a pulsed corona (pulse duration 0.1–0.5 μ s) is applied between two electrodes at each ioniser unit. This is referred to as the EXCITATION voltage. As a result a plane plasma is produced alternately on the surfaces of the ioniser units, switching between the opposite ioniser units with the MAIN frequency. Dependent on the polarity of the MAIN voltage on the ioniser which is not excited, either positive or negative ions (and electrons) are forced to travel across the charging zone between the electrodes. This is explained by considering the time sequences of the MAIN voltage and the EXCITATION voltages applied to units A and B in *Fig. 2*. As a result of this procedure dust particles moving through the charging zone are bombarded alternately from two sides by ions of the same polarity. Therefore, the Boxer Charger is a bi-directional, uni-polar charging unit. Boxer Charging allows high-speed particle charging which is very effective in the case where the particle resistivity is very high (i.e. above $10^9 \sim 10^{11}$ Ω cm) since the distribution of charge over the surface of the particle is partly accomplished by the MAIN field. Another advantage of the Boxer Charger is that the electric field between the electrodes is more uniform than in conventional corona geometries. This reduces the influence of the position in the charging zone on the charging rate, producing a more even distribution of charge. The charger performance is limited by the occurrence of „parasitic corona discharges” [3] on the ioniser unit which is not excited. These discharges of opposite.

* Figure 2. Parallel-plate type Boxer Charger ionizer unit constructions.



* Figure 3. Time sequences for the MAIN and EXCITATION voltage.



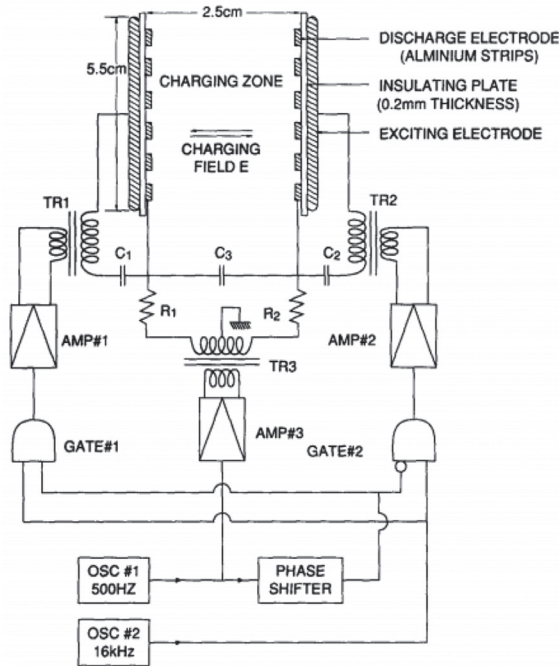
polarity are induced by the MAIN voltage between the electrode units and lead to reduced charging. The electric circuit of the power supply for a Boxer Charger assembly consisting of two ioniser units is shown in Fig. 3. [1] The MAIN low-frequency, square-wave AC voltage is generated in an oscillator (osc # 1) with a range of 100 to 1000 Hz. This signal is amplified using a power amplifier (AMP # 3) and a transformer (TR # 3). The EXCITATION voltage is produced by a second oscillator, operating at a frequency between 5 and 20 kHz. Dependent on the phase of the phase shifter the signal passes GATE # 1 or GATE 4~ 2 after which it is amplified and transformed to a high voltage in amplifier AMP # 2 and transformer TR # 2, or AMP 4~ 1 and TR # 1. When positive charging is required the

[1] Ito et al. (2004): *Aerosol and Air Quality Research*. Vol. 4. No. 1. Pp. 91–104.

EXCITATION voltage is applied to ioniser unit B when the MAIN voltage on ioniser A is negative with respect to ioniser B. Negative charging is achieved by changing the phase shifter by 180° . The MAIN voltage signal switches between the ioniser units with a frequency f_{MAIN} . Thus, a particle moving through the charging zone acquires an oscillatory motion whose amplitude increases due to the increasing charge on the particle. If this amplitude remains small compared to the dimensions of the charging zone the precipitation of particles on the ioniser units is prevented. The motivation for the Boxer Charger concept is that high-resistivity particles, with a relative dielectric constant ϵ_r of the order of 1, acquire a final charge in a DC corona charging process which may be less than 40% of the Pauthenier charge limit. This is due to the slow redistribution of the charge over the particle surface. It is explained more quantitatively by comparing the time scales of the charge relaxation on the particle, τ_p and the charging time constant, τ_c , given by

$$\tau_{p,vc} = \frac{\epsilon_0(\epsilon_r + 2)}{\sigma_{vc}}, \quad \tau_c = \frac{4\epsilon_0}{Z_0 N_0 e} = \frac{4\epsilon_0 E_0}{J},$$

Figure 4. The electric circuit of the power supply [1]

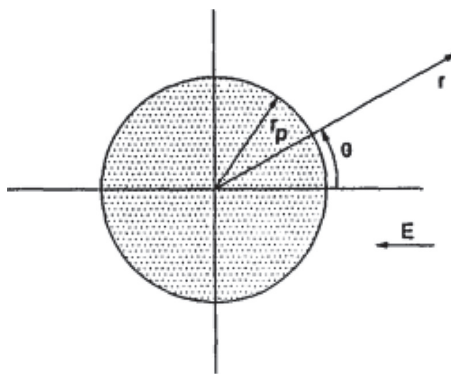


using

$$J = \sigma_g E_0 = (Z_0 N_0 e) E_0 \quad (\text{Ohm's law}).$$

*.....Here γ_v and γ_g are the volume conductivities of the particle and the gas in the corona field, respectively, J is the charging current density, Z_0 and N_0 are the electrical mobility and the number concentration of the ions, respectively. Thus, the particle charge redistribution will be rate determining when $\gamma_p \gg \gamma_g$. Enhanced charging may be expected by using bi-directional charging at a field switching frequency $f_{MA} \cdot N = I_0 / zc$. The charging rate and the final charge levels obtained in high-resistivity Boxer Charging were calculated by Masuda [4] using the following assumptions [5]: • A spherical particle with relative dielectric constant ϵ_r is dispersed in a uniform electric field E_0 with space charge density ρ_c .

Figure 5. Particle geometry



- The particle does not rotate due to turbulence or hydrodynamic forces.
- Only field charging is considered: diffusional charging effects are excluded.
- The movement of particle charge on the surface of the particle is neglected. Using the geometry given in Fig. 5 the following charging equations can be written:

$$\frac{dq_p}{A_p dt} = \frac{d\gamma(\theta, t)}{dt} = \begin{cases} \rho_c Z_0 E_r(\theta) & \text{for } \theta \leq \theta_0, \\ 0 & \text{for } \theta > \theta_0, \end{cases}$$

[4] Masuda, S.- Washizu, M.-Mizuno, A.-Akutsu, K. (1978): *Boxer Charger - a novel charging device for high resistivity powders*. In: Conf. Rec. IEEEflAS Ann. Meeting Vol. 1B. Pp. 16-22.

[5] S. Masuda, (1980): *Device for electrically charging particles*. US Patent. 4. 210. P. 949.

where A_p is the particle surface and $\sim$ the surface charge density as a function of the angular direction θ and time t . The radial component of the electric field, $E_r(\theta)$, is directed towards the particle in the segment $-\theta_0 < \theta < \theta_0$. This equation was solved numerically by expanding $\sim(\theta, t)$ and $E_r(\theta, t)$ into Legendre polynomials. The equation was solved for DC charging and square-wave AC charging with a frequency $f_{MA} \sim 10/\tau_c$. The results found for DC fields were experimentally verified [5]. The calculations showed that for $\epsilon_r = 2$, only 35% of Pauthenier's charge limit was reached in DC charging, whilst for square-wave AC charging this was increased to 53%. It is noted that particle surface resistivity is not included in Masuda's model, since it is assumed to be infinite, i.e. a charge is fixed at the position where it arrives on the particle. The AC frequency is based solely on the charging time constant τ_c .

Particle motion and rotation during charging in a Boxer Charger

When a uniform electric field is created in the charging zone due to the MAIN voltage, the motion of the particle can be derived from a force balance. Consider a particle with diameter d_p , mass m_p and charge q_p in a gas with dynamic viscosity η . Assuming that Stokes' law is valid and applying a uniform square-wave AC field with amplitude E_0 and frequency f_{MA} , the velocity, v_p , of the particle perpendicular to the main flow is given by

$$\frac{dv_p(t)}{dt} = \frac{q_p E_0}{m_p} F(t) - \frac{3\pi\eta_F d_p}{m_p} v_p(t) = \frac{q_p E_0}{m_p} F(t) - \frac{v_p(t)}{\tau_p}$$

for a particle with relaxation time τ_p .

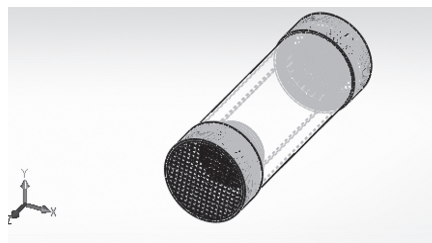
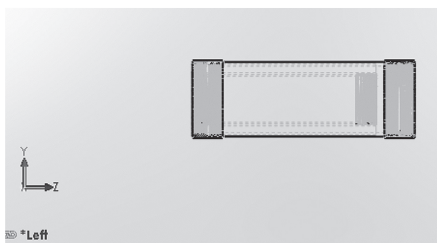
Faraday's Cage

A Faraday cage or Faraday shield is an enclosure used to block electromagnetic fields.

A Faraday shield may be formed by a continuous covering of conductive material or in the case of a Faraday cage, by a mesh of such materials.

We used this apparatus to measure the electric charge of the gases in the experiment in order to identify the specific electro-volt of the gases in the instantaneous voltage supply.

Figure 6. Experimental procedure of Electrostatic gas separation



- Gathering information
- Preparing the laboratory
- Preparing models
- Measuring the different characteristics and experimental data

Using the available and easy to use of Nitric oxide and nitrogen, we used in the first experiment to separate nitric oxide from nitrogen.

We create ionized space in the boxer charger by supplying unipolar high voltage and when the mixed gases passed through it they become charged according to their ionization energy. The by applying high DC voltage in the separator the ionized molecule will be separated in the separator.

In this experiment the concentration of nitric oxide was decreasing gradually when the DC voltage increases step by step.

From this result it is possible to separate hydrogen sulfide in biogas mixture which has nearest Ionization energy with nitric oxide.

So, the next step will be separating of H_2S , CO_2 and CH_4 in biogas.

The main problem with hydrogen sulfide is that it speeds up corrosion. Corrosion of metals occurs naturally in devices that burn methane. Trace amounts of hydrogen sulfide in the gas makes the corrosion worse. For this reason it is hard to use biogas to displace natural gas without first removing the hydrogen sulfide.

Acknowledgement

Thanks for the support of EFOP-3.6.2-16-2017-00018 „Produce together with the nature – agroforestry as a new outbreaking possibility” project.

Gas separator Part 6

Results and discussion

Abstract: The Separation of different mixture of gases in different power plants and particular environments are key activities nowadays. Even though the removal of particulate matter from flue and exhaust gases using electrostatic field is a very widely investigated and very successfully applied in daily industrial practice; The separation of gases using electrostatic field is less researched and not really applied in the industrial practice. The charging of gas molecules and atoms can be executed rather easily in some cases, but to generate unipolar charged particle cloud is rather difficult process. For this research at first a mono-polarly charged gas cloud is needed. For that, a so called boxer charger equipment is developed and built using a technology similar to that developed by professor Masuda of the University of Tokyo. After that step a gas is selected which can be mono-polarly charged, and mixed with some carbon dioxides or methane to start the separation process. The process' mathematical model is also under development.

Keywords: Orona discharge reactor; boxer charger; gas separator using high voltages.

** Dunaújvárosi Egyetem,
Műszaki Intézet, Természettudományi és Környezetvédelmi Tanszék*

E-mail: amanuelm@uniduna.hu

*** Dunaújvárosi Egyetem,
Műszaki Intézet, Természettudományi és Környezetvédelmi Tanszék*

E-mail: eliasa@uniduna.hu

**** Dunaújvárosi Egyetem,
Műszaki Intézet, Természettudományi és Környezetvédelmi Tanszék*

E-mail: kisse@uniduna.hu

Result and discussions

To separate a gas mixture by high voltage using the boxer charger system as shown in *Fig. 1*.

Figure 1. System for gas separate

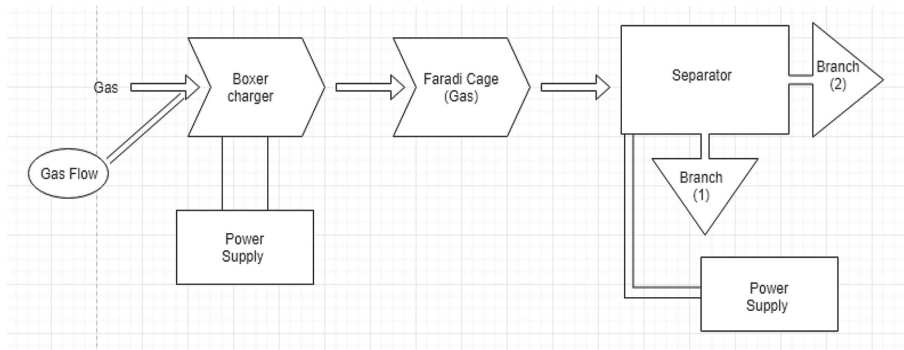
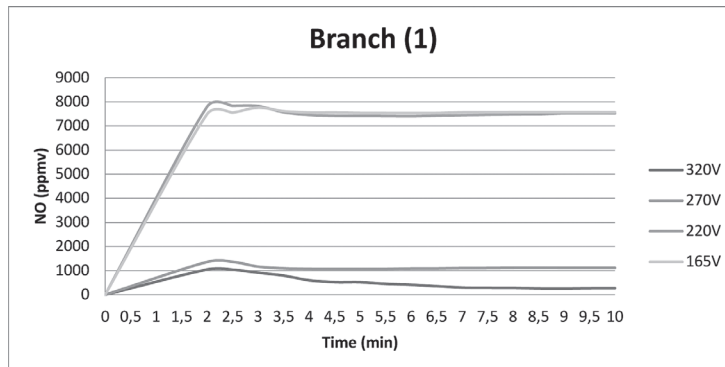


Fig. 2 shows the changes of NO conversion ratio according to the Dc voltage in the *branch (1)* and *Fig. 3* shows the changes of NO conversion ratio according to the Dc voltage in the *branch (1)*, As we can see on both of them the concentration of NO has decreased after 5 min, that time is changeable according to the length and diameter of the pipes, *Fig. 2* shows that change of the NO concentration occurs with increasing time rate and increasing a voltage, however, in *Fig. 3* we can see the change in concentration of NO less than in the *branch (1)* We start our measurement in measured the concentration of No in the *branch (1)*, the result was shown in *Table 1*.

Table 1. The result of concentration of No in the branch (1)

V	320V	270V	220V	165V
T (min)	N (VPM)	No (VPM)	No (VPM)	No (VPM)
0	0	0	0	0
5	7927	5300	2600	1520
5.5	7730	5300	2600	1520
6	7440	5300	2600	1520
6.5	7305	4467	2475	811
7	7216	3655	1805	486
7.5	7240	3309	1459	340
8	7273	3151	1250	341
8.5	7400	2997	1170	395
9	7460	2800	1165	413
9.5	7470	2759	1169	414
10	7477	2667	1250	413

Figure 2. The result of concentration of No in the branch (1)

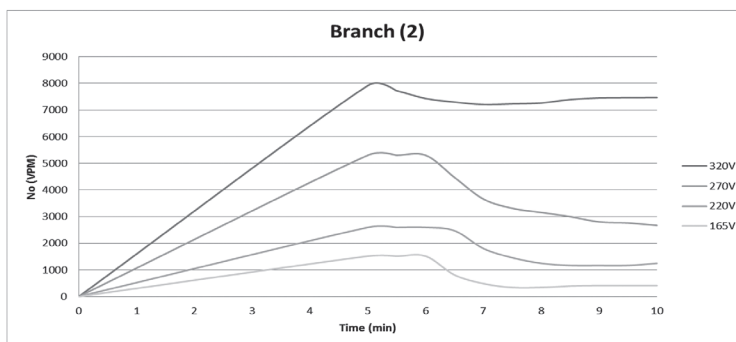


Also we measured the No concentration on branch 2, and we get the result which shows on the Table 2.

Table 2. The result on branch (2)

V	320V	270V	220V	165V
T (min)	N (VPM)	No (VPM)	No (VPM)	No (VPM)
0	0	0	0	0
2	1046	1360	7800	7490
2.5	1037	1364	7834	7555
3	916	1166	7825	7766
3.5	793	1096	7569	7617
4	600	1072	7456	7560
4.5	523	1070	7424	7560
5	520	1068	7418	7542
5.5	453	1070	7415	7538
6	414	1088	7409	7535
6.5	356	1091	7429	7538
7	299	1106	7446	7567
7.5	288	1109	7464	7570
8	285	1117	7481	7572
8.5	263	1121	7488	7575
9	259	1116	7520	7575
9.5	270	1114	7524	7573
10	272	1115	7520	7569

Figure 3. The No concentration on branch (2)



As we can see from the *Fig. 1* after 5 minutes the NO concentration on *branch (2)* has decreasing, the ratio of decreasing of NO construction in the *branch (2)* bigger than in *branch (1)*.

Conclusion

This research paper focuses on separating of gas components in bio-gas power plant using electrostatic field.

Because of the stinky and harmful properties of hydrogen sulfide we started the test with the available, easy to use and with nearest ionization energy of it which is separation of nitric oxide from nitrogen.

We ionized the gases by supplying unipolar voltage in the boxer charger and tried to separate by supplying high DC voltage.

And as a result the concentration of nitric oxide was decreasing gradually when we increase the DC voltage.

So, we know that by applying high unipolar voltage to the boxer charger and high DC voltage in the separator, it is possible to ionize the gases and separate step by step according to their electro-negativity.

Acknowledgement

Thanks for the support of EFOP-3.6.2-16-2017-00018 „Produce together with the nature – agroforestry as a new outbreaking possibility” project.

Ózonkoncentráció-mérés 4. rész – Ózonkoncentráció-mérés

Összefoglalás: Napjainkban egyre nagyobb hangsúlyt kap a Föld légkörének magas ózonkoncentrációja, melynek jellemző élettani hatása van: erős oxidáló hatása miatt az egészségre ártalmas, a légutakban funkcionális és morfológiai változásokat okoz. Az ózon kellemetlen szagú, izgatja a szemet és a légzőszervek nyálkahártyáját, súlyosbítja a krónikus betegségeket, elsősorban a hörghurutot és az asztmát. Az ózon a második legerősebb oxidálószer, emiatt – 0,1 és 3% koncentráció között – ideális fertőtlenítő, sterilizáló szer. Az ózon megfelelő használatához természetesen szükség van ózonkoncentrációt mérő berendezésekre, melyek természetesen elérhetőek a piacon, de meglehetősen magas áron, mivel az abszorpciós méréshez használt fényforrások nagyon drágák és kissé bizonytalanok. A félvezető optikai anyagok fejlődésével mára elérhetővé váltak a 255 nm hullámhosszon dolgozó UV LED-ek, illetve az ezen a tartományon is működő fényérzékelők. Ezekkel az eszközökkel az eddigieknél jobb ózonkoncentráció-mérőt készíthetünk.

Kulcsszavak: Ózon; ózon koncentráció; UV.

** Dunaiújvárosi Egyetem, Műszaki
Intézet, Természettudományi és
Környezetvédelmi Tanszék
E-mail: koroknail@uniduna.hu*

[1] Környezetvédelem és energiaracionalizálás kutatás, fejlesztés, innováció. – Pdf

[2] http://www.uniduna.hu/images/dokumentumok/kutatas_fejlesztes_innovacio_04_kornyezet.pdf

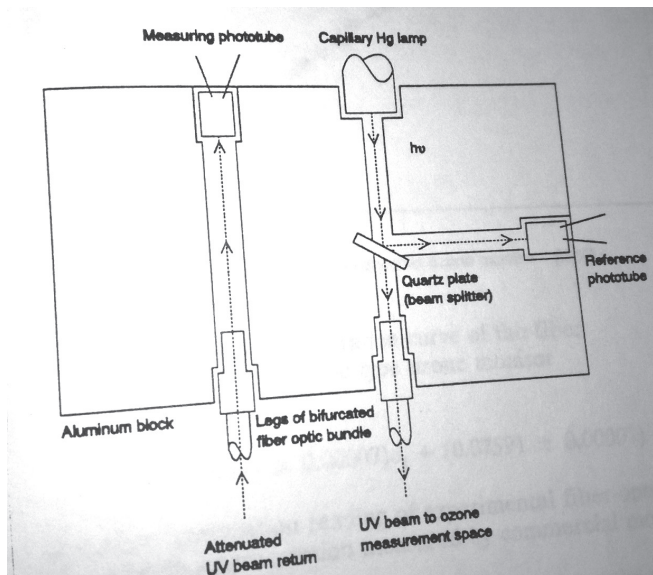
[3] Environmental Protection. – jegyzet

Az ózonkoncentráció-mérés elmélete

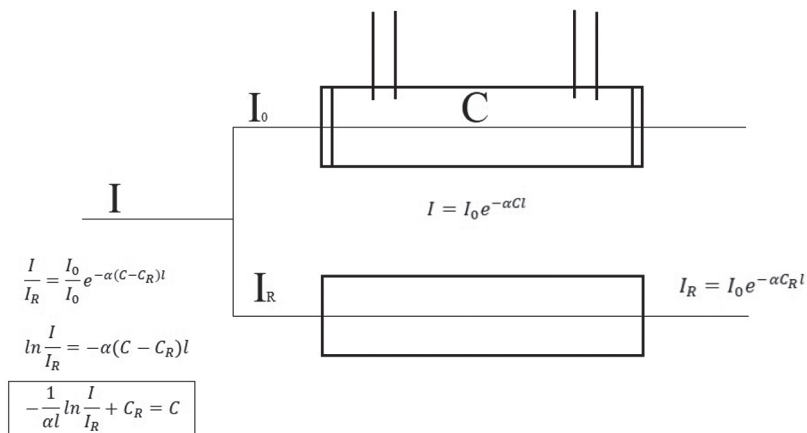
Az ózonkoncentráció mérésének egyik legcélszerűbb módja az ultraibolya abszorpció alkalmazása. A kutatás célja egy egyszerű ózonkoncentráció-mérő kifejlesztése. A kísérlet során a megfelelő fényforrás, UV érzékelő, a lámpa és az érzékelő öregedésének kiküszöbölése és a szennyeződésekre való érzékenységeinek kiküszöbölése történt meg. Ugyanakkor a munka egyik fontos eleme a szokásos ózonkoncentráció-mérőkre jellemző hosszú mérési ciklus kiküszöbölése vagy jelentős lerövidítése. A szokásos ózonkoncentráció-mérők meglehetősen bonyolultak és ennek következtében magas az áruk, míg bizonyos folyamatokhoz megfelelő pontosságú, de elfogadható költségű típusok szükségesek, kizárólag az alapfunkciók kielégítésére. [1] [2]

A mérőműszer felépítése

9. ábra. Egy UV-fénnyel történő ózonkoncentráció-mérési összeállítás [3]



10. ábra. Saját tervezésű mérési összeállítás



Az ózonkoncentráció-mérő felépítését úgy terveztük, hogy különféle térfogatú cellákban mérhessünk ózont. A méréshez használunk érzékelőt valamint UV-fényforrást. A cellákban található 2 db kvarcüveg, amik között az ózont mérjük. A kvarcüvegről jó tudni, hogy az UV-fényt átengedi.

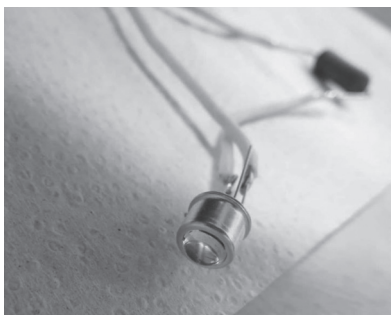
Szükségünk van egy kompresszorra (14. ábra), ami tápágként szolgál, valamint egy áramlási intenzitás szabályozóra, amivel korlátozni tudjuk a levegő sebességét. A szabályozóból belevezettük az ózongenerátorba (13. ábra), majd utána a cellába (16. ábra), hogy kezdődhessen a mérés.

Az UV-fény (12. ábra) és az érzékelő (15. ábra) egy-egy feszültségforrásra (11. ábra) van kötve, ami azt jelenti, hogy az érzékelő kap 5.4 V feszültséget, az UV-fényforrás pedig 6,5 V feszültséget.

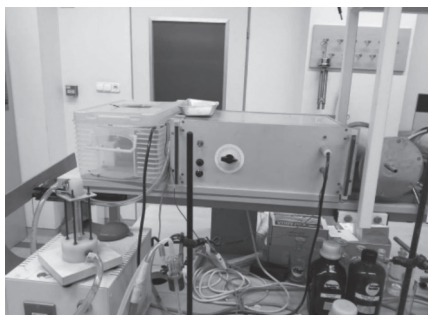
11. ábra. Feszültségforrások



12. ábra. UV-fény



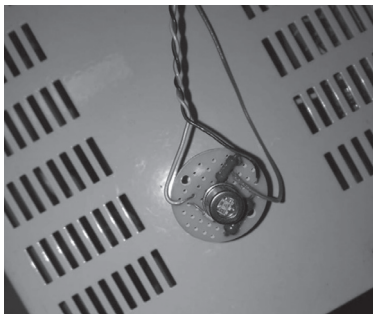
13. ábra. Ózongenerátor



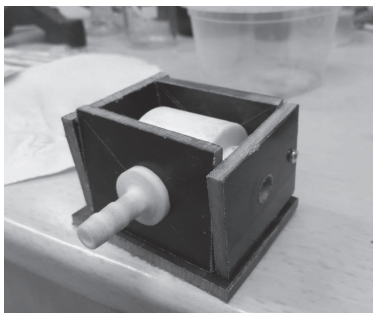
14. ábra. Kompresszor és tápegysége



15. ábra. Érzékelő



16. ábra. Cella



Köszönetnyilvánítás

A kutatást az EFOP-3.6.2-16-2017-00018 „Termeljünk együtt a természettel – az agrárerdészet mint új kitörési lehetőség” című projekt támogatta.

Ózonkoncentráció-mérés 5. rész

– A mérés menete, vizsgálati eredmények

Összefoglalás: Napjainkban egyre nagyobb hangsúlyt kap a Föld légkörének magas ózonkoncentrációja, melynek jellemző élettani hatása van: erős oxidáló hatása miatt az egészségre ártalmas, a légutakban funkcionális és morfológiai változásokat okoz. Az ózon kellemetlen szagú, izgatja a szemet és a légzőszervek nyálkahártyáját, súlyosbítja a krónikus betegségeket, elsősorban a hörghurutot és az asztmát. Az ózon a második legerősebb oxidálószer, emiatt – 0,1 és 3% koncentráció között – ideális fertőtlenítő, sterilizáló szer. Az ózon megfelelő használatához természetesen szükség van ózonkoncentrációt mérő berendezésekre, melyek természetesen elérhetőek a piacon, de meglehetősen magas áron, mivel az abszorpciós méréshez használt fényforrások nagyon drágák és kissé bizonytalanok. A félvezető optikai anyagok fejlődésével mára elérhetővé váltak a 255 nm hullámhosszon dolgozó UV LED-ek, illetve az ezen a tartományon is működő fényérzékelők. Ezekkel az eszközökkel az eddigieknél jobb ózonkoncentráció-mérőt készíthetünk.

Kulcsszavak: Ózon; ózonkoncentráció; UV.

** Dunaiújvárosi Egyetem, Műszaki
Intézet, Természettudományi és
Környezetvédelmi Tanszék
E-mail: koroknail@uniduna.hu*

A mérés menete

1. Kapcsoljuk be a kompresszor tápegységét és a kompresszort az ON gombbal.
2. Állítsuk be a megfelelő áramlási intenzitást a kompresszor oldalsó fekete tekerőjével az áramlásmérőn figyelve a helyes értéket. A mérést különböző áramlási intenzitásokon végezzük el: 1 l/min, 2 l/min, 3 l/min, 4 l/min, 5 l/min, 6 l/min.
3. Tegyük a cella két végére az UV-fényt és az érzékelőt, és kössük a gázbevitelre a szilikon csövet, ami az ózongenerátorhoz van rögzítve.
4. Kapcsoljuk be a feszültségforrásokat. Mérőműszernél 5,4 V, UV-fénynél 6,5 V feszültségre állítjuk.
5. Kapcsoljuk be az ózongenerátort.
6. Olvassuk le a kapott értéket.

A koncentrációt meghatározó képlet:

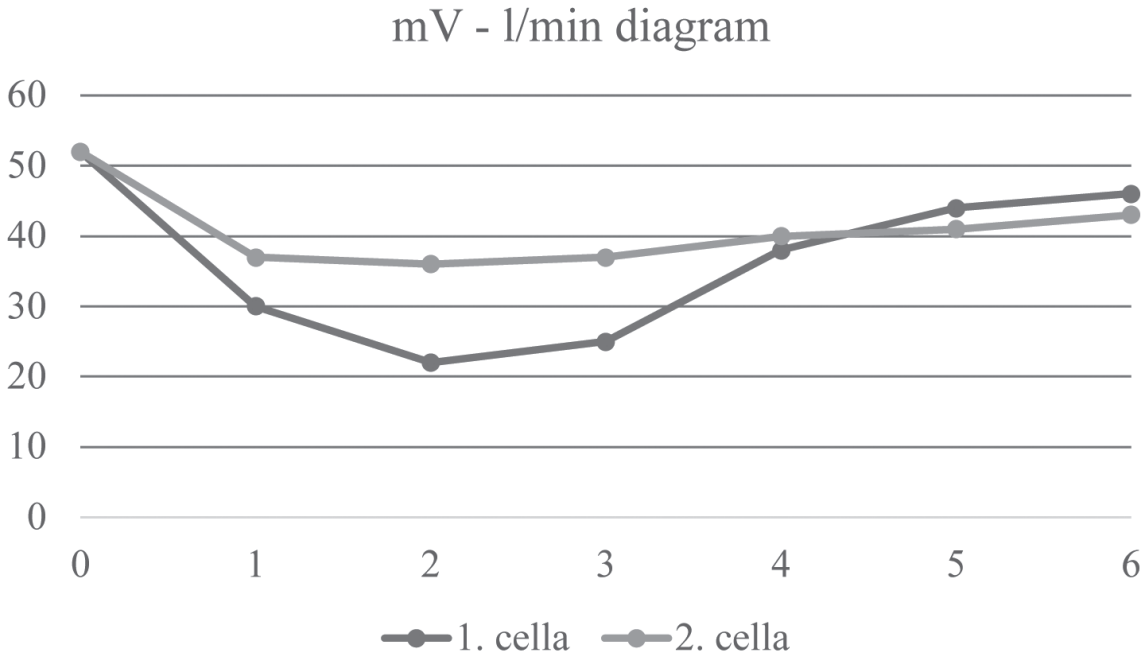
$$I = I_0 e^{-\alpha c l} \text{ .}$$

Vizsgálati eredmények

3. táblázat. Az UV-fény által érzékeltethető feszültségek változása áramlási intenzitás hatására

Áramlási intenzitás (l/min)	Feszültségek (mV)	
	1. cella	2. cella
0	52	52
1	30	37
2	22	36
3	25	37
4	38	40
5	44	41
6	46	43

17. ábra. Áramlási intenzitás – Feszültségváltozás diagram



Összefoglalás

A mérési eredmények alapján megfigyelhető, hogy a két cella eredményei eltérőek, miközben térfogatuk ugyanakkora és a két kvarcüveg közötti távolság is azonos. A celláknak készített tartók remekül működtek, mert az UV-fény akadály nélkül érzékelhető volt.

A jövőben egy kettős integrálásos mechanizmussal egészítem ki a rendszert, ami egyből, mindenféle számolás nélkül megadja az ózon koncentrációját. A koncentráció meghatározására összehasonlítom a digitális, a kettős integrálású és az analóg módszert.

További fejlesztés során az ózont többféle gázzal keverem és így határozom meg a koncentrációját.

Köszönetnyilvánítás

A kutatást az EFOP-3.6.2-16-2017-00018 „Termeljünk együtt a természettel – az agrárerdészet mint új kitörési lehetőség” című projekt támogatta.

Növényi kísérletek ipari iszapokkal

Összefoglalás: Napjaink ipari folyamatai során számos szilárd, illetve folyékony hulladék, melléktermék, például iszap keletkezik. Ezek közül számos iszapfajta jelentős mennyiségben tartalmazhat olyan nehézfémeket, valamint értékes elemeket (pl. ritkaföldfémeket), amelyeket később a gyártási folyamatokban újra tudnánk hasznosítani. Az ilyen elemek csökkentésére, visszanyerésére ma már többféle kémiai és fizikai módszer ismert. Kutatásunk során a biológiai mentesítések közül a fitoextrakciót választottuk. Kutatásunk fő célja az volt, hogy megállapítsuk az ipari iszap és talajkeverékeken végzett fehér mustár csírázási képességét a későbbi növényültetési kísérletek előkészítéseként. A csíranövény-tesztekhez fehér mustármagot (*Sinapis alba*) alkalmaztunk különböző talajokkal kevert konverteriszap-keverékeken. A tesztek jól mutatták, hogy a fehér mustármagok a konverteriszap, valamint a csernozjom- és lösztalaj keverékén mutattak jobb csírázási képességet.

Kulcsszavak: Konverteriszap; csíranövény-teszt; fehér mustár; bioremediáció.

Abstract: Many industrial processes produce different kinds of solid or liquid wastes, by-products as sludges. Those various sludge-types can contain heavy metals or other valuable elements (eg. rare earth metals) which can be reusable in technologies. Many types of chemical and physical methods are known for the reduction or reuse of these elements. During our experiments, phytoextraction was chosen from among the biological methods. Laboratory experiment was conducted in seedling growth tests with various mixtures of converter sludge and different soil-type mixtures. White mustard (*Sinapis alba*) seeds were applied for the experiments. According to these tests we determined that in case of the converter sludge, mixtures with chernozem and loess soil showed the best results for germination.

Keywords: Converter sludge; germination; white mustard; bioremediation.

* Dunaújvárosi Egyetem,
Műszaki Intézet, Természettudományi és Környezetvédelmi Tanszék

E-mail: kovacsbe@uniduna.hu

** Pannon Egyetem

E-mail: domokos.endre@unipannon.hu

*** Dunaújvárosi Egyetem,
Műszaki Intézet, Természettudományi és Környezetvédelmi Tanszék

E-mail: kisse@uniduna.hu

[1] Ali, H.–Khan, E.–Sajad., M. A. (2013): Phytoremediation of heavy metals “concepts and applications”, *Chemosphere*. 91. Pp. 869–881.

[2] Hooda, V. (2007): Phytoremediation of toxic metals from soil and waste water. *Journal of Environmental Biology*. 28. (2.) 367–376.

[3] Márkus R.–Grega O. (2011): „Veszélyes hulladéknak minősülő ipari eredetű porok és más hulladékok veszélyességének megszüntetése, hasznosítási lehetőségeik kidolgozása.” Retrieved from <https://www.kfki.hu/~anyag/tartalom/2011/1/osszefoglalo.pdf>

Bevezetés

Függően a technológiától, sokfajta ipari iszap ismert (pl. vörösiszap, konverteriszap, galvániszap stb.), amely egy-egy gyártási folyamat melléktermékeként évente jelentős mennyiségben keletkezhet. Az ipari iszapok – toxikus összetevőik mellett – számos, a növények fejlődésére jótékony hatást gyakorló, akár esszenciális összetevőt (pl. cink, réz) is tartalmazhatnak. Ezek mellett számos olyan elem is található bennük, amelyek kivonása esetén az iszap a technológiában újra felhasználhatóvá válna, illetve az egyes komponensek (ritkaföldfémek) visszanyerése jelentős profitot is jelenthet. Ezen elemek kinyerésére jelenleg többféle kémiai és fizikai módszer áll rendelkezésre, hátrányuk viszont, hogy ezen eljárások költségesek. Erre a problémára adhat megoldást a biológiai mentesítési módszerek közül a fitoremediációs módszerek alkalmazása.

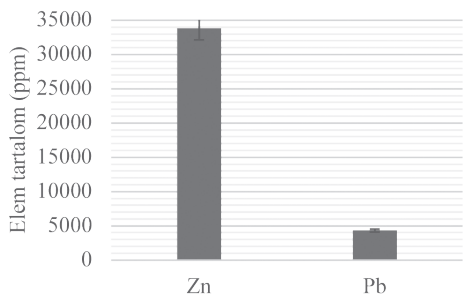
A biológiai, fitoremediációs módszereknél növényeket alkalmazunk ahhoz, hogy az elszennyezett talajokban, folyóvízi és ipari iszapokban határérték alá csökkentsük a toxikus összetevők mennyiségét. Az úgynevezett fitotechnológiák és fitoremediációs folyamatok között sokféle módszer ismert, úgymint a fito-extrakció, fito-volatilizáció, fito-filtráció, fito-stabilizáció, fito-degradáció. [1] [2] Az előbb felsorolt módszerek közül kísérleteinkhez a fitoextrakciót választottuk ki.

Elméleti háttér

A KÍSÉRLETHEZ FELHASZNÁLT KONVERTERISZAP JELLEMZŐI

A konverteriszap az acélgyártás során a konvertergáz nedvestisztításának mellékterméke. Fő összetevői a nehézfém-oxidok (például Zn-, Pb- és más oxidok), melyek koncentrációja a felhasznált hulladék keverékétől függ; a benne található cink koncentrációja 0,67–4-5% közötti is lehet. Az ISD-Dunaferr Zrt.-nél keletkező mennyisége mintegy 30 000 t/év, a benne található cink mennyisége elérheti az 1185 t/év mennyiséget. [3] Az 1. és 2. ábrán a kísérleteink során felhasznált konverteriszapminták fémtartalmát mutatjuk be. A fémek mennyiségét XRF-készülékkel mértük meg. A mintákban található cink mennyisége 33 842 ppm (3,38 %), az ólom koncentrációja pedig 4483 ppm (0,44 %) volt.

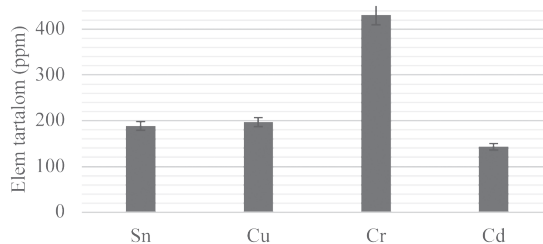
1. ábra. A konverteriszap cink- és ólomtartalma (ppm)



Konverter iszapban található elemek

A 2. ábra adatai szerint a konverteriszap a cink és ólom mellett 0,01% kadmiumot, 0,4% krómot, 0,02% rézet és ónt tartalmaz.

2. ábra. A konverteriszap további elemtartalma (ppm)



Konverter iszapban található elemek

Ha ezeket az eredményeket összehasonlítjuk a magyarországi határértékekkel [4], akkor elmondhatjuk, hogy a konverteriszap krómtartalma ötszöröse, kadmiumtartalma 143-szorosa, réztartalma 2,5-szerese, cinktartalma 169-szerese, és ólomtartalma 43-szorosa a megengedett határértéknek.

[4] 6/2009. (IV. 14.) KvVM-EüM-FVM együttes rendelet a földtani közeg és a felszín alatti víz szennyezéssel szembeni védelméhez szükséges határértékekről és a szennyezések méréséről

[5] Milinki É. (2013): *Ökotoxikológia és környezetvédelem*. Retrieved from https://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2011-0038_03_milinki_hu/ar01s06.html

[6] Feigl V.–Fekete-Kertész I.–Molnár M. (2014): *Csíránövény gyökér- és szárnövekedés gátlási teszt*. <http://enfo.agt.bme.hu/drupal/sites/default/files/>

AZ ALKALMAZOTT CSÍRÁNÖVÉNY- TESZT BEMUTATÁSA

Az MSZ-szabvány szerint előírt csíránövény-teszt során a csírázó magvak érzékenységét használjuk fel szennyezett vizek vagy veszélyes hulladékok elhelyezhetőségének megítélésénél. A teszt előnye, hogy a vizsgálathoz felhasználható magok könnyen tárolhatóak és az év folyamán bármikor beszerezhetőek. [5]

Több szárazföldi növényfajta is alkalmas talaj-, üledék- és vízminták környezet-toxikológiai vizsgálatára. Ezekben a növényekben a közös az, hogy toxikus anyaggal kapcsolatba kerülve csírázásuk és növekedésük gátolt. A toxikus hatás a csírázóképeség gátlása vagy a gyökér- és szárhosszak mérése alapján becsülhető meg. Erre a célra alkalmazható tesztnövény például a kerti zsázsa, a fehér mustár és a közönséges búza. [6]

A csíránövény-teszt során leggyakrabban a fehér mustármagot alkalmazzák. Ez a növény a szennyezőanyagok széles skálájára érzékeny, ezért számos ökotoxikológiai tesztnél alkalmazható. [5] A fehér mustár a káposztafélék vagy más néven keresztesvirágúak (*Brassicaceae*) családjába tartozik, egynyári, elágazó szárú növény, lomblevelei 10 cm hosszúak, nyelesek és karélyosak, sárga virágai bogernyőben állnak. Toktermése 4 cm hosszú. A növény magjai aprók (kb. 1 mm-esek), gömbölyűek, sárgák vagy világosbarnák, ízük enyhén csípős. [6]

Célok, módszer

Kísérleteink során végső célunk az ipari iszapban (konverteriszap) található nehézfémek, különböző növényfajtákon belüli akkumulációjának meghatározása, ezen elemek koncentrációjának csökkentése növényekkel. Ezen fitoextrakciós laborkísérletek előkészítésére csíránövény-tesztet végeztünk azzal a céllal, hogy meghatározzuk a növényneveléshez szükséges legmegfelelőbb, legtolerálhatóbb iszapkeveréket.

A LABORKÍSÉRLETEK ELŐKÉSZÍTÉSE IPARI ISZAPOKKAL

A csíranövény-teszt során különféle talajok és a konverteriszap keverékeit alkalmaztuk. Az iszap talajokba történő bekeverési arányai az alábbiak voltak: 20–40–60–80–100%. A keverésekhez használt talajok típusai:

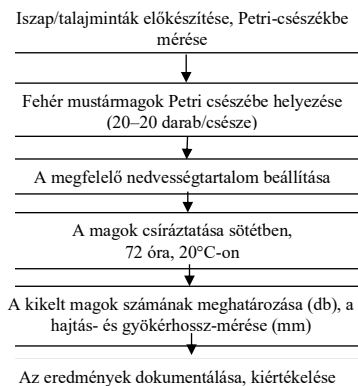
- savanyú, barna erdőtalaj (pH: 4,5);
- csernozjom (pH: 8,5);
- lösz (pH: 8,1);
- szikes (pH: 8).

A talajok begyűjtési helyei a következők voltak: savanyú, barna erdőtalaj – Soproni-hegység; csernozjom- és lösztalaj – Dunaújváros; szikes talaj – Kiskunság.

CSÍRANÖVÉNY-TEST

A csíranövény-teszt során az iszap- és talajmintákat a teszt előtt előkezeltük, azaz szárítottuk és porítottuk. A bennük található szerves részeket (gyökerek, vízi élőlények vázai) eltávolítottuk. A megfelelő nedvességtartalom beállítása és a magok bekerülése után a csíráztatás 20 °C hőmérsékleten, sötétben történt, 72 órán keresztül. A teszt végén a magok csíráztatását figyeljük meg, megszámloltuk a kicsírázott magok számát (db), illetve megmértük a hajtás- és gyökérhosszúságokat (mm).

3. ábra. A csíranövény-teszt lépései



Eredmények

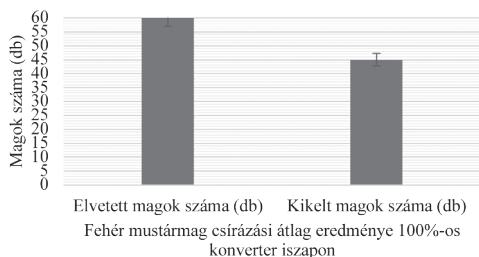
A csíranövény-tesztek során három sorozatot készítettünk el, és ezek átlagértékei alapján értékeltük ki a kapott eredményeket.

Elsőként a kikelt magok számát határoztuk meg, majd kiszámítottuk ezek arányát az elvetett magok számához viszonyítva. Ezután a csírázásnak indult magok hajtásainak és gyökereinek hosszát mértük meg.

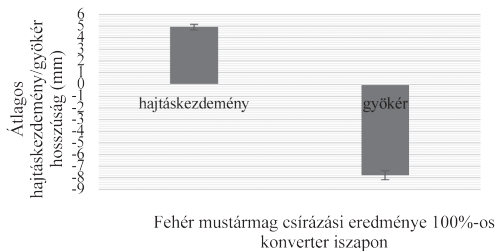
A 100%-OS KONVERTERISZAP CSÍRANÖVÉNYTESZT-EREDMÉNYE

100%-os konverteriszap esetén az elvetett fehér mustármagok 75%-a csírázásnak indult (3. ábra), a gyökérzet hossza 1,5-szer volt nagyobb, mint a hajtásoké (4. ábra).

4. ábra. A konverteriszapon kikelt átlagos magszám (db)



5. ábra. A konverteriszapon kicsírázott fehér mustármagok átlagos szár és gyökérhossza (mm)

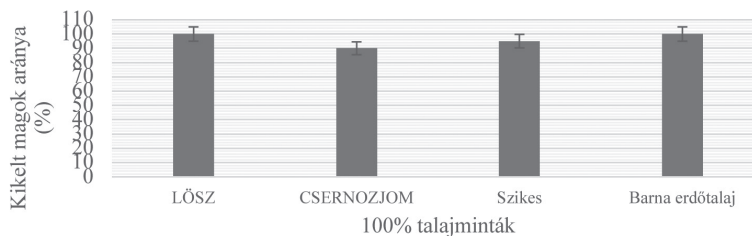


A 100% TALAJMINTÁK CSÍRANÖVÉNY-TESTZT EREDMÉNYEI

Ha a 100%-os talajmintákkal végzett csíranövény-teszt eredményét összehasonlítjuk a 100%-os konverteriszap-teszt eredményeivel, akkor megállapítható, hogy míg a konverteriszapon a magok 75%-a indult csírázásnak, addig a talajok esetén ez az arány 90–100%-os volt (6. ábra).

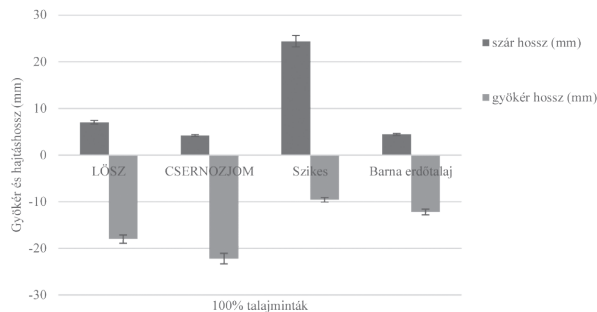
A négyféle talajtípus közül a legjobb kikelési arányt a lösz- a savanyú és barna erdőtalaj esetén figyelhettünk meg. A talajok közül a csernozjomtalajjal kapott kikelési arány volt a legkisebb (90%), de ez még nem sorolható a rossz csírázási eredmények közé.

6. ábra. A 100%-os talajmintákon kikelő magok aránya (%)



A 7. ábrán mutatjuk be a négyféle talajon csírázásnak indult fehér mustármagok átlagos gyökér- és szárhosszát (mm). Jól látszik, hogy a legnagyobb átlagos szárhosszt és a legkisebb átlagos gyökérhosszt a szikes talaj fehér mustármagjai mutatták. A többi talajnál a gyökérhosszúságok meghaladták a szárhosszúságokat. A lösztalajnál 2,5-szer, a csernozjomnál 5,5-ször, a barna erdőtalajnál 3-szor volt hosszabb a gyökérhossz, mint a szárhossz.

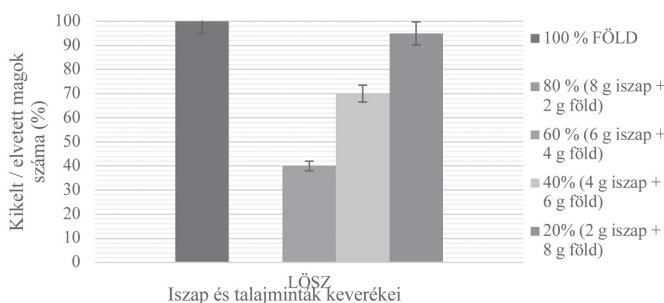
7. ábra. A 100%-os talajmintákon kicsírázott magok gyökér- és szárhossza (mm)



A CSÍRANÖVÉNY-TESZTEK EREDMÉNYEI KONVERTERISZAP ÉS TALAJKEVERÉKEK ESETÉN

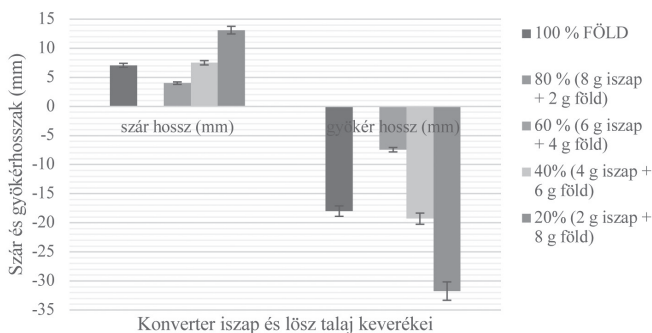
A 8. és 9. ábra mutatja be a konverteriszap és lösztalaj keverékein kapott kikelt magok arányát és a fehér mustármagok átlagos gyökér- és szárhosszát. A konverteriszap 20%-os aránya még tolerálható volt a magok számára. A kikelt magok aránya ebben az esetben 95% volt, ami majdnem megfelel a 100%-os talajénak. A konverteriszap 60%-os arányú bekeverése a lösztalajba már közel feleannyi mag kikelését eredményezte. Az iszap ilyen arányú jelenléte a talajban már erősen gátolta a fehér mustármagok csírázási képességét.

8. ábra. A konverteriszap és lösztalaj-keveréken kikelt magok aránya (%)



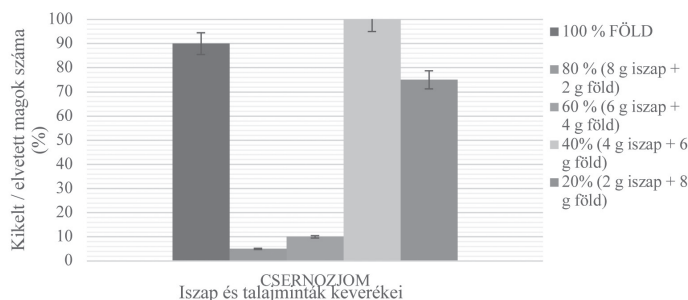
A 9. ábrából jól leolvasható, hogy a konverteriszap 20%-os bekeverési aránya jótékony hatással volt a gyökér- és szárhossz nagyságára, mely ebben az esetben majdnem kétszer nagyobb lett, mint a 100%-os talaj esetében.

9. ábra. A magok szár- és gyökérhossza konverteriszap és lösztalaj-keveréken (mm)



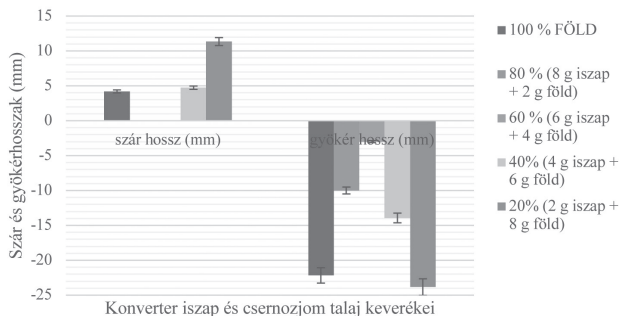
A 10. és 11. ábra mutatja be a konverteriszap és csernozjomtalaj keverékein kapott kikelt magok arányát és a fehér mustármagok átlagos gyökér- és szárhosszát. Ennél a talajtípusnál a konverteriszap 40%-os aránya mutatta a legnagyobb kikelt magok arányát (100%). A kikelt magok aránya ebben az esetben meghaladta a 100%-os talajét (90%). A konverteriszap 60 és 80%-os arányú bekeverése a talajba már 9 és 18-szorosan kisebb mag kikelést eredményezett a 100%-os talajéhoz viszonyítva.

10. ábra. A konverteriszap és csernozjomtalaj-keverékein kikelt magok aránya (%)



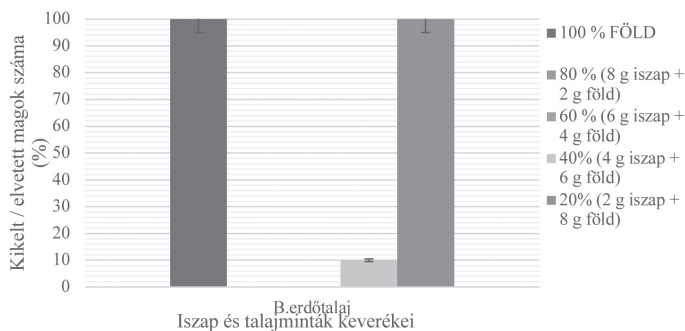
A 11. ábra alapján elmondható, hogy itt is a konverteriszap 20%-os bekeverési aránya volt a legkedvezőbb a gyökér- és szárhossz növekedésére. Míg a szárhossz több, mint kétszerese lett a 100%-os talajon kifejlődött szárhosszoknak, addig a gyökérhosszok között jelentős különbség nem volt megfigyelhető. Az iszap 60 és 80%-os arányú jelenlétében már csak gyökérkezdemények jelentek meg a magokon, szárak nem fejlődtek ki.

11. ábra. A magok szár- és gyökérhossza konverteriszap és csernozjomtalaj-keverékein (mm)



A 12. és 13. ábra mutatja be a konverteriszap és barna erdőtalaj keverékein kapott kikelt magok arányát és a fehér mustármagok átlagos gyökér- és szárhosszát. Ennél a talajtípusnál a konverteriszap 20 és 40%-os arányánál kaptunk eredményeket, a 60 és 80%-os bekeverési aránynál nem csírázott ki egy mag sem. Jobb eredményeket a 20%-os iszaparány mutatott, ennél a kikelt magok aránya megegyezett a 100%-os talaj arányával. A konverteriszap 40%-os arányú bekeverése esetén a csírázásnak indult magok aránya tizedrésze lett a 20%-os arányhoz képest.

12. ábra. A konverteriszap és barna erdőtalaj talajkeveréken kikelt magok aránya (%)



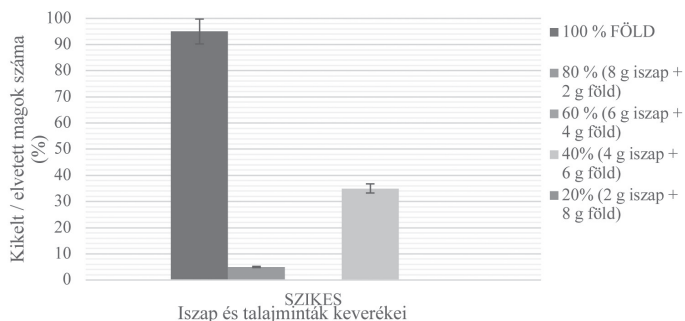
A 13. ábra alapján megállapítottuk, hogy ennél a talajfajtánál a konverteriszap 20%-os bekeverési aránya volt a legkedvezőbb a gyökér- és szárhossz növekedésére. A szárhossz több, mint háromszorosa, a gyökérhossz pedig másfélszerese lett a 100%-os talajon kifejlődött kezdeményeknek.

13. ábra. A magok szár- és gyökérhossza konverteriszap és barnaerdőtalaj-keveréken (mm)



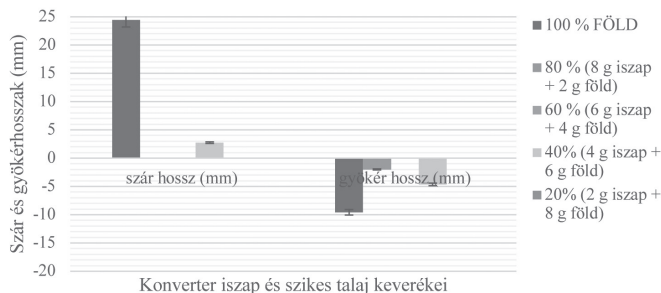
A 14. és 15. ábra mutatja be a konverteriszap és a szikes talaj keverékein kapott kikelt magok arányát és a fehér mustármagok átlagos gyökér- és szárhosszát. A szikes talajos keverékek esetében nem volt előnyös a konverteriszap jelenléte. Eredményeket csak a 40%-os iszaparány mutatott, ennél a kikelt magok aránya 2,5-szer volt kisebb (35%), mint a 100%-os talaj csírázási aránya (95%).

14. ábra. A konverteriszap és szikes talaj talajkeveréken kikelt magok aránya (%)



A 15. ábrából levonható az a megállapítás, hogy a szikes talajnál a konverteriszap 20%-os bekeverési aránya sem volt olyan kedvező, mint a többi talajtípusnál. A szárhossz tizedakkora, a gyökérhossz pedig feleakkora lett, mint a 100%-os talajon kifejlődött szár és gyökér.

15. ábra. A magok szár- és gyökérhossza konverteriszap és szikestalaj-keveréken (mm)



Az eredmények értékelése, következtetések

A csíranövény-tesztek eredményei alapján megállapítható, hogy a konverteriszap a négy talajtípus közül leginkább a csernozjom- és a lösztalajjal való bekeveréssel mutatott jobb csírázási és hajtás-gyökérhossz-eredményeket. A 100%-os konverteriszap gátolta a csírák hajtásainak és gyökereinek növekedését, de ennek 20%-os bekeverése a kontrolltalajokhoz képest jelentős serkentést mutatott mind a csírázásnak indult magok számában, mind a hajtások és gyökerek fejlődésében. Ezek alapján a későbbi laborkísérleteink során az iszapbekeverési arányokat 5–10–15–20–25%-os arányban határoztuk meg.

Köszönetnyilvánítás

A kutatást az EFOP-3.6.2-16-2017-00018 TERMELJÜNK EGYÜTT A TERMÉSZETTEL – AZ AGRÁR-ERDÉSZET MINT ÚJ KITÖRÉSI LEHETŐSÉG és az EFOP-3.6.1.-16-2016-00003EFOP-3.6.1- 16-2016-00003 K+F+I FOLYAMATOK HOSSZÚTÁVÚ MEGERŐSÍTÉSE A DUNAÚJVÁROSI EGYETEMEN projekt támogatta.

The ozone productivity as a function of feed gas humidity

Abstract: At the present state of the art of the ozoniser constructing technology the humidity of the feed gas substantially reduces the ozone yield. That is, for the satisfactory operation a very expensive equipment for drying air is necessary. The novel ceramic-based ozoniser devices using surface discharge from discharge electrodes placed on the surface of a high purity alumina ceramics plate with the aid of an induction conducting sheet embedded inside seems to give an appropriate solution to this problem. The effect of the humidity on the humidity on the ozone productivity of this surface discharge type ozoniser devices was investigated both for a.c. and travelling wave excitation modes. The ozone productivity was discovered to less depend on the humidity than yield of the conventional ozonisers. The effect of humidity on the ozone generation rate by pulsing differs between positive and negative exciting voltages. The decomposition of ozone proved to be a thermal activated process.

Keywords: Ozone, humidity of feed gas; surface discharge; ceramic made ozoniser.

** Dunaújvárosi Egyetem,
Műszaki Intézet, Természettudományi és Környezetvédelmi Tanszék*

E-mail: kisse@uniduna.hu

*** Dunaújvárosi Egyetem,
Műszaki Intézet, Természettudományi és Környezetvédelmi Tanszék*

E-mail: kovacsbe@uniduna.hu

[1] Masuda, S.–
Kiss, E. (1983): Proc.
of 1983 Annual
Meeting of the Insti-
tute of Electrostatics
Japan. (Okt. 22–23,
1983 in Tokyo)

Introduction

The application of ozone increased considerably during the last two decades, because ozone is the second strongest oxidizing material after fluorine and in contrast with the conventionally used oxidizing agents it is a pollution free gas, decomposing into oxygen after a certain time leaving no hazardous substances in the place of application. However, the cost of the ozone generation is very high, because of the low energy efficiency of the ozone generating processes in the conventional ozone generators practically being used and, because the ozone yield of this equipment greatly by increasing humidity of the feed gas (above the Dewpoint – 35 °C practically there is no ozone production in the conventional ozonisers). The necessity of the air dryer raises considerably the cost of the ozoniser. In most of the applications the ozone is generated from dried air, and is fed into moist air or water for use. Developing an ozoniser possible to work with humid air at reasonable efficiency provides a great advantage. There are great efforts world-wide to achieve this innovation.

One of the appropriate solutions is provided by the ceramic-made ozonisers of surface discharge type proposed by the authors. This uses surface discharge from discharge electrodes placed on the surface of a high purity alumina ceramic plate or cylinder aided by the action of an induction conductive sheet embedded inside. [1] It has among others a very remarkable property, namely, the dependence of ozone yield on humidity of the feed gas is substantially less than that of the conventional ozonisers. [1] The more detailed investigation of this phenomena was the object of the work reported below.

Experimental apparatus

The ceramic-based ozoniser devices have a variety in size and geometrical shape. In the present investigation, however the ozoniser as shown in *figures 1, 2* and *fig. 3 (b, c)* were tested.

Figure 1. Ozoniser Panel Tested

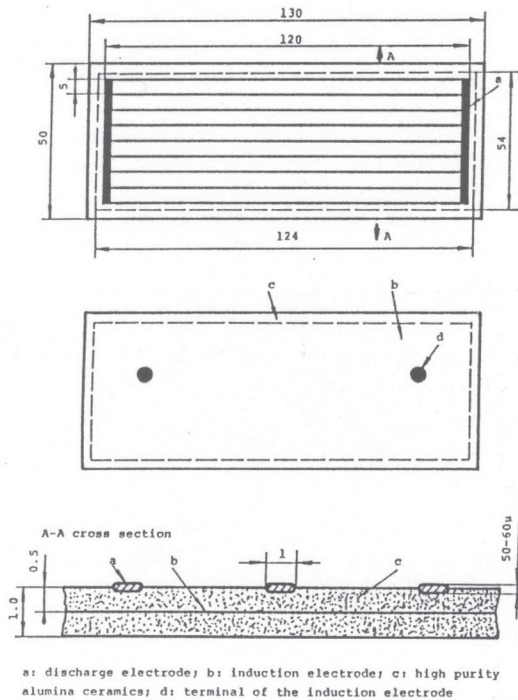


Figure 2. Ozoniser Cylinder Tested

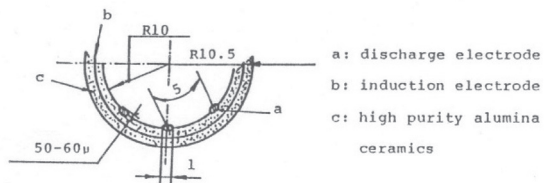
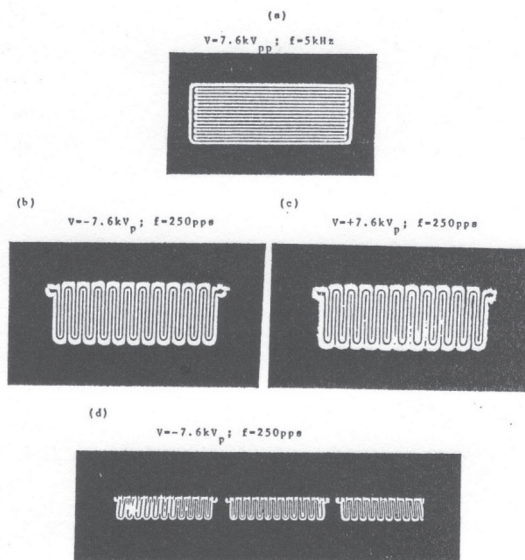


Figure 3. Light Emitted Ozoniser Panel Tested



The ozonisers shown in *figs. 1* and *2* have a total length of 1m in their discharge electrodes, whereas the third one has a meander-like discharge electrode with 0,92m in length. The cylindrical type ozoniser (*fig. 2*) represents a practically applicable version of the plate type (*fig.1*). The experimental test arrangement is shown in *fig.4*. The power supply used for the ozonisers of *figs. 1* and *2* is a sinusoidal oscillator with an output impedance much smaller than those of the ozoniser. For exciting the meander-type ozoniser, a nanosecond-pluse voltage is used, generated by a circuit as shown in *figure 5*. Its input and output waveforms are illustrated in *fig.6*.

Figure 4. The Experimental Arrangement

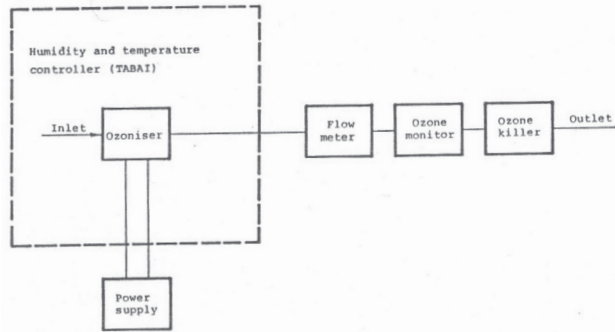
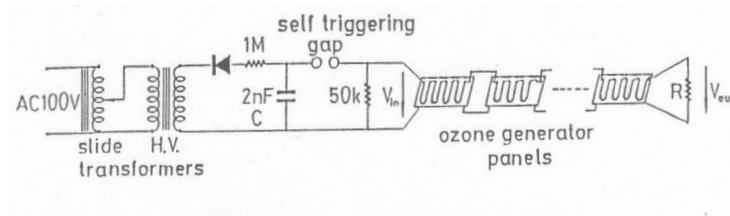
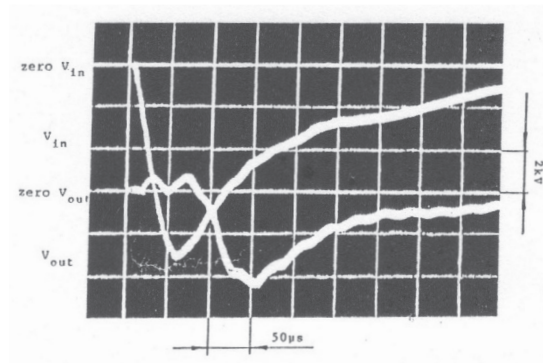


Figure 5. Experimental Setup for Travelling Wave Pulse Energisation of Meander Type Ozoniser Panels
 (VP = -7.6kV; Th = 100nsec; f = 250pps; 9 modules L = 8.28m)



Figures 6. Pulse Waveform at Inlet and Outlet



Results

The ozone generation rate measured for the plate type ozoniser (*fig.1*) is plotted against relative humidity of the feed air in the *fig.7* for different inlet temperatures. The operating conditions of this ozoniser are: $V=7\text{kVpp}$, $f = 5\text{kHz}$ and $Q = 3.7\text{ m}^3/\text{h}$. The point A indicates, for the purpose of reference, the relative humidity at 20°C corresponding to -35°C Dewpoint beyond which the conventional type ozoniser indicates a great performance degradation.

It should be noted the present ceramic-ozoniser yields even at 90% relative humidity as high as more than 30% of its value at dry air. Next, the ozone generation rate of the same ozoniser (*fig.1*) is measured, as a function of the inlet gas temperature for different relative humidity. The results are presented in *fig.8*. The function has proved to be linear against the reciprocal of absolute temperature. Thirdly, the humidity dependence of the ozone production is also investigated for the cylindrical ozoniser. The results were given in *figure 9*. It can be seen that the humidity induced performance degradation is even less this case. Finally, the ozone productivity of the meander type ozoniser with 9 panels connected in series, so as to from a transmission line ozoniser of surface discharge type, is measured at different flow rates and relative humidities. The results are to be seen in the figure 10. The peak voltage is 7.6kV for both negative and positive travelling pulse. The marks of (-) and (+) are indicating the results of the negative and positive pulse excitations, respectively.

Figure 7. Effect of Humidity on Ozone Yield of the Ozoniser of the Fig. 1

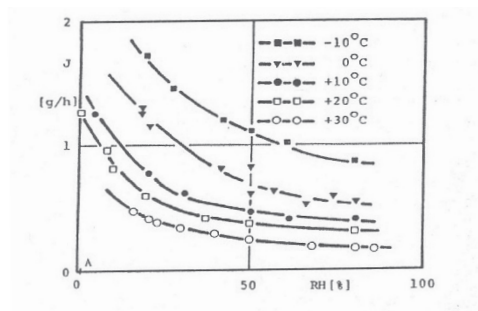


Figure 8. Effect of Temperature on Ozone Yield of the Ozoniser of the Fig. 1

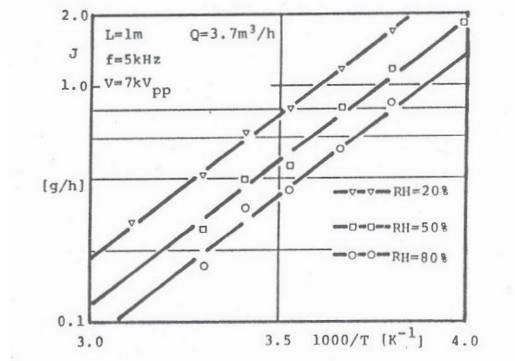


Figure 9. Effect of Humidity on Ozone Yield of the Ozoniser of the Fig. 2

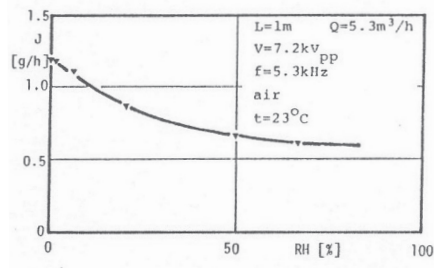
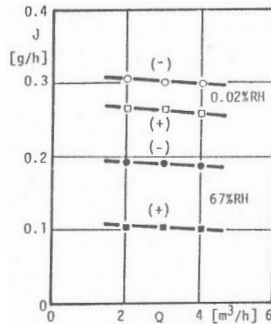


Figure 10. Ozone Yield at Different Flow Rates in the Case of Travelling Wave



The transmission line is terminated with a resistor $R=60\Omega$, roughly equal its surge impedance, so that the pulse voltage reflection is avoided. The repetition frequency used is 250pps. Again in this case, the humidity-induced degradation is less, but the polarity effect is enhanced with increasing humidity.

Conclusions

1. From the curves in fig. 8 being straight lines, it is recognized that the decomposition of ozone in the surface discharge type ozonisers seems to be a thermal activated process with an activation energy of about 0.24eV.
2. The present ozoniser can be used in humid air without a particular dehumidifier (*Fig. 9*).
3. The positive pulse results a significantly lower amount of ozone than the negative one under the same conditions. Hence, it seems that the positive streamer produces a much higher ion temperature promoting the ozone decomposition than the negative one.

Acknowledgement

Thanks for the support of EFOP-3.6.2-16-2017-00018 „Produce together with the nature – agroforestry as a new outbreaking possibility” project.

Önszerveződés HOPG-felületen létrehozott molekuláris rétegekben 1. rész

Összefoglalás: A pásztázó tűszondás mikroszkópiai módszerek – pl. STM, AFM – megjelenése óta a felületi rétegek szerkezetének megfigyelése uralkodó vizsgálati módszerre vált. A grafit egykristály felülete ideális lehetőséget biztosít szénhidrogén molekulák kétdimenziós elrendeződésének vizsgálatára. A szilárd felületen kialakuló molekuláris szerkezetekben uralkodó erők speciális szerkezet kialakulását eredményezik. Modellvegyületek, mint nátrium-laurilszulfát és az óriás polikation, a Keggin-féle $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ közötti kölcsönhatási erők a felületen félhenger alakú micellák, vagy akár egy vonalba rendezett polikationokat alakítanak ki. Az utóbbi szerkezet stabilitása korlátozott és könnyedén átrendeződhet. Vizsgálataink eredményei a továbbiakban a kétdimenziós rétegszerkezetek tervezéséhez, kialakításához járulhatnak hozzá, és a tervezett szerkezetek várható stabilitását is becsülhetjük.

Kulcsszavak: Mikroszkópiai módszerek; polikationok; kétdimenziós rétegszerkezetek.

Abstract: Detailed investigation on the structure of surface layers became one of the most frequently used since the development of Scanning Probe Microscopic methods – such as STM, AFM. The surface of HOPG crystals offer ideal possibilities to study the adsorption hydrocarbons. The adsorption bond on a surface results in a unique structure. In our model study the interaction between sodium dodecyl sulphate, SDS, and the giant polycation. $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ results in the formation of hemi-cylinders or ordered lines of polycations. The later type of layer is not stable so it can rearrange. Our evidences make it possible to design and prepare such surface layers as well as to estimate their stability.

Keywords: Microscopic methods; polycations; surface layers.

*Dunaiújvárosi Egyetem,
Műszaki Intézet, Természettudományi és Környezetvédelmi Tanszék
E-mail: kovacs.imre@uniduna.hu

[1] Binning, G.–Rohrer, H.–Gerbe, Ch.–Weibe, E.(1986): *Phys. Rev. Lett.* P. 49. 57.

[2] Binning, G.–Quate, C. F. (1986): *Phys. Ref. Lett.* Pp. 56. 930–933.

[3] Wiesendanger, R. (1987): *Rastertunnelmikroskopie an nichtkristallinen Festkörpern.*

[4] Bonnell, D. A. (1998): *Progr. in Surface Sci.* 57(3) Pp. 187–252.

[5] Bharat Bhushan(Ed.) (2010): *Springer Handbook of Nanotechnology.* 3rd edition. Berlin: Springer.

[6] Keggin, J. F. (1933): *Nature.* 131. P. 908.

[7] Wallace O’Neil Parker–Jr. Roberto Millini–Imre Kiricsi (1997): *Inorg. Chem.* Pp. 571–575.

[8] BOPAC-C, <http://www.unichem.hu/pdf/termekek/64hu.pdf>

[9] Kiricsi, I.–Molnár, Á.–Pálkó, I.–Fudala, Á.–Nagy, J. B. (1997): *Solid State Ionics.* Pp. 101–103. 793.

[10] Comuzzi, C.–Dolcetti, G.–Trovarelli, A.–Cavani, F.–Trifiro, F.–Llorca, J.–Finke, R. G. *Catal Lett.* 36. P. 75.

Bevezetés

A pásztázó alagút mikroszkópia (STM) megjelenése [1] forradalmi változásokat eredményezett a felülettudományban. Kezdetben a vizsgálatok az atomi szintű felbontás elérésében merültek ki. Később az ún. jól definiált felületek – kevés lépcső, széles teraszok – használata volt jellemző. A jóminőségű grafit – HOPG – ennek tökéletesen megfelelt. A szigetelő anyagok vizsgálata az AFM, azaz atomi erő mikroszkópia kifejlesztése után lehetségessé vált. [2]

A vizsgálati módszerek és kezdeti eredmények birtokában a kutatási célok is változtak. A kutatások elvi szempontból két részre oszthatók: 1. a választott atomi szinten a síkfelület a hordozó szerepét tölti be. 2. a felület maga is vizsgálat tárgyát képezi. Mivel az STM- és AFM-módszerek gyorsan elterjedtek, az utóbbi másfél-két évtized eredményeiből mára már számtalan összefoglaló mű is született. [3] [4] [5]

Az általunk választott reakciójával a nemzetközi szakirodalomban MOF (metal-organic-framework) névvel emlegetett 3D-s szerkezetek egy változatát igyekszünk kialakítani 2D-ben.

Az alumínium, $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ összetett kationja egy jól ismert vegyület. A poli-savakhoz hasonlóan a poli-bázisok esetében ismert ez a Keggin által felfedezett szerkezet. [6] Az ún. Keggin-Al13 szulfát krisztallográfiai szerkezetét Kiricsi és munkatársai már meghatározták. [7]

Az ilyen poli-alumínium ionokat általában nem kristályosítják, hanem vi-
zes oldatban gyártják, forgalmazzák és víztisztítási eljárásokban alkalmazzák.
[8] Rétegrácsos anyagok, rétegek közé ioncserélve egy nagy fajlagos felületű, magas hőmérsékleten is stabil katalizátort lehet előállítani. [9] [10]

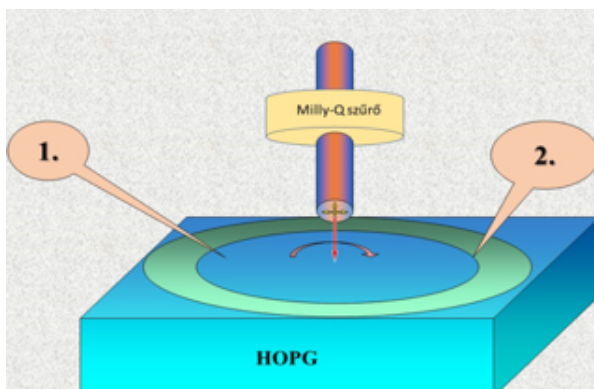
Anyagok és vizsgálati módszerek

ANYAGOK

A vizsgálatokhoz az ún. Al_{13} szulfátot – $\text{Na}[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – még a szerkezet felderítőjétől, Kiricsi Imrétől kaptuk, a kísérleteinkhez desztillált vízben oldottuk, ekkor a pH=4.5 volt és koncentrációja 250 mmol/dm³. A HOPG-kristály felületét ún. lehúzással megújítottuk és az Al_{13}

szulfátot oldat 1-2 μl -ét Milly-Q szűrőn keresztül – ($<0.2\text{ mm}$) – a felületre cseppentettük. A mintán a cseppentést követően kialakult egy gyűrű, melynek közepén a felvitt sőrétgen STM-mérést tudtunk végezni. A módszert Barteau és munkatársai heteropolisavak STM-vizsgálatában már alkalmazták. [11] [12] A kísérlet elvi elrendezése az 1. ábrán látható.

1. ábra. A vizsgálandó oldatból kialakuló durvább felületű perem (2) és a belső terület, ahol több eséllyel alakul ki monoréteg (1)



Kísérleteink második részében a felületre „sodium dodecil sulphat”-ot, azaz SDS-oldatot cseppentettünk (80 mmol/dm^3 SDS). Ezután a felesleges oldatot leöntöttük, majd $150\text{ }\mu\text{mol/dm}^3$ töménységű NaCl-dal ismét cseppentettünk, azaz a felületről az SDS egy részét lemostuk annak érdekében, hogy csak az irreverzibilisen kötött molekulák maradjanak a felületen.

MÓDSZEREK

Egy RHK-STM and STM-100 készülékkel szobahőmérsékleten és normál levegőben végeztük az STM- és STS-méréseket. Az STM-tűt egy 0.1 mm átmérőjű Pt/Ir drótból a mérések előtt frissen készítettük. A felvételeket a $+0.3\text{ V}$ – 1.5 V mintafeszültség és a 0.1 nA – 1.5 nA alagútáram tartományban topografikus, azaz kons-

[11] Barteau, M. A.–Lyons, J. E.–Song, I. K.–Catal. J. (2003) 216. P. 236.

[12] Song, I. K.–Barteau, M. A. (2004): Langmuir. 20. P. 1850.

[14] Oszkó, A.–Kiss, J. –Kiricsi, I. (1999): *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1. P. 2665.

[15] Mercury 1.3
Copyright CCDC
2001–2004.

tans alagútáram üzemmódban rögzítettük. Az STM-képek feldolgozásához a WSxM programját használtuk. [13] A röntgen fotonelektron-spektroszkópiai mérésekhez a KRATOS, XSAM800 készüléket használtuk a felületen az alumínium jelenlétének kimutatására, mind az Al K α , mind a Mg K α röntgen-fotonokkal gerjesztve a felületet. Mindkét fotonenergiára szükségünk volt a felületi elemek – Al, O, Na és S – egyértelmű azonosítására.

A DFT-számításokkal kapott molekulapályák ionizációs energiáit összevetettük a vegyérték sáv fotonelektron-spektrumával. Méréseink szerint az Al 2p esetében a 74.8 eV, valamint az O 1s 532.2 eV. pályák helyzete csak kismértékben tér el a mások által is megfigyelt adatoktól. [14]

Az eredményeink értelmezéséhez, megjelenítéséhez a „Mercury, CCDC” programot használtuk. [15]

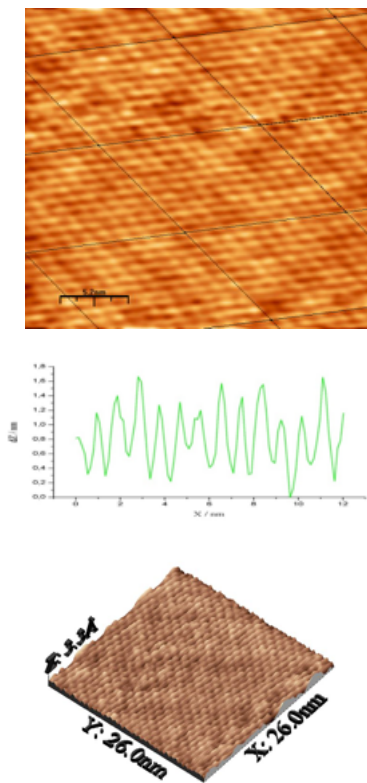
Eredmények és értelmezésük

A POLI AL₁₃ ELRENDEZŐDÉSE HOPG-N

A kísérleti részben leírtak szerint egy friss grafit felületre a $\text{Na}[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ só vizes oldatát cseppentve olyan rétegeket kaptunk 1. szabályos, sík teraszokat láthatunk, jellemzően kb. 1nm-es magasságú lépcsőkkel, 2. *ábra*.

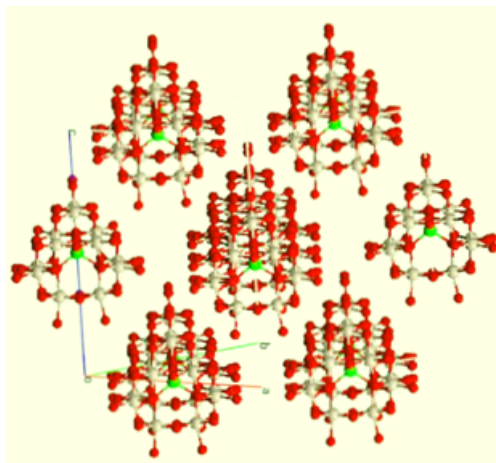
A „hibamentes” területeken sikerült jó felbontást kapni az egyes egységek elrendeződéséről.

2. ábra. Az ábra alsó részében egy sík terület legrészletesebb felbontását láthatjuk.



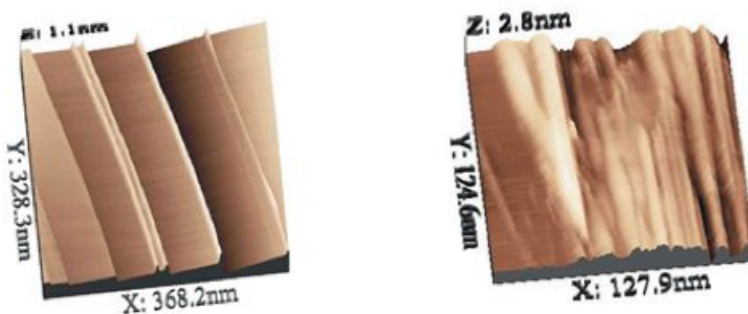
A 2. ábra képén a WSxM programmal kapott átlagos elemicella paraméterei 1.35 nm x 0.9 nm és $R=85^\circ$. A míg a tömbi 1.7 nm x 1.7 nm x 1.7 nm élhosszúságú szabályos kockától eltér. Az értelmezéséhez segítségül kell hívjuk a krisztallográfiai adatokat és azokkal megszerkesztjük az Al₁₃-egységek elrendeződését láthatjuk. Az Al-atomokat O-hidak kötik össze és az egyes egységeket OH-csoportok zárják le (3. ábra). A legbelső helyzetű alumínium tetraéderesen koordinálódik. A 3. ábrán látható egy elemicella és környezete.

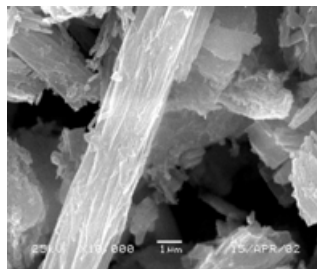
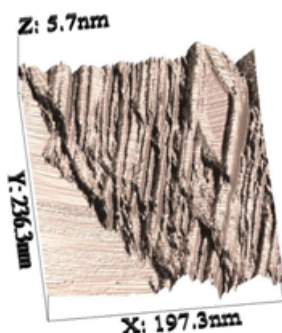
3. ábra. A Keggin-típusú egységek elrendeződése egy kristályos, tömbi szerkezetben. Az elemi cella oldalait is feltüntettük.



A fenti szerkezeten nem látszanak a töltéskompenzáló ionok, szulfátok és Na^+ és a kristályvíz molekulák sem! Megfigyeltünk még további, jellegzetes, teraszos szerkezeteket, melyek nem alakítottak ki szabályos teraszt, de jellemzően 1 nm-es szabálytalan lépcsőzetes szerkezet jött létre (lásd 4. ábra). A jellegzetes Al13 képeket az ábra jobb alsó képével is összevethetjük, ahol egy SEM-kép látható. Megfigyelhetjük, hogy mindkét léptékben – az STM-képeken is mind a SEM-képeken az egy dimenziós növekedési vagy rendezési irány dominál.

4. ábra. Változatokat mutat be a grafit felületén kialakuló jellegzetes Al13 rétegekre.

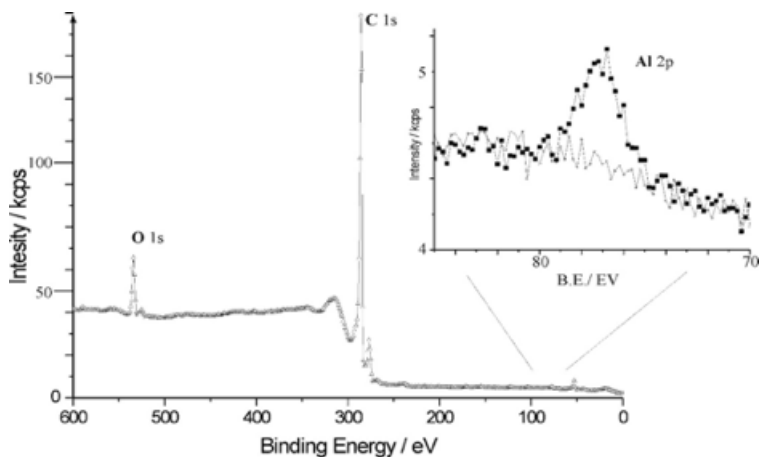




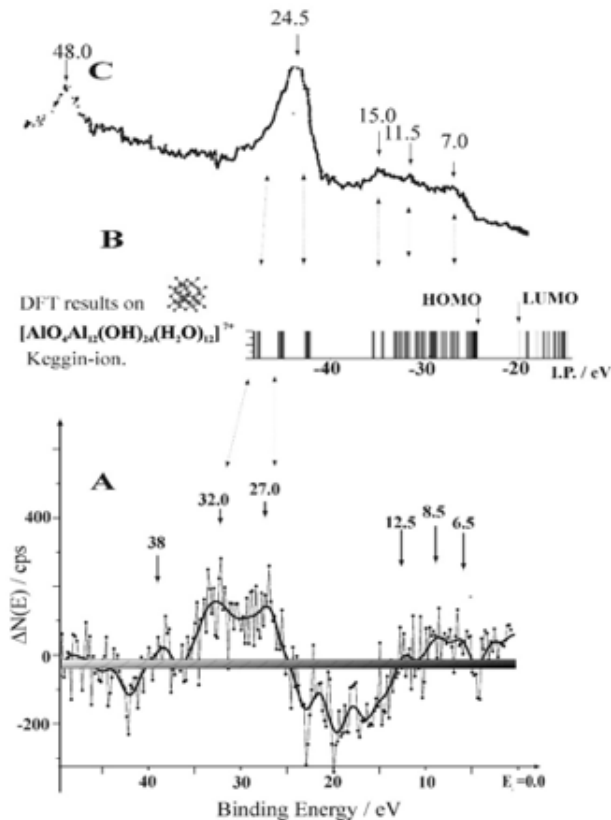
XPS VIZSGÁLATOK

Monokromatikus röntgen fotonokkal gerjesztve a felületet a spektrumot a C1s csúcs dominálja (5. ábra). A vékony rétegben jelen lévő szervesetlen szerkezeten átjönnek a hordozóból, HOPG-ből jövő elektronok. Az oxigén és az Al-jel az, amit még a Keggin-réteghez rendelhetünk. A következő, 6. ábra a vegyérték elektronok tartományát mutatja.

5. ábra. A vékony rétegben a grafiton levő $\text{Na}[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ áttekintő XPS spektruma



6. ábra. A vegyérték-elektronok – 0–50 eV kötési energiájú – tartománya az XPS-spektrumon, C, B rész, középen a DFT számításokkal Keggin-szerkezetre kapott MO-pályák elhelyezkedése. Alul, A részben a vizsgált tartományban a spektrum változását mutatja eltérő fedettségénél.



Köszönetnyilvánítás

A kutatást az EFOP-3.6.2-16-2017-00018 „Termeljünk együtt a természettel – az agrárerdészet mint új kitörési lehetőség” című projekt támogatta.

Önszerveződés HOPG-felületen létrehozott molekuláris rétegekben 2. rész

Összefoglalás: A pásztázó tűszondás mikroszkópai módszerek – pl. STM, AFM – megjelenése óta a felületi rétegek szerkezetének megfigyelése uralkodó vizsgálati módszerré vált. A grafit egykristály felülete ideális lehetőséget biztosít szénhidrogén molekulák kétdimenziós elrendeződésének vizsgálatára. A szilárd felületen kialakuló molekuláris szerkezetekben uralkodó erők speciális szerkezet kialakulását eredményezi. Modellvegyületek, mint nátrium-laurilszulfát és az óriás polikation, a Keggin-féle $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ közötti kölcsönhatási erők a felületen félhenger alakú micellák, vagy akár egy vonalba rendezett polikationokat alakítanak ki. Az utóbbi szerkezet stabilitása korlátozott és könnyedén átrendeződhet. Vizsgálataink eredményei a továbbiakban a kétdimenziós rétegszerkezetek tervezéséhez, kialakításához járulhatnak hozzá, és a tervezett szerkezetek várható stabilitását is becsülhetjük.

Kulcsszavak: Mikroszkópai módszerek, polikationok, kétdimenziós rétegszerkezetek.

Abstract: Detailed investigation on the structure of surface layers became one of the most frequently used since the development of Scanning Probe Microscopic methods – such as STM, AFM. The surface of HOPG crystals offer ideal possibilities to study the adsorption hydrocarbons. The adsorption bond on a surface results in a unique structure. In our model study the interaction between sodium dodecyl sulphate, SDS, and the giant polycation. $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ results in the formation of hemi-cylinders or ordered lines of polycations. The later type of layer is not stable so it can rearrange. Our evidences make it possible to design and prepare such surface layers as well as to estimate their stability.

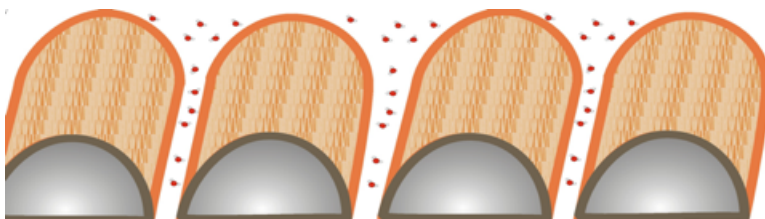
Keywords: Microscopic methods, polycations, surface layers.

*Dunaiújvárosi Egyetem,
Műszaki Intézet, Természettudományi és Környezetvédelmi Tanszék
E-mail: kovacs.imre@uniduna.hu

AZ Al_{13} – KEGGIN IONOK KÉNYSZERÍTETT ELRENDEZŐDÉSE

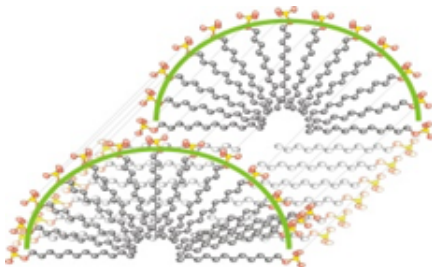
Tenzid molekulák vizes oldatban henger alakú micellákat hoznak létre. Korábbi szakirodalmi adatok szerint grafit, HOPG-felületen hemi-cilindereket képeznek a felületen. Azok a molekulák viszont amelyek a grafithoz közvetlenül kapcsolódnak lényegesen erősebben kötődnek a felülethez. Ez az energetikai különbség abban is megnyilvánul, hogy alkalmasan választott oldószerrel a felső réteg, illetve rétegek eltávolíthatók és az irreverzibilisen kapcsolódó molekulák megőrzik a kezdeti elrendeződést. Az általunk használt molekula az SDS, $C_{12}H_{25}SO_4Na$ rendelkezik egy hosszú apoláros résszel és poláros fejrésszel. A felületi elrendeződés miatt a poláros részek polárossal vannak szomszédságban. Ugyanígy az ionos részek is egymás felé néznek, ily módon kialakítva egy-egy ionos, poláros „utcát” vagy csatornát. Feltételezésünk az volt, hogy ha ezután cseppentjük fel a poli-alumínium-oldatot a felületre, kialakulhat Al_{13} egységekkel egy gát, és ezzel párhuzamos lesz a következő sor is (7. ábra). A következő, 8. ábrán a micellát alkotó molekulák elrendeződése látszik (A), valamint az amikor a felületen a csak az irreverzibilis réteg van jelen (B) és (C) amikor az Al_{13} egységek is elrendeződtek.

7. ábra. A felülethez kötődő hemi-cilinderes micellák sematikus képe

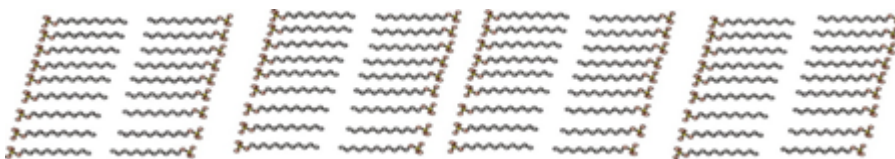


8. ábra. A félcilinderes micellák belső szerkezete (A), a felső réteg eltávolítása után a felületen maradó, irreverzibilis réteg (B), valamint az Al_{13} egységek elképzelt rendeződése az irreverzibilis tenzidek hatására

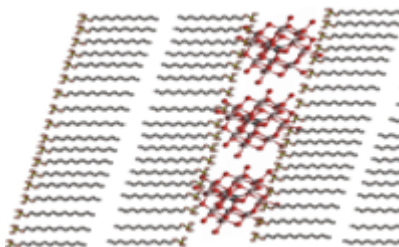
A.



B



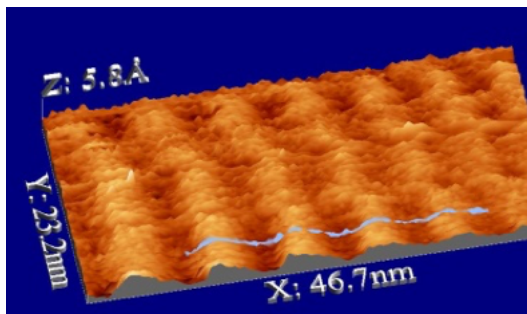
C



A valóságban a felületen megkötött félhengeres elrendeződést STM-mel követve a kontraszt eltér attól, amit vártunk, de a kompenzáló kationok és a víz mint oldószer vagy hidrátburok, magyarázza a mért kis korrugációt (9. ábra).

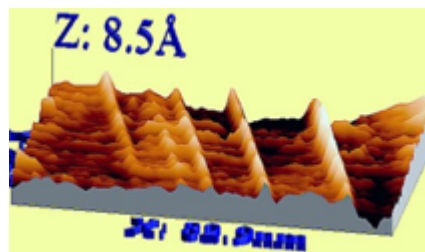
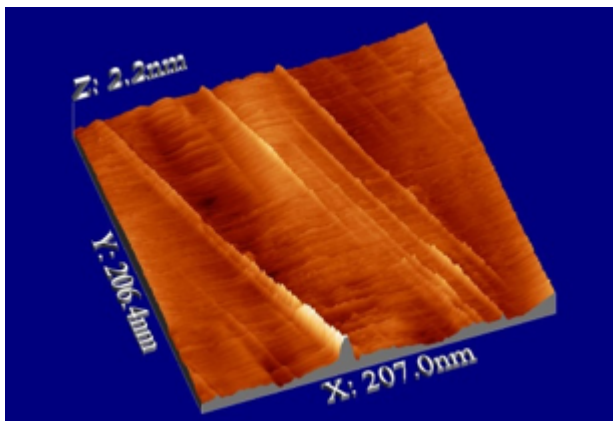
A NaCl-oldattal lemosott mintáról többszöri próbálkozással sem sikerült értékelhető STM-képet kapni. A várt elrendeződést néhány esetben sikerült megtalálni (10. ábra). Ugyan a felületen a vonalsűrűség elmarad a várttól, de az elektrosztatikus taszítást a $7+$ ionok között eddig nem vettük figyelembe, de ez, ha az elmélet igaz, egy kevésbé kiegyenlített erőterben van. A várt, illetve kényszerített, vonalas szerkezet csak átmenetileg bizonyult stabilnak, mert a vonalas elrendeződés helyett egy 2D-os rend alakult ki, de lényegesen nagyobb elemi cellával, mint tenzid nélkül (11. ábra).

9. ábra. Az SDS félhengerek STM leképezése

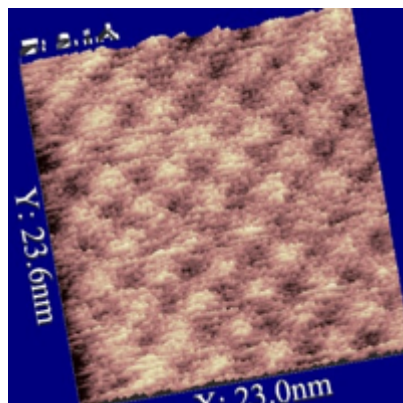
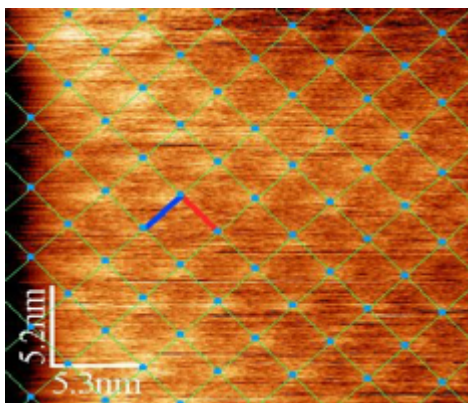


A töltéskompenzáló kationok, Na⁺ és vízmolekulák is jelen vannak a felületen.

10. ábra. Az SDS molekulákkal „elővonalazott” felületen megkötődő Al₁₃ egységek kiemelkedő, azonos szélességű és magasságú soraival



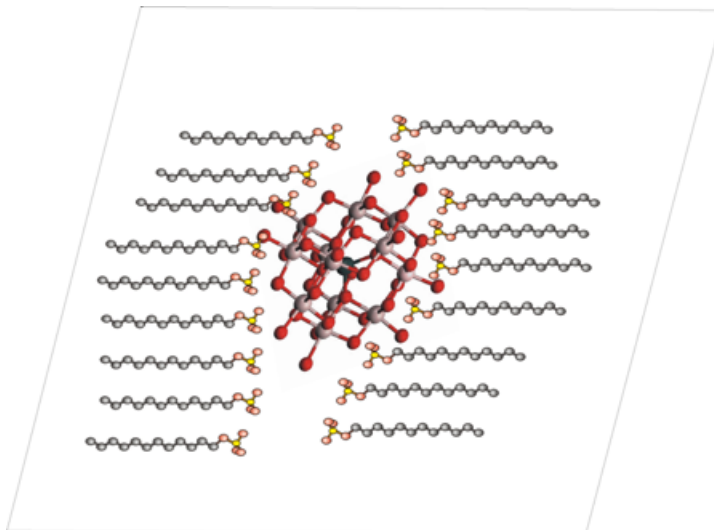
11. ábra. Az Al₁₃ és SDS molekulák között kialakuló spontán elrendeződés. Felülnézetben és perspektivikusan ábrázolva. Az átlagos elemi cella 3.25 nm x 2.9 nm, R=90°



A 11. ábra szerinti spontán elrendeződés értelmezését láthatjuk a 12. ábrán. Az SDS-molekulák egy része feltehetőleg elmozdult a grafiton és az Al_{13} egységek körül rendeződik.

Hasonló vizsgálatokat végeztünk szulfo-szalicilsav, benzonsav impláttal is, azonban a leképzések nem sok szerencsével jártak.

12. ábra. Az Al_{13} -egységet az SDS-molekulák körülveszik és az így kialakult egységek



Következtetések

Az eredményeinket a következő pontokban foglalhatjuk össze:

1. HOPG-felületen az Al_{13} -Keggin egységek egymolekulás rétegben rendeződnek, de ennek a rétegnek az elemicellája eltér a $Na[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}](SO_4)_4 \cdot 10H_2O$ só kristályszerkezetétől.
2. Nagyobb felületi fedettség esetén jellemzően „oszlopos” rendet látunk.

3. A grafitfelületet SDS-molekulákkal előre módosítva szigorúan párhuzamos vonalakba kényszerített szerkezet alakul ki.
4. A módosító molekulák rendező hatása nem egységes. Az Al_{13} -ionok polarizálják a sorokba rendezett SDS-réteget és egy új, 2D-ben rendezett réteg jött létre, melynek cellamérete - 3.25 nm x 2.9 nm, $R=90^\circ$.

Köszönetnyilvánítás

A szerző köszönetet mond először néhai Guczi László professzornak aki az MTA IKI-ben lehetővé tette a bemutatott kutatást, Schay Zoltán és Stirling András professzoroknak az XPS-mérésekhez, illetve a DFT-számításokban nyújtott segítségükért, valamint a Katalizátor Kutató osztály munkatársainak.

Köszönetnyilvánítás

A kutatást az EFOP-3.6.2-16-2017-00018 „Termeljünk együtt a természettel – az agrárerdészet mint új kitörési lehetőség” című projekt támogatta.

Vékony - C, N, CN_x és CSi_x felületi rétegek létrehozása és jellemzése elektronspektroszkópiai és mikroszkópiai módszerekkel

Összefoglalás: Felületek mechanikai és korróziós védelmére szokás kialakítani védőréteget. Szénttartalmú kiindulási anyagok alkalmazásával vákuumkamrában grafitos, nanogyémánt (DLC) vagy ezek vegyes rétegei jöhetnek létre. Nitrogén tartalmú molekulákból (N₂, NH₃) kiindulva nitrid rétegek alakulhatnak ki. A két elem – C és N – együttes alkalmazását egy elméleti számítás motiválta. Ha az ún. β-C₃N₄ fázis alakul ki, akkor az a gyémánnál is keményebb réteg lehet.

Kísérleteinkben grafit, N₂, szilikon tartalmú vákuumolaj – penta-fenil-trimetil-trisziloxan molekulákból hoztunk létre felületi rétegeket Si(100), KCl, avagy csillám lapokon. A mintákat egy másik vákuumkészülékben röntgen-fotonelektron spektroszkópiai (XPS), pásztázóelektron (SEM), atomi erő (AFM) és pásztázó alagút mikroszkópiai (STM), valamint infravörös spektroszkópi módszerekkel vizsgáltuk. Eredményeinket összehasonlítjuk a más fémgyökristályok felületein egyéb módszerekkel létrehozott rétegek jellemző elektronspektroszkópiai adataival és felhasználási lehetőségeivel.

Kulcsszavak: Eximer lézer; XPS; plazma; vákuumolaj; infravörös spektroszkópia.

Abstract: It is very common to prepare protective layers against corrosion. With the application of different carbon containing starting materials it is possible to prepare surfaces with graphite, with nano-diamonds or their mixture. In the case of N₂, NH₃ nitride layers can be formed. Theoretical calculations motivated the usage of both two element together. When the so called β-C₃N₄ is formed, than it could be harder than diamond.

We have successfully prepared surface coatings with graphite, N₂, silicium containing vacuum oil (pentaphenyl-trimetil-trisiloxan) in our experiments on Si(100), on KCl and on mica. The samples were then characterized by

**Dunaiújvárosi Egyetem,
Műszaki Intézet, Természettudományi és Környezetvédelmi
Tanszék*

E-mail: kovacsimre@unidu-na.hu

[1] Bali, K.–Geretovszky, Zs.–Tóth, A. L.–Szörényi, T. (1995): *Applied Surface Science* 86. P. 500.

[2] Solymosi, F.–Kiss, J.–Kovács, I. (1987): *Journal of Vacuum Science & Technology A, Vacuum Surfaces and Films*. 5: (4) Pp. 1108–1109, Part 2.

[3] Kovács, I.–Iost, N.–Solymosi, F. (1994): *The Journal of Chemical Physics*. 101. 4236.

[4] Csákó T.–Berkési O.–Kovács I.–Radnóczy G.–Szörényi T. (2009): *Solid State Sciences*. 11(10) Pp. 1783–1787.

[5] Kovács, I.–Farkas, A. P.–Sztás, Á.–Kónya, Z.–Kiss, J. (2017): *Surface Science*. P. 664., 129.

[6] Liu, A. Y.–Cohen, M. L. (1989): *Science*. P. 245., 841.

[7] Liu, A. Y.–Cohen, M. L. (1990): *Phys. Rev. B*. 41.

[8] Liu A. Y.–Wentzcovitch, R. M. (1994): *Phys. Rev. B*. 50.

[9] Teter, D. M.–Hemley R. J. (1996): *Science*. 271. 53.

x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), by scanning electron (SEM), by atomic force (AFM) and by scanning tunneling microscopy (STM). The results and qualities of our data were compared with other characteristic results collected from other surfaces by similar methods.

Keywords: Eximer laser; XPS; plazma; vacuumoil; infrared spectroscopy.

Bevezetés

Ha felületeken olyan anyagokból akarunk vékony réteget létrehozni, amelyeket gázfázisúvá alakítani nem lehetséges, akkor i. vagy egy kerülő úton, a felületen kémiai reakcióval hozzuk létre a vegyületet ii. vagy az anyag nagytisztaságú tömbi formáját koncentrált energiaközléssel – induktívan – vagy lézerrel elgőzöltögtetjük. [1] A tiszta felületek és molekulák kapcsolódásában is gyakran a molekula bomlását figyelhetjük meg. [2] [3] Az ilyen körülmények esetén a kémiai átalakulás, illetve átalakulás-sorozat lehetősége tehát mindenképpen fennáll. A molekulákban a kémiai kötések felbomlanak, egyes atomok oxidációs állapota megváltozhat. Az előbbi változások vizsgálatára pl. a rezgési spektroszkópiák (IR, HREELS) alkalmasak [4, 5], míg az oxidációs állapot felderítésére a leggyakrabban a röntgen fotonelektron spektroszkópiát (XPS) szokás használni. [3] [4]

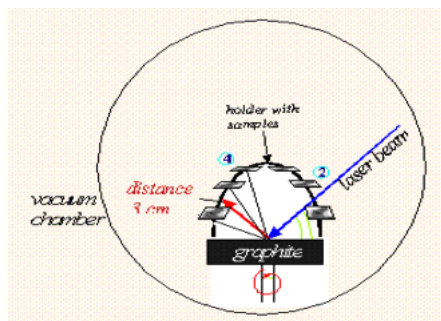
Az itt bemutatott vizsgálatainkban két példát mutatunk be. Az első esetben a szén- és nitrogénből álló réteg, a második részben a szén- és szilícium tartalmú réteg kialakítása volt a cél.

A szakirodalom szerint Cohen és munkatársai elméleti számításokon alapuló publikációikban [6] [7] [8] [9] azt valószínűsítették, hogy a β -C₃N₄ a legkeményebb anyag. Ennek előállítására többféle úton is próbálkoztak. Az általunk alkalmazott eljárás grafitkristályból és N₂ gázból indult ki. A szilárd minta és a lézersugár kölcsönhatásában keletkező plazmafelhő és a háttérben jelenlevő N₂ gáz reakciója az aktív zónában – plazmafelhő – valósulhat meg. Fölmerült az a kérdés is, hogy vajon mennyire homogén a szénformák és a nitrogén formák eloszlása a térben. A második esetben a Si-et tartalmazó felület létrehozásához egy vákuumolaj a kiindulási anyagunk.

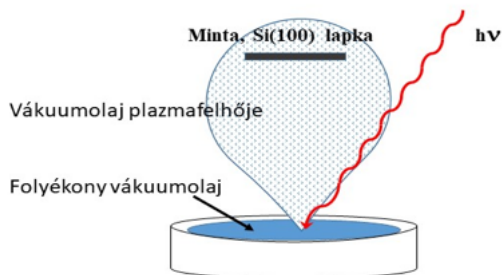
Kísérleti módszerek és felhasznált anyagok

A minták előállítása minden esetben vákuumkamrában történt. Az előkészített vákuumkamrából a levegőt eltávolítva – $1\text{--}2 \times 10^{-5}$ Pa volt a maradék nyomás. A teret száraz nitrogén gázzal – 99,999% – töltöttük meg. A kamrába egyszerre 6 db mintát helyeztünk el az 1. ábra szerinti elrendezésben. A nagytisztaságú grafit céltárgyat egy forgatható asztalkára szereltük. A mintaelőkészítés közben kb. 1 fordulat/perc sebességgel forgattuk. Egy KrF excimer lézerrel $\lambda=248$ nm, 22ns hosszú, max. 240 mJ/impulzus és 10 Hz ismétlési gyakorisággal lőttük. A fény kb. 45° -os beesési szöggel érkezett.

1. ábra. A minták elrendezése a grafit céltárgy körül



2. ábra. A vákuumolaj elhelyezése a vákuumkamrában



[3] Kovács, I.–Iost, N. –Solymosi, F. (1994): *The Journal of Chemical Physics*. 101. 4236.

Az elrendezés a vákuumkamrán belül hasonló volt a olaj párologtatása esetén is. A mintákat a későbbiekben XPS-mérésekhez az Izotóptestben levő, Kratos XSAM800-as készülékben mértük meg. [3] A vizsgálatokhoz mind az AlK α , mind a MgK α karakterisztikus sugárzást használtuk, 80 illetve 40 eV „pass energiával” a méréseket a C1s, N1s, O1s atompályák helyzetének rögzítéséhez. A jobb jel/zaj viszonyt adó mérést használtuk a későbbiekben. Az ún. előkezelő kamrát használtuk a minták utólagos fölfűtéséhez. A kötésienergia-skálát a mintákban meglevő szilícium 2p 103.3 eV-os értékéhez kalibráltuk.

A spektrumokból későbbi feldolgozása – a területek integrálása és a komponensek felbontása – előtt Shirley-típusú alapvonalat vontunk ki.

3. ábra. A KRATOS gyártmányú XPS-készülék

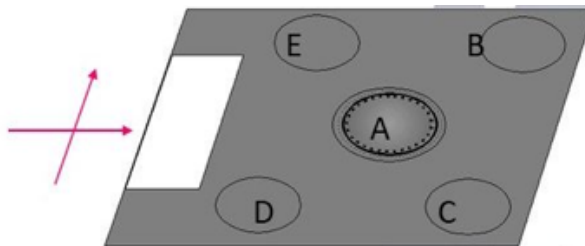


Kísérleti eredmények és értelmezésük

A CN_x-RÉTEGEK

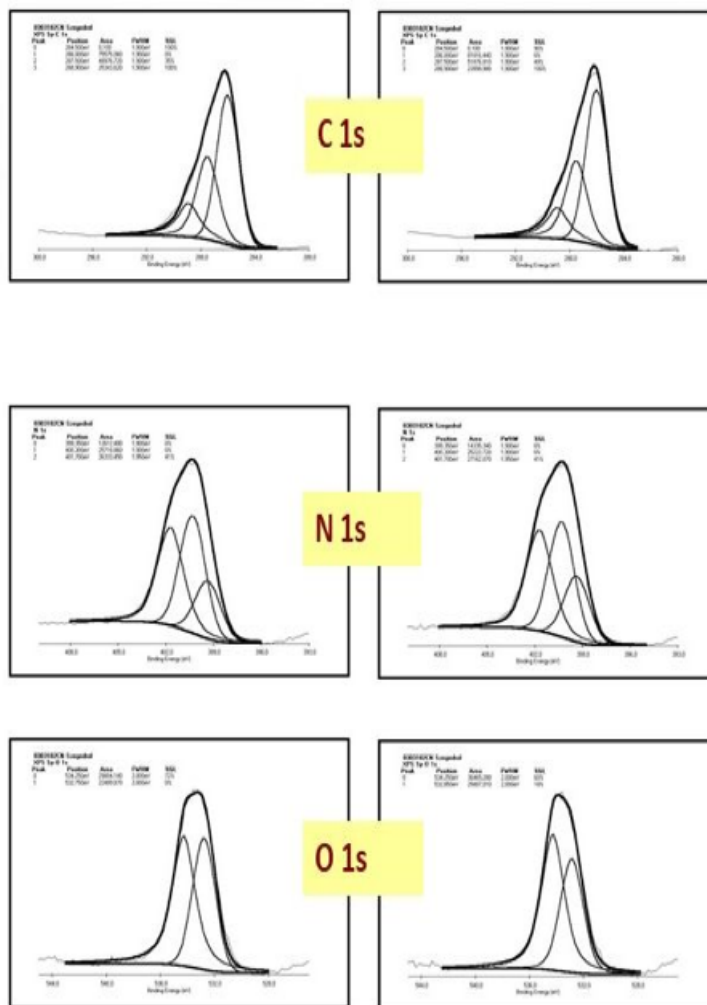
Az elkészült felületek jellemzéséhez – mint a 4. ábra mutatja – 5 különböző helyről gyűjtöttük a spektrumokat. Így egyetlen lézeres felületgyártás során a 6 db mintáról – 5 pozícióból gyűjtöttük az információkat. Természetesen több N₂ nyomást és hőmérsékletet is használtunk

4. ábra. A spektrumgyűjtés hozzávetőleges helyzetei a 12 mm x 8 mm-es Si(100) lapkán



A jellemző spektrumokat két minta – az ábrán 2-es és 4-es jelűek – esetén mutatjuk be az 5. ábrán. Mivel a lézervény beesési szöge „aszimmetrikus” elrendezést eredményezett, a minták közül egyik párossal szemben sem elvárás, hogy az egyes elemek abszolút jelei egyformák legyenek. De nem vártuk azt sem, hogy felbontott jelek komponenseire legyen ez igaz. Ezért hát minden spektrumunk jeleit komponensekre is felbontottuk. A C1s jel felbontását 4 db Gauss-típusú összetevőre indítottuk, és megengedtük, hogy a Gauss-Lorenz paramétert is illessze. [A paraméterbecslés az egyik komponens területét kicsinek adta meg, az 5. ábrán ez nem látszik. A felbontott csúcsok jellemző paramétereit az 1. táblázat foglalja össze. Az egyes elemek jeleihez tartozó területek adatai helyett azok egymáshoz viszonyított értékeit mutatjuk be.] Az oxigén és nitrogén esetében is elvégeztük a komponensekre bontást. Ezen értékek részletezését itt most mellőzzük.

5. ábra. Két minta esetében mutatja be a szén, nitrogén és oxigén XPS jelét és annak felbontását

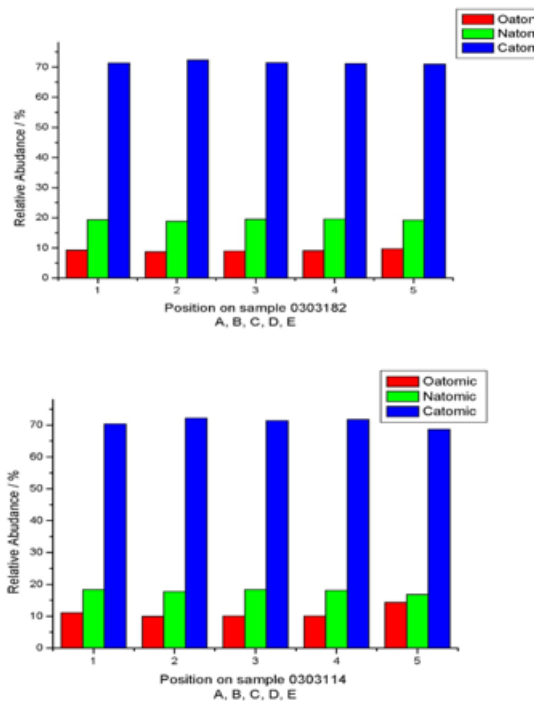


1. táblázat. A C1s XPS-jelek felbontásának eredményei

Paraméter	Minta „2” (0303182)	Minta „4” (0303114)
1. csúcshely / eV	284.5	284.5
FWHM / eV	1.9	
Gauss–Lorenz-paraméter	100 %	90 %
Terület („cps x eV”)	0.1	0.1
2. csúcshely / eV	286.0	286
FWHM / eV	1.9	1.9
Gauss–Lorenz-paraméter	0 %	0%
Terület („cps x eV”)	75575	81816
3. csúcshely / eV	287.50	287.5
FWHM / eV	1.9	
Gauss–Lorenz-paraméter	35 %0	49 %
Terület („cps x eV”)	48976	51876.8
4. csúcshely / eV	288.90	288.9
FWHM / eV	1.9	1.9
Gauss–Lorenz-paraméter	100 %	100 %
Terület („cps x eV”)	25343	23999.9

A 6. ábrában két minta esetén mutatjuk be a C1s, N1s, valamint O1s-jelek relatív intenzitását a 4. ábrában vázolt 5 pozíció esetén. Látható, hogy mindkét mintán kb. 70%-os a szénintenzitás, kb. 20%-os nitrogénjel és kb. 10%-os oxigénjel volt a minta minden pozíciójában. Ezt az analízist elvégeztük a további minták esetében is. Jellemző eltérést nem tapasztaltunk.

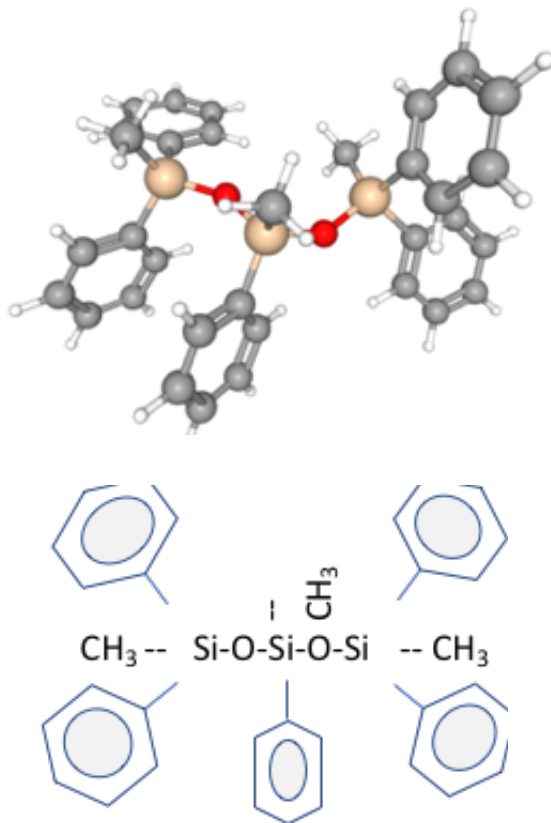
6. ábra. Két mintán a létrehozott CNx-rétegek XPS-eredményeinek összehasonlítása a minta vizsgálati pozíciói szerint



SZILÍCIUM TARTALMÚ RÉTEGEK ÉPÍTÉSE VÁKUUMOLAJ LÉZERES ELPÁROLOGTATÁSÁVAL

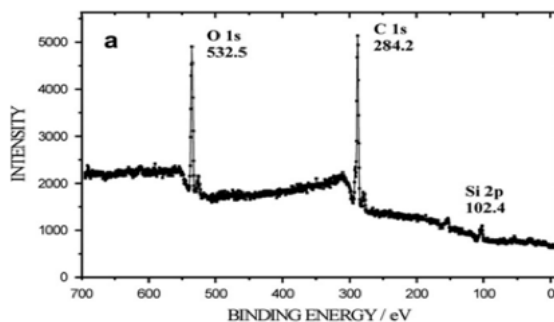
A vákuumolaj egy olyan folyadék, melynek kicsi a gőznyomása, ezért alkalmazzák. A 7. ábrán látható szerkezeti, illetve térbeli szerkezeti ábra mutatja, hogy a pentafenil-trimetil-trisiloxán molekuláiban dominálnak a benzol gyűrűk. A molekula várhatóan a fémorganikus kötések mentén szakadhat el. A 2. ábra szerinti elrendezés alapján készítettünk bevonatot. A felületről áttekintő XPS-spektrumot mutat a 8. ábra. A spektrumot az oxigén és szén sávjai dominálják.

7. ábra. A vákuumolaj szerkezeti képletét sematikusan (alul), míg a térbeli elrendeződést (felül) láthatjuk

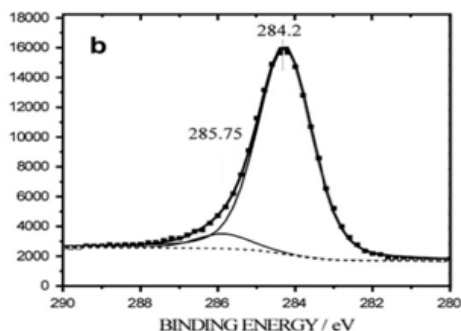


A C1s tartományt jó feloldással rögzítve azt láthatjuk, hogy a C1s jel felbontható két komponensre, melyek aromás- és metilcsoport szénatomjaihoz rendelhetők. A két forma között tapasztalt 1:10-es arány közel esik az eredeti molekulában szerepelt értékhez.

8. ábra. A vákuumolaj lézeres besugárzásával előállított felület XPS képe

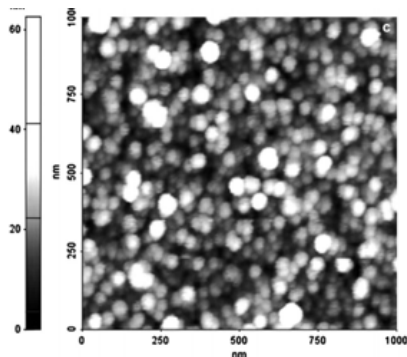


9. ábra. A C:Six felületről kapott XPS spektrum C1s tartományának képe



A kiindulási vákuumolajról készített infravörös abszorpciós spektrumot összevetettük olyan felvétellel is, amikor a mintatartónk KCI-egykristály volt. Ilyen hordozó esetén transzmissziós módban vizsgálhatjuk a felületi réteg szerkezetét. A felületi réteg tehát még őriz molekuláris szerkezetet, amit 200 C°-ra melegítve a spektrum egyszerűsödik. Az abszorpciós sávok részletes elemzése nélkül is megállapíthatjuk, hogy a molekulatöredékek további átrendeződést szenvedtek el. Az ezekhez a vizsgálatokhoz igénybe vett mikroszkópiai eljárások a minta felületén nanoszerkezetű réteget mutatnak (10. ábra).

10. ábra. A C:Si-rétegről megfigyelt AFM-0 felvétel



Következtetések, kitekintés

A bemutatott munkánk alapján megállapíthatjuk, hogy:

1. A CN_x és C:Si felületi rétegek építhetők.
2. A CN_x-rétegek összetétele elmaradt a kívánt 3:4-es aránytól, hiszen kevesebb, mint feleannyi N atom került a rétegbe mint reméltük.
3. Meglepetés volt, hogy a plazmaelőállítás körülményei milyen homogén eloszlást eredményeztek.
4. A vákuumolaj is használható kovalensen kötött bevonatok készítésére, az egyszerű kezelés azonban pontosításokra szorul, illetve utólagos felmelegítésre legalább.

A kitekintés a nemzetközi szakirodalomra több újdonsággal is szolgált: C:N vegyületekről kiderült, hogy más vegyületekből előállítva porózus szerkezetű, fotokatalitikus anyagot kaphatunk. Idekíváncozik még, hogy a grafén felfedezése óta befutott karrierje mellett megjelent egy másik rétegrácsos vegyület, a g-BN.

A szerző köszönetet mond Schay Zoltán és Szörényi Tamás egyetemi tanároknak a téma indításában és a kísérleti munkákban nyújtott segítségükért.

Köszönetnyilvánítás

A kutatást az EFOP-3.6.2-16-2017-00018 „Termeljünk együtt a természettel – az agrárerdészet mint új kitörési lehetőség” című projekt támogatta.

Nehézfémek hatása a szervezetre

Összefoglalás: A nehézfémek szájon, orron, bőrön keresztül kerülhetnek a szervezetbe. Amennyiben nem tud kiválasztódni, akkor felhalmozódik, akkumulálódhat a szervezetben. Az akkumulálódó nehézfémek irreverzibilisen változtatják meg a környezet és az élőlények összetételét. Éppen ezért a nehézfémek emberi szervezetre gyakorolt hatásainak az ismerete igen fontos. A szervezetben kialakuló mérgezés lehet akut mérgezés, ami gyors lefolyású, a mérgeanyag egyszeri, akár nagy mennyiségű bejutásakor, és lehet idült, ami fokozatosan alakul ki, a mérge többszöri bekerülése esetén. A cikk egyes nehézfémek szervezetre gyakorolt hatását mutatja be.

Kulcsszavak: Nehézfém; előfordulás; környezeti terhelés.

Abstract: Heavy metals can enter the body through the mouth, nose and skin. If it cannot be excreted, it will accumulate and accumulate in the body. Accumulating heavy metals irreversibly change the composition of the environment and living things. This is why knowledge of the effects of heavy metals on the human body is very important. Poisoning in the body can be acute poisoning, which is rapid in the event of a single, even large, entry of the toxin, and can be chronic poisoning, which develops gradually in the event of multiple ingestion of the poison. The paper shows the effect of some heavy metals on the body.

Keywords: Heavy metal; occurrence; environmental load.

**Dunaiújvárosi Egyetem,
Műszaki Intézet, Természettu-
dományi és Környezetvédelmi
Tanszék*

E-mail: kovari@uniduna.hu

[1] Kádár I. (1995): *A talaj-növény-állat-ember tápláléklánc szennyeződése kémiai elemekkel Magyarországon*. Budapest: MTA Talajtani és Agrokémiai Kutató Intézet.

[2] Berecz E. (2002): *Kémia műszakiaknak*. Budapest: Nemzeti Tankönyvkiadó.

[3] Juhász É. (2009): *Herbicidek (Stomp 330 EC, Dikamin D) és nehézfémek (réz, kadmium) egyedi és együttes hatása madárembriókon*. Keszthely: Doktori (PhD) értekezés.

Bevezető

A nehézfémek magas atomsúlyú elemek, amelyek a szervezetbe kerülve mérgező hatást fejtenek ki. Több mint száz nehézfémről 30 bizonyítottan toxikus hatással bír. Legfontosabb nehézfémek az ólom, a higany, az arzén, a kadmium, a réz és a cink. A nehézfémek természetes forrásai a bányászat, a kőzetek, az ércek, a fosszilis anyagok, míg a legjellemzőbb mesterséges források az ipari tevékenység, a közlekedés, a mezőgazdaság és a bányászat. A nehézfémek szervezetbe kerülése történhet szájon, orron, bőrön keresztül. A nehézfémek a vérárammal szállítódnak a testben, kiválasztásukban a máj, vese, epe, izzadság működik közre, azonban ha nem tud kiválasztódni, akkor felhalmozódnak, akkumulálódhatnak a szervezetben. Az akkumuláló nehézfémek irreverzibilisen változtatják meg a környezet és az élőlények összetételét. [1] Éppen ezért a nehézfémek emberi szervezetre gyakorolt hatásainak az ismerete igen fontos. A szervezetben kialakuló mérgezés lehet akut mérgezés, ami gyors lefolyású, a mérgezőanyag egyszeri, akár nagy mennyiségű bejutásakor, és lehet idült mérgezés, ami fokozatosan alakul ki, a mérgező többszöri bekerülése esetén.

Az alábbi összefoglalás Berecz E. (2002) [2] *Kémia műszakiaknak* és Juhász É. (2009)[3]*Herbicidek (Stomp 330 EC, Dikamin D) és nehézfémek (réz, kadmium) egyedi és együttes hatása madárembriókon* című munkája alapján készült.

Nhézfémek és hatásaik

ÓLOM

Napjaink egyik legjelentősebb környezeti mérge. Megtalálható a talajvízben, tengervízben, levegőben, és kimutatható a legtöbb növényi és állati szervezetben. A környezetszennyező ólomforrások közt még ma is előkelő helyen áll a gépjárműforgalom (kipufogógázok). Toxikológiai szempontból az elemi ólom, a vízzoldható kétértékű ólomsók és a szerves ólomvegyületek veszélyesek. Az ólom a talajban csapadékként vagy különböző szerves kolloid anyaghoz erősen kötve található.

Az ólomnak sem esszenciális, sem egyéb előnyös élettani hatása nincs. Egyértelműen toxikus elem. Általában a nehézfémekre érzékeny molekularészeket blokkolja, de számos más ártalmas hatása is ismert. A szervezetbe került ólom 95%-a

lazán kötődik a vörösvértestekhez, míg a maradék 5% a vérplazmában található alacsony vagy közepes molekulatömegű szérumproteinekhez kapcsolódva található. A vörösvértestek megkötik az ólmot, hogy megvédjék az értékeőbb szerveket a hirtelen ólomterheléstől. Az ólom a tápcsatornán, a tüdőn és a bőrön keresztül juthat a szervezetbe. A vérplazmába került ólom a későbbiekben, a hajban, csontokban, dentinben raktározódik, és onnan gyorsan mobilizálódhat. Az ólom képes a kalcium egy részét kiszorítani a csontokból.

HIGANY

A higany előfordulása és forrása a cinnabarit (higany-szulfid: HgS), mely a korábbi vulkáni tevékenység vonulatai mentén található. Az ércek higanytartalma 1–7%-ot is elérheti. Előállítására pörköléssel történik. Az ércet először őrlik, majd flotálással dúsítják, amit a folyamatos levegőáramban való pörkölés ($600\text{ }^{\circ}\text{C}$) és a keletkezett gőzök kondenzáltatása követ. A forró, folyékony, nyers fémen levegőt fúvatva át a szennyező fémek (Fe, Cu, Zn és Pb) nyomai oxidálódnak és könnyen elválasztható salakot képeznek. Ezt csökkentett nyomáson desztillálva továbbtisztítják. Évente mintegy 4000 tonna higanyt használnak fel, de ennek csak kb. a fele az újonnan bányászott és előállított mennyiség, a többi másodlagos termelésből és tartalékkészletek kiadásából származik. Felhasználása: hőmérőkben, lázmérőkben, barométerekben, vérnyomásmérőkben, higanyózlámpákban.

A higanyvegyületek mérgező hatása régóta ismert. A higanysókat használata a nemezhalkapok gyártása során, valamint a rosszul szellőztetett helyiségekben az ezt követő szárítási folyamatban keletkező por az alkalmazottak között súlyos idegrendszeri elváltozásokat okozott. Maga a fém is toxikus, és fejfájást, remegést, húgyhólyaggyulladást, valamint emlékezetvesztést okozhat. A higany szerves vegyületei is mérgezőek, és veszélyesebbek az elemnél vagy annak szervetlen vegyületeinél, mivel könnyebben felszívódnak. A környezetbe került higanyvegyületek a mikroorganizmusok hatására metileződnek, ami a táplálékláncba kerülve az ember számára is veszélyt jelent. 1952-ben a japán Minamatában 52 ember halt meg, mert a fő táplálékukként szolgáló halak szokatlanul nagy koncentrációban tartalmaztak szerves higanyvegyületeket. A terhes nők semmilyen tünetet nem mutattak, viszont súlyosan károsodott gyerekeket szültek. A higanymérgezés tünetei: fáradtság, ingerlékenység, látászavar, fejfájás, szédülés, beszédzavar stb. A higanymérgezés élettani hatásai: neurotoxikus zavar, kóros immunkomplexek termelődése, szervetlen vegyületek átalakulása szerves toxikus vegyületekké.

ARZÉN

Az arzén-vegyületek minden környezeti elemben előfordulnak. Az ipari és bányászati tevékenység következtében elszennyezett talajokban koncentrációja akár 500 mg/kg-ot is elérhet. A tőzegekre természetes módon jelentős mértékű (16–340 mg/kg) arzéntartalom jellemző. A kőszénben 10–1000 mg/kg arányban jelenhet meg, de kőszénhamuban mértek 8000 mg/kg koncentrációt is. A vizekben általában szervesetlen arzénat vagy arzenit formájában található meg. Talajvízben, hőforrásokban mg/L nagyságrendű geológiai eredetű koncentráció is előfordulhat. A levegőben mérhető koncentrációja átlagos koncentrációjához képest megháromszorozódhat.

Az arzén mindenekelőtt a táplálékkal és az ivóvízzel kerül a szervezetbe. Az arzénal végzett ipari tevékenységek (fémolvasztás, kőolaj-feldolgozás, vegyipar, üvegipar) következtében belégzéssel és a bőrön keresztül történő felszívódással is kell számolni, de az előzőekben említetthez képest elhanyagolható mennyiségben. Némileg a dohányzás is emeli az arzénterhelést (kb. 0,25 mikrogramm szálanként). A szervezetbe került arzén 60–95%-a a vizelettel 5 napon belül kiürül.

Az arzén erős mérge, emberen a becsült halálos dózisa 100–300 mg, bár az egyéni érzékenység igen változó. Felszívódása 3 módon történhet: bőrön, tüdőn és a gyomor-bélrendszeren keresztül. Vízoldható formái (pl. nátrium-arzenit) könnyebben szívódnak fel, mint a kevésbé oldódó vegyületek (pl. ólom-hidrogén-arzenát).

Nagy dózisban erős gyomortáji fájdalom jelentkezik, hányással és hasmenéssel, ami nagyfokú folyadékvesztéssel jár, emellett szívritmus-zavarok, szív és érrendszeri elváltozások, perifériás keringési zavarok figyelhetők meg. Belégzésekor köhögés, torokfájás, légszomj, gyengeség jelentkezik, míg bőrrel, szemmel érintkezve bőrpírt, irritációt okoz. Kisebb koncentrációk hosszan, évtizedeken át tartó bevitel esetén csak sok év után okoz észrevehető tüneteket. Ezek elsősorban bőrtünetek, mint pl. fokozott elszarusodás, hiperpigmentáció.

A szervesetlen arzén ember esetében bizonyítottan rákkeltő, amely bőr-, hólyag-, vese- és tüdődaganatot idéz elő. Kis koncentrációban történő tartós bevitel esetén ezenkívül többféle krónikus, nem daganatos betegség előidézésében is szerepet játszik. Ilyenek pl. a bőr elszarusodásával és festékanyagának megváltozásával járó elváltozások, a szív- és keringési megbetegedések, a perifériás és a központi idegrendszer rendellenességei, a máj- és vesebetegségek, a cukorbetegség és az Addison-kór.

KADMIMUM

Elsősorban ipari folyamatok révén kerül a légkörbe, természetes forrása a vulkáni működésnek. A légköri kadmium a felszíni vizekben, növényekben, talajban halmozódik fel. A talajok szennyezését az ipari tevékenység mellett a foszfát műtrágyák, az istállótrágya és a szennyvíz iszapok nagy kadmium tartalma okozhatja. A kadmium a talajban többféle kémiai formában lehet jelen:

- talajban, oldott állapotban;
- szerves és szervetlen kolloid felületeken, adszorbeáltan;
- talajzárványokba zárva, okklúzióval;
- más vegyületekkel képzett csapadék formájában;
- biológiai szerves kötésben.

Legfőbb veszélye, hogy képes helyettesíteni az esszenciális cinket, annak jótékony élettani hatásai nélkül. Mivel erősen toxikus, és felhalmozódik az emberi szervezetben, súlyos károsodásokat okoz. Az emberek számára külön kadmium-forrás a dohányzás, ami az akkumulációt is erősíti. A krónikus kadmium-toxicitás tünetei közül megemlíthető a szív- és veseelégtelenség és a magas vérnyomás.

RÉZ

A természetben főként szulfidjai fordulnak elő, de előfordul oxidos, arzenides, kloridos és karbonátos ércekben, sőt elemi állapotban, termésként is. Legfontosabb ásványa a kalkopirit (CuFeS_2). A földkéreg mintegy 0,01% rézet tartalmaz. A tiszta rézet elsősorban az elektrotechnika ipar használja fel. Jó hővezető képessége miatt fűtőcsövek, hűtőkészülékek és kazánok készítésére alkalmazzák. Mezőgazdaságban gombaölőszerként és sebkezelőszerként használják.

Az elemi réz nem mérgező. A rézvegyületek a testfelszíneken irritáló hatásúak, a fehérjéket a többségük koagulálja, a sejteket károsítja. Felszívódva a rézionok a májsejtek membránjának peroxidációját idézik elő, ennek következménye a májsejtek károsodása, de kedvezőtlen hatást gyakorol a vesére, a szív-izomzatra, továbbá feloldják a vörösvértesteket, és érbénulást okozhatnak. Kumulációra és perzisztenciára egyaránt hajlamosak. Rézfelesleg esetén a réz a szervezetben felhalmozódhat (leggyakrabban a májban és az agyban rakódik le).

[1] Kádár I. (1995): *A talaj-növény-állat-ember tápláléklánc szennyeződése kémiai elemekkel Magyarországon*. Budapest: MTA Talajtani és Agrokémiiai Kutató Intézet.

[4] Kovács-Bokor, É.–Kiss, E. (2017): Környezetvédelmi mérési módszerek a hallgatói laborgyakorlatokon. In: *A Magyar Tannyelvű Tanítóképző Kar 2017-es tudományos konferenciáinak tanulmánygyűjteménye*. Pp. 950–959.

[5] Kovács-Bokor, É.–Domokos E. (2017): Determination of heavy metal content of river sediment and analysis of the accumulation of heavy metals by plants. In: *Proceedings of International Conference on Global Environmental Changes and Environmental Health: Environmental and Economic Impact on Sustainable Development*. Pp. 33–40.

[6] Kovács-Bokor, É.–Kiss, E. (2018): Dunai iszapos üledék nehézfém tartalmának akkumuláció vizsgálata növényekkel. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ENGINEERING AND MANAGEMENT SCIENCES*. 3. (1.) Pp. 163–170.

[7] Kovács-Bokor É.–Domokos E.–Kiss E. (2018): Determination of the accumulation of heavy metals of river sediment by plants. In: *Proceedings Book of 9th ICEEE-2018 International Conference on Climate Change and Environmental (Bio) Engineering*. Pp. 228–238.

[8] Kovács-Bokor É.–Domokos E.–Kiss E. (2019): Effect of industrial sludge-soil mixtures on germination of white mustard and wheat. *JOURNAL OF APPLIED TECHNICAL AND EDUCATIONAL SCIENCES*. 9. (1.) Pp. 66–78.

CINK

Igen reaktív, ezért csak vegyületeiben található, termésmétként nem fordul elő. Általában az ólommal, az ezüsttel és a kadmiummal közösen bányásszák. Oxidjának redukciójával, vagy sóinak elektrolízisével állítják elő. Kifolyó bányavízben mennyisége gyakran igen magas, vezetékes vízben a cső anyagától és a víz agresszivitásától függően szintén magas értékre dúsulhat. Csatornák, párkányok, galvánelemek, rézzel alkotott ötvözetek a sárgarézt, öntésre használják. Horganyzott lemezeket is számos helyen használnak, jó a korrózióállósága.

A fém mintegy 200 enzim megfelelő működéséhez és a DNS stabilizálásához, az idegrendszerben a jelek továbbításához elengedhetetlenül szükséges.

A cink hiánya az állatoknál, de az embernél is étvágytalansághoz, testsúlycsökkenéshez és fejlődési rendellenességekhez, bőrbetegségekhez vezet.

A cinkfelesleg okozta tüneteket csak igen nagy dózisok, hosszú időn keresztül történő bevitelében lehet tapasztalni, ilyenkor zavar mutatkozik a réz és a vas anyagcseréjében.

Összegzés

A nehézfémek magas atomsúlyú elemek, melyek a szervezetbe kerülve mérgező hatást fejtenek ki. Az akkumulálódó nehézfémek irreverzibilisen változtatják meg a környezet és az élőlények összetételét (Kádár 1995). Éppen ezért a nehézfémek emberi szervezetre gyakorolt hatásainak ismerete igen fontos. A szervezetben kialakuló mérgezés lehet akut mérgezés, ami gyors lefolyású, a mérgezőanyag egyszeri, akár nagy mennyiségű bejutásakor, és lehet idült mérgezés, ami fokozatosan alakul ki, a mérgező többszöri bekerülése esetén.

A nehézfémek szervezetbe kerülése csökkenthető fitoremedációval, mely egy természetbarát technológia, a szennyezett környezet megtisztítására növények által.

Ezen a kutatási területen elért eredményeket számos publikáció foglalja össze, többek között a Dunaújvárosi Egyetem, Műszaki Intézet, Természettudományi és Környezetvédelmi Tanszékén folyó kutatások. [4] [5] [6] [7] [8] [9] [10]

Köszönetnyilvánítás

A kutatást az EFOP-3.6.2- 16-2017- 00018 „Termeljünk együtt a természettel – az agrárerdészet mint új kitörési lehetőség” című projektje támogatta.

[9] Kovács-Bokor É.–Domokos E. (2019): Phytoextraction potential of wheat and study on the applicable ratio of converter sludge in some soil-sludge mixtures. *JOURNAL OF APPLIED TECHNICAL AND EDUCATIONAL SCIENCES*. 9. (4.) Pp. 88–100.

[10] Kovács-Bokor É.–Domokos E.–Kiss E. (2019): Folyóvízi üledékek nehézfém tartalmának akkumuláció vizsgálata növényekkel. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ENGINEERING AND MANAGEMENT SCIENCES*. 4. (2.) Pp. 46–53.

