

2023. I. SZÁM  
156. ÉVFOLYAM

# BKL

JÓ SZERENCSE T!



## BÁNYÁSZATI és KOHÁSZATI

**LAPOK** AZ ORSZÁGOS MAGYAR BÁNYÁSZATI ÉS KOHÁSZATI  
EGYESÜLET LAPJA ALAPÍTOTTA PÉCH ANTAL 1868-BAN



## FROM THE CONTENTS

<b>ZITA HORVÁTH:</b> Welcoming the renewal of the <i>Mining and Metallurgy Journal</i> ... .. 2	<b>TAMÁS ISTVÁN TÖRÖK:</b> Anodizing surface treatments of aluminium alloys – Challenges and solutions ... .. 46
<b>ISTVÁN HAVASI, MÁRK KLEIBER:</b> Complex evaluating the results of monitoring of movement of the inner waste rock dump in Bükkábrány Mine ... .. 5	<b>RENÁTA ZÁKÁNYINÉ MÉSZÁROS, BALÁZS ZÁKÁNYI, MÁTYÁS KRISZTIÁN BARACZA:</b> Applicability of mineral raw materials in the food industry and agriculture as nanomaterials – A review ... .. 51
<b>LÁSZLÓ HÁRI:</b> Evolution of the kinetic foundations of ladle desulphurisation ... .. 14	<b>BKL:</b> From metallurgy to nanosciences. <i>Interview with George Kaptay, who was elected a member of the Hungarian Academy of Sciences in May 2022</i> ... .. 62
<b>JÓZSEF PETRICSEK:</b> Scientific description of the explosion that occurred in the Tatabánya XII/a mine on February 16, 1978 ... .. 24	* * *
<b>ISTVÁN BALÁZS ILLÉS, TAMÁS KÉKESI:</b> Extraction of valuable metals from the waste of Li-ion batteries ... .. 32	3B Hungária Ltd. ... .. 70
	27th Hungarian Foundry Days Conference and Exhibition ... .. 72

**Felelős szerkesztő:**

**Székács Annamária**

E-mail:

szekacs.annamaria@gmail.com

**A Szerkesztőbizottság tagjai:**

Dr. Biró Lóránt, olvasószerkesztő,  
Bíró Nóra, Bariczáné Szabó Szilvia,  
Dr. Buzáné Dr. Dénes Margit,  
Csath Béla, Dr. Dévényi László,  
Dr. Dovrtel Gusztáv, Fisch Iván,  
Dr. Földessy János,  
Dr. Gagyi Pálffy András, Györfi Géza,  
Dr. Harsik Béla, Dr. Horn János,  
Izingné Györfi Mónika,  
Jankovics Bálint, Kárpáty Erika,  
Dr. Kóródi István, Körösi Tamás,  
Dr. Ladányi Gábor, Livo László,  
Lois László, Molnár Zsolt,  
id. Ósz Árpád, Pali Sándor,  
Schudich Anna, Dr. Szabó Tibor,  
Dr. Szunyogh István, Dr. Tardy Pál,  
Dr. Török Tamás, Dr. Turzó Zoltán,  
Dr. Vouczki Péter

**Kiadja:**

Országos Magyar Bányászati  
és Kohászati Egyesület,  
1107 Budapest, Hizlaló tér 1.  
Telefon/Fax: 1-201-7337  
www.ombke.hu

**A kiadásért felel:**

Dr. Hatala Pál

Belső tájékoztatásra,  
kereskedelmi forgalomba nem kerül.  
A közölt cikkek fordítása, utánnomása,  
sokszósítása és adatrendszerekben való  
tárolása kizárólag a kiadó engedélyével  
történhet.

A BKL lapszámai az OMBKE  
honlapján – www.ombke.hu –  
érhetők el.

**HU ISSN 2498-9322**

## TARTALOM

**PROF. DR. HORVÁTH ZITA**

üdvözlő szavai a *Bányászati és Kohászati Lapok* megújítása elé . 2

**DR. HAVASI ISTVÁN, KLEIBER MÁRK:**

A bükkábrányi bányauzem belső hányója mozgásmérési  
eredményeinek komplex kiértékelése ..... 5

**DR. HÁRI LÁSZLÓ:**

Az üstmetallurgiai kéntelenítés elméleti alapjainak fejlődése .... 14

**PETRICSEK JÓZSEF:**

A Tatabánya XII/a bányában 1978. február 16-án bekövetkezett  
sújtólégrobbanás tudományos igényű ismertetése ..... 24

**ILLÉS ISTVÁN BALÁZS, DR. KÉKESI TAMÁS:**

Értékes fémek kinyerése a Li-ion akkumulátorok hulladékából .. 32

**DR. TÖRÖK TAMÁS ISTVÁN:**

Alumíniumötvözetek anodizálása (eloxálása) –  
kihívások és megoldások ..... 46

**DR. ZÁKÁNYINÉ DR. MÉSZÁROS RENÁTA, DR. ZÁKÁNYI BALÁZS,**

**DR. BARACZA MÁTYÁS KRISZTIÁN:**

Az ásványi nyersanyagok nanoanyagként való alkalmazhatósága  
az élelmiszeriparban és a mezőgazdaságban – áttekintés ..... 51

**BKL:**

A kohásztól a nanotudományokig – *Interjú Kaptay Györggyel,*  
*aki 2022 májusában lett az MTA rendes tagja* ..... 62

(for English titles see B2 page)

*Inzert:* Bányaterv Mérnökiroda Zrt.

WEIR Minerals Sand Wash Plant

3B Hungária Kft. .... 70

27. Magyar Öntőnapok Konferencia és Kiállítás ..... 72

*Címlapon:* Ózd 1971 FORTEPAN/FOTÓ

*Borító:* SPINTO Hungária Kft.  
FÉMALK Zrt.

*A kiadvány a FÉMALK és a Magyar Tudományos Akadémia  
támogatásával jelenik meg.*

**Professzor Dr. Horváth Zita rektor, Miskolci Egyetem,  
üdvözlő szavai a *Bányászati és Kohászati Lapok*  
megújítása elé**

**Professor Dr. Zita Horváth, Rector of the  
University of Miskolc, welcoming the renewal of the  
*Mining and Metallurgy Journal***



Tisztelt cikkíró Kollégák, Tagtársak, érdeklődő Olvasók!

Dear Co-authors, Fellows and Readers,

Hazánk egyik legrégebbi szakmai folyóirata a *Bányászati és Kohászati Lapok* (BKL). A lap első száma 1868. január 15-én jelent meg Selmecebányán. A lapot Péch Antal, az új magyar pénzügyminisztérium bányászati és kohászati szakosztályának osztálytanácsosa önjerejéből indította, szándékai szerint: „Miután e lapok célja a bányászat és ezek segédtudományai körében fekvő eszmék megvitatása, – a hazai érdekes jelenségek, tapasztalatok és kísérletek ismertetése egyes vidékeink földtani leírása, bányászati és kohászati üzletünk jellemzésének, és az ezeknél alkalmazott gépek és épületek rajzainak közlése, továbbá a nevezetesebb külföldi bányák, kohók, találmányok, tapasztalások s minden érdeklő jelenségek ismertetése, és ezeken kívül bányaterményeink kelendőségének mozzanatai és a szakunkat érdeklő irodalmi termékek jelzései – mindezeket tekintetbe véve úgy hiszem, hogy tisztelt olvasóinkkal egyetértve bátran elmondhatom, miszerint lapunk célja üdvös, és ha feladatát teljesítendő, vállalatunk hasznos is leendő.”

Péch Antal nagyságára jellemző, hogy ez a célkitűzés az eltelt 155 év alatt mindvégig megállta a helyét, és ma is érvényes. Fő cél volt az 1867. évi kiegyezés utáni Magyarországon a magyar szaknyelv kialakítása és fejlesztése, a magyar nyelvű publikálás lehetőségének megteremtése a bányász és kohász szakemberek számára. Mint tudjuk, ekkor még az oktatás is német nyelven folyt a selmecebányai Akadémián, csak az 1870–71-es tanévtől kezdődött a magyar nyelvű oktatás.

Az Országos Magyar Bányászati és Kohászati Egyesület tagjai kitaró munkájának köszönhetően a Lap az eltelt több mint másfélszáz év alatt fennma-

One of the oldest professional journals in Hungary is the *Bányászati és Kohászati Lapok* (BKL<sup>1</sup>), the first issue of which was published in Selmecebánya<sup>2</sup> on 15 January 1868. The journal was started and funded by Antal Péch, the departmental adviser of the mining and metallurgy department of the new Hungarian Ministry of Finance, who formulated his objectives as follows: “The purpose of this journal is to discuss ideas in the field of mining and its auxiliary sciences together with presenting interesting phenomena, experience and experiments in Hungary when also revealing the geology of certain regions. The BKL also aims at describing our mining and metallurgical business besides publishing drawings of the machinery and buildings used in these activities. Furthermore, it will present the most remarkable foreign mines, smelters, inventions, experience and phenomena of all interest. In addition, we will follow the marketability of our mining products and the indications of literary products interested in our profession – all these things considered, I believe that I may safely say, in agreement with our esteemed readers, that the goal of our journal is a salutary one, and if it accomplishes its purpose, our enterprise will be a useful one.”

It is a testimony to the greatness of Antal Péch that this objective has stood the test of time over the 155 years that have passed and still stands today. The main objective in post-1867 Hungary was to establish and develop the Hungarian language and to create the possibility of publishing in Hungarian in mining and metallurgical professionals. As we know, education at Selmecebánya Academy was still in German at that time, and it was only from the 1870–71 academic year that Hungarian became the language of teaching.

radt, ma is él és élni akar, folytatva neves elődeink jelzett szakmák támogatására indított tevékenységét. A világ, benne e két szakma helyzete hatalmasat változott az eltelt 155 év alatt, voltak „arany évek”, időszakok, voltak „keserű időszakok”, ismerjük napjaink és közel- és távolabbi jövőnk nehézségeit. Ezek alapján meggyőződésem, hogy a *Bányászati és Kohászati Lapok*nak mint hazánk ma is egyetlen és patinás bányászati-kohászati irányultságú szaklapjának megtartása, megújítása megkerülhetetlen szakmai és erkölcsi kötelezettségünk.

A tájékoztatás szerint az Egyesület elnöksége döntött arról, hogy a megújulás keretében a lap jövőben kizárólag lektorált, igényes szakmai cikkeket és szükség esetén az azokhoz kapcsolódó rövid szakmai híreket adjon közre évente négyszer, digitális formában, színes kivitelben, szándék szerint magyar és angol nyelven.

Megismerve az Egyesület szándékát, kijelentem – mint a lap legjelentősebb szakmai cikkforrása –, a Miskolci Egyetem kutató-, oktató-, doktorandusz- és diákközössége nevében ezt a szándékot üdvözlünk, készséggel részt veszünk ebben a munkában – akár cikkek írásáról, akár lektorálási feladatok elvégzéséről legyen szó. Tegyük ezt közös akarral annak reményében, hogy a *Bányászati és Kohászati Lapok* ott legyen azok között a színvonalas és keresett, rendszeresen megjelenő szakmai kiadványok között, amelyek méltóak a figyelemre, amelyekre hivatkozni lehet és kell, amelyben cikket megjelentetni nemcsak a hazai szerzők, de más szerzők is örömmel késznek lesznek! Ehhez mint közös érdekhez teszem hozzá, ma már az is nyilvánvaló, hogy egyetemünk nemzetközi és hazai tudományos láthatósága, annak erős vagy gyenge volta érdemi hatással van az egyetem hazai és nemzetközi elfogadottságára, ezen keresztül nemzetközi kapcsolatunkra és gazdálkodásunkra is.

Hangsúlyozni kívánom, hogy az eredeti, 155 évvel ezelőtt megfogalmazott célok megvalósításában egyetemünk közösségének méltó módon részt kell vennie, beleértve ebbe a ma is meghatározó hazai szakmai területek nyelvének megtartását, ápolását, megújítását, hogy büszkék lehessünk ezekre az ősi szakmákra, egyetemünk nem múló szakmaiságára. Ez valójában ma is egy élő szándék és követelmény.

Fontosnak tartom magam is, hogy mind a Magyar Tudományos Akadémián, mind egyetemünkön a tudományos címek odaítélésénél a minőségi külföldi cikkek megjelentetése mellett a magyar nyelvű publikáció megléte is változatlanul elvárás legyen.

Megjegyzem, amíg a hazai egyetemeken vannak a szóban forgó szakmai területeken érintett kollégák, szakok (ME, BME, Óbudai Egyetem, Széchenyi István Egyetem, Debreceni Egyetem stb.), addig egy meg-

Thanks to the persevering work of the members of the Hungarian Mining and Metallurgical Association, the Journal has survived for more than a century and a half, and is still alive and inspires continuing the work of our great predecessors in support of the professions mentioned. The world situation, including these two professions, has changed enormously over the past 155 years. There have been both “golden years”, and “bitter times.” We know the difficulties of our present together with the near and distant future. I am convinced that the preservation and renewal of the Mining and Metallurgy Journal, being the only and still the only old-established mining and metallurgy-oriented journal in our country, is our inescapable professional and moral duty.

The Presidency of the Association has decided that, as part of the renewal, the journal will publish only peer-reviewed, high-quality professional articles and, if necessary, short professional news items in digital format, in colour, four times a year, in Hungarian and English.

Knowing the intention of the Association, I can state on behalf of the research, teaching, doctoral and student community of Miskolc University, representing the most important source of professional articles for the journal, that we do welcome this intention and are willing to participate in this job, whether it is writing articles or proofreading. Let us do this with a common will, in the hope that the Mining and Metallurgy Journal will be one of the high-quality and sought-after professional publications that are worthy of attention, that can and should be referred to, that not only Hungarian authors but also authors from other countries will be happy to publish articles in. To this, I would add, as a matter of common interest, it is now also clear that the international and domestic scientific visibility of our university, its strengths or weaknesses have a significant impact on the university's domestic and international acceptance and through this on our international relations and management.

I would like to stress that the community of our University must participate in a dignified way in the realisation of the original objectives set 155 years ago, including the preservation, cultivation and renewal of the language of the national professional fields that still dominate today, so that we can be proud of these ancient professions and of the enduring professionalism of our University. This is indeed a living intention and requirement today.

I myself also consider it important that, both at the Hungarian Academy of Sciences and at our university, when awarding scientific titles, the existence of publications in Hungarian should remain an unchanged requirement, alongside the publication of high-quality foreign articles.

I would like to note that as long as the Hungarian universities have sufficient colleagues and faculties involved in the professional fields in question (ME<sup>3</sup>, BME<sup>4</sup>, Óbuda University, Széchenyi István University, University of Debrecen, etc.), a renewed Mining and Metallurgy Journal need not worry about the lack of university authors for the journal. There will be enough of them.

újuló *Bányászati és Kohászati Lapok*nak nem kell aggodnia, lesz elegendő egyetemi szerzője a lapnak.

Köszönöm, hogy a BKL megújulásának kezdetén lehetőséget kaptam e gondolatok közreadására.

Kívánom, hogy az Egyesület szándéka megvalósuljon, ez a megújulás majd a BKL életének a „szép” lapjaira kerüljön.

A lap meglévő és leendő cikkíróinak, támogatóinak pedig kitartó és örömteli kemény munkát kívánok.

Köszönet Péch Antalnak!



Jó szerencsét!



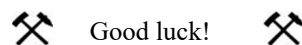
*Horváth Zita*

Thank you for giving me the opportunity to publish these thoughts at the beginning of the renewal of BKL.

I hope that the intention of the Association will be realised and this renewal will be reflected on the “beautiful” pages of BLK.

I wish persevering and joyful hard work to the existing and prospective authors of articles and supporters of the journal

Thanks to Antal Péch!



Good luck!



*Zita Horváth*

Az angol nyelvű fordítást lektorálta Hapák Ibolya.  
The English translation was proofread by Ibolya Hapák.

<sup>1</sup> BKL – Mining and Metallurgical Journal

<sup>2</sup> Selmezbánya – today Banská Štiavnica (Slovakia)

<sup>3</sup> ME – TU Miskolc

<sup>4</sup> BME – TU Budapest



A Miskolci Egyetem őse a Selmezbányán 1735-ben alapított bányászati-kohászati tanintézet, később Akadémia. A Selmezi Akadémia mintaként szolgált az európai műszaki felsőfokú oktatás létrehozásához.

Miskolcon 1949-ben alapították meg a Nehézipari Műszaki Egyetemet, ahol bányá- és kohómérnöki karokon indították a képzést, amely később bővült a gépészmérnöki karral. 1981-ben indult meg az egyetemen a jogászképzés, a közgazdászképzés, majd amelyet gazdaságtudományi, bölcsészettudományi, zeneművészeti és végül egészségtudományi képzés indítása követett. Az egyetem neve 1990-ben Miskolci Egyetemre (ME) változott.

Napjainkban a Miskolci Egyetem (Universitas) nyolc karral rendelkezik:

- Műszaki Földtudományi Kar
- Anyag- és Vegyészmérnöki Kar
- Gépészmérnöki és Informatikai Kar
- Állam- és Jogtudományi Kar
- Gazdaságtudományi Kar
- Bölcsész- és Társadalomtudományi Kar
- Egészségtudományi Kar
- Bartók Béla Zeneművészeti Kar

The ancestor of the University of Miskolc is the Mining and Metallurgy Institute, later the Academy, founded in 1735 in Selmezbánya. The Selmezi Academy served as a model for the establishment of European higher technical education.

In 1949, the Technical University of Heavy Industry was founded in Miskolc, where the faculties of mining and metallurgical engineering were established, which was later expanded to include a faculty of mechanical engineering. In 1981, the university started training lawyers and economists, followed by economics, humanities, music and finally health sciences. The name of the university was changed to the University of Miskolc (ME) in 1990.

Today it is the faculty of the University of Miskolc (Universitas):

- Faculty of Earth Sciences and Engineering
- Faculty of Materials Sciences and Chemical Engineering
- Faculty of Mechanical Engineering and Informatics
- Faculty of Law and Faculty of Economics
- Faculty of Arts
- Faculty of Health Sciences
- Béla Bartók Faculty of Music

# A bükkábrányi bányáüzem belső hányója mozgásmérési eredményeinek komplex kiértékelése

## Complex evaluating the results of monitoring of movement of the inner waste rock dump in Bükkábrány Mine

DR. HAVASI ISTVÁN

intézetigazgató, tanszékvezető egyetemi docens  
Miskolci Egyetem Geofizikai és Térinformatikai Intézet,  
Geodéziai és Bányaméréstani Intézeti Tanszék

KLEIBER MÁRK,

a Mátrai Erőmű Zrt. Bükkábrányi Bányáüzemének volt technológusa



*A tanulmány a Miskolci Egyetem 2020. évi Felsőoktatási Intézményi Kiválósági Program (FIKP) keretében elnyert pályázat részeként íródott. A kutatómunka a meddőhányókra, szűkebb értelemben pedig a meddőhányók mozgásmérésére, az ehhez kapcsolódó korszerű mérési technikákra, a mérési eredmények feldolgozására, kiértékelésére irányult. Mintaterületként a Bükkábrányi Bánya belső meddőhányója lett kiválasztva, amelyhez kötődően, a létesített monitoring pontrendszer vonatkozásában, az üzemben már évek óta rendszeresen végeznek GPS-észleléseket. Cikkünkben a 2018–2020 időszak évenkénti komplex adatfeldolgozási eredményeink alapján rövid összehasonlító értékelést is végeztünk azért, hogy a meddőhányó egyik mozgásvizsgálati zónáján (II.) a fellépő mozgásjelenség természetét a lehető legmegbízhatóbban megismerhessük.*

*The study was written as part of a gained project in the frame of the University of Miskolc's 2020 Higher Education Institutional Excellence Program (HEIEP). The research work focused on a waste rock dump, in narrower sense, on monitoring of movements of the waste rock dump; the related modern survey techniques; and the processing and evaluation of the measuring results. The inner waste rock pile of Bükkábrány Mine was selected as a test area, in connection with which, relating to the established monitoring point system, GPS observations have been regularly carried out in the mine for years. In our article, based on our annual complex data processing results for the 2018–2020 periods, we also performed a short comparative evaluation in order to get to know the nature of the motion phenomenon occurring in one of the motion test zones (II.) of the waste dump as reliably as possible.*

*Now let's look at the content of our study in a little more detail! During the general presentation of waste rock piles, we reviewed their occurrence and appearance, and briefly touched on erosion and the risk of landslides. We examined the domestic legal environment for waste dumps and several alternatives for their recyclability. This was followed by a concise description of the working process of monitoring of movements and the survey techniques that can be used for it, which are already routinely used in mine surveying practice, and the new ones which will be introduced as a result of technological development as well.*

*Then we turned to the main body of our study on monitoring of movements carried out in the test area, presenting waste rock pile surface itself and its design; the survey method (GPS technique) used for the research; the motion test zones created in the waste rock dump; and the monitoring points included in them.*

*To the complex processing of monitoring of movements we used a graphical procedure on the one hand, and a statistical analysis on the other hand. For both test methods, we used the determined coordinates of all measured points included in the research work in all three years. The two evaluation procedures were completely similar in that they focused on the relationship between change (possible movement) and time. In the graphical process, we created an Excel table for each test point, which contains coordinate changes / relevant motion characteristics. Using the data contained in it, four types of graphs were made as a function of time. In the second part of the complex evaluation, we used a statistical analysis/test, following the individual steps required for its practical implementation.*

*Summarizing our study the following can be briefly stated about its results. At the beginning of our article, we dealt with waste rock dumps and monitoring of movements in general. After that, we turned to the main body of our research work, the motion analysis of the technically arranged area of the inner waste rock pile of the Bükkábrány, Mine Mátrai Power Station Ltd. Taking the results of the carried out complex evaluation based on regular GPS measurements of the monitoring points established on the waste rock dump into consideration, we made decisions regarding immobility and motion. The aggregated results of his statistical tests of the studied monitoring points for 2018–2020 years with the marked annual changes and the combined evaluation of their graphic processing functions showed how the decision about the movement phenomenon changed in relation to which monitoring point and which coordinate.*

## A meddőhányókról általában

A meddőhányókat gyakorta a bányászati tevékenység melléktermékeként szokás emlegetni [1]. Azok kapcsán a kitermelt nyersanyag lehet pl. szén, valamilyen érc vagy a számunkra értékes anyagot fedő, illetve azt bizonyos mértékben még tartalmazó, de a kitermelés szempontjából az adott technikai színvonalon gazdasági szempontból már értéktelen kőzetanyag felhalmozódása. Előfordulási formájukban meredek dombokról beszélhetünk. Az imént említett hányóbeli hasznos anyag(ok) azonban idővel (technikai fejlődéssel és más gazdasági környezetben) még hasznosításra alkalmassá válhatnak. A meddőhányók lehetnek kúposak, laposak és lapultak; elhelyezkedésük és megjelenésük lehet tájba illő (rekultivált) és tájidegen. Sokszor több millió tonnás halmok is képződnek, amelyek a különböző környezeti hatásoknak (pl. napsugárzás, csapadék stb.) vannak kitéve. A felmelegedés például megnehezíti azokon a növényzet megtelepedését, így az erózió hatása a lejtősíkjaink instabilitását eredményezheti. Az erózió jelensége azonban geotextíliákkal az egyszerűbb vegetáció megjelenéséig kezelhető. A meddőhányókon fennáll a rézsűcsúszás veszélye, amely működő bányában esetleg üzemzavart, megrongálódást vagy ritkán balesetet is előidézhet. Szénbányászati meddőknél a hányó belsejében öngyulladásal parázslás, sőt akár felszíni tűz is kialakulhat.

Tekintettel arra, hogy az ásványi nyersanyagok kitermelése együtt jár jelentős mennyiségű meddőanyag keletkezésével, ma már a bányásztól elvárás az ún. környezetbarát tevékenység, és a rendelkezésre álló készletek csökkenésével, a nyersanyagokkal való takarékosabb gazdálkodás is. Napjainkban is gyakorta olvashatunk róla, de a jövőben egyre inkább előtérbe fog majd kerülni a meddőhányók szerepe, a másodlagos nyersanyagok kinyerésének kérdése. Ehhez figyelembe kell venni a változó jogi, gazdasági és technológiai feltételeket. Az is ismert, hogy a bányabeli meddők olyan melléktermékek, amelyek nem tartalmazzák a bányatelek védnevében megjelölt azon nyersanyagot/nyersanyagokat, amely(ek) kinyerése céljából az adott bányauzemben a termelést végzik. Példaként említhető meg itt a csökkentett érctartalmú kőzet, a nem megfelelő minőségű építőkö, a széntelepbe ékelődött éghető anyagtartalom nélküli agyagos, agyag-márgás kőzetréteg stb. Eszerint tehát most a bányaművelésből keletkező, a felhasználható anyagok kitermelése után visszamaradó felhalmozott anyag-tömegről van szó. A bányavállalkozó előtt ez esetben két választási lehetőség van. A meddőanyagot vagy tájrendezésre (rekultivációra) használja fel, vagy pedig abból meddőhányót épít [2]. Egy külfejtéses bánya nyitásakor kényszerűségi okból meddőhányót kell létesíteni. Ha már a bányaművelés a szük-

séges mélységet elérte, és azt a visszatöltés már nem akadályozza, akkor a meddő a bányagödörben is elhelyezhető (pl. Bükkábrányi Bányauzem).

A hazai gyakorlatban a meddőhányókat általában mint bányászati hulladékkezelő létesítményeket emlegetik, amelyekre a 14/2008.(IV.3) GKM rendelet előírásai az irányadóak. Minden bányatelekhez tartozó (rajta és rajta kívül található) meddőhányóhoz az illetékes bányahatósághoz jóváhagyásra hulladékgazdálkodási tervet kell készíteni [2].

A meddőhányók újrahásznosításának többféle alternatívája van. Beszélhetünk geotechnikai módszerről és tájba illesztésről/rekultivációról kiegészítve az utóbbit egyéb hozamlehetőséggel (erdőgazdálkodás, mezőgazdaság, szőlészet/borászat, sportsí/szán és szabadidő-tevékenység). A geotechnikai újrahásznosíthatóság kapcsán példaként ragadható ki az építőipar területe (tömedékelés, töltés, útalapozás, pályatestépítés, védőrétegek kialakítása stb.). Világszerte található olyan régi meddőhányók is, amelyek építési célokra alkalmatlanok, ugyanakkor jelentős ökológiai értéket hordoznak, és emiatt gondozói felügyeletet igényelnek.

## A mérnökgeodéziai mozgásvizsgálatokról általában

A felszínmozgások mérése és kiértékelése mind a hazai, mind a nemzetközi szakmai gyakorlatban komoly háttérrel rendelkezik, amelyet annak igen jelentős számú szakirodalma is igazol. Különösebb indoklást nem igényel az, hogy e problémakör – jellegeből adódóan – állandó aktualitással bír, és ezért folyamatos kutatást igényel, köszönhetően a felhasználható műszeres technológia és a kiértékelési eljárások dinamikus fejlődésének.

A különböző mozgásvizsgálatok végrehajtása során a következők tisztázására, megfontolására oda kell figyelni: modellválasztás (szükséges-e a mozgáskiváltó okok feltárása), munkafolyamat, mozgásmezőt jellemző mennyiségek, mérési pontrendszer kialakítása, pontossági kérdések, mérési módszer és az ahhoz szükséges mérőeszközök, az idő szerepe, a mérési eredmények feldolgozása, a fellépő változások értelmezése [3]. Egyes mozgásméréseknél az ok-okozati összefüggések feltárása is nélkülözhetetlenné válhat. Ezt azonban a gyakorlatban sokszor megnehezíti az, hogy a mozgások, esetleges károsodások kialakulásában akár több előidéző tényező is szerepet játszhat. Ebben az esetben a helyes fizikai értelmezéshez az ok-okozati rendszer tisztázását feltétlenül meg kell tenni. Ami pedig a munkafolyamat általános vezérfonalát illeti, a tervezést és az alpméréseket el kell végezni, majd pedig azokat a mozgásmérések és feldolgozások követi, zárásként pedig jön a mozgásjelenség értelmezése és a deformációk számítása. Az idő kapcsán fontos



megvizsgálni a mozgás időbeli lefolyását, a mérési időpontok megválasztását (időszakos méréseknél), az egyes mérések időigényét [3]. A mozgás időbeli lefolyása ugyanis befolyásolja a mérési módszer megválasztását is. Időszakos méréseknél a mérési időpontok meghatározása történhet akár tapasztalati, akár matematikai alapon. Mozcásvizsgálatoknál a mérési pontrendszer létesítése – annak sajátos jellegéből adódóan – különleges tervezési stratégiát igényel. Eszerint foglalkozni kell az egyes mérési pontok rendeltetésével (stabil alappontok, mozgásnak kitett észlelési pontok), számuk, helyük és állandósítási módjuk, valamint az ahhoz kapcsolódó esetleges problémák meghatározásával. Emellett még át kell tekinteni a várható mozgási hatásterületeket, mozgászónákat is.

A felszínmozgások mérése egyrészt végrehajtható az ismert, a gyakorlatban is már rutinszerűen alkalmazott mérési módszerekkel és eszközökkel (pl. hagyományos geodézia, fotogrammetria, mérőállomás, GPS), másrészt a technológiai fejlődés eredményeképpen bevezetett új technikákkal (földi radarberendezések, lézerek, drónok felhasználásával). Nyilvánvaló az is, hogy az egyes módszerek kiválasztásánál mindig célszerű figyelembe venni a mozgásvizsgálat jellegét, a mérésekkel szemben támasztott pontossági elvárásokat, valamint a mozgásvizsgálat helyszíni és technológiai adottságait. Napjainkban a hazai bányamérési gyakorlatban az olyan mérési technikák, mint a drónos, lézerekkel vagy a LIDAR mozgásmérési célú alkalmazása egyáltalán nem tekinthető még általánosan elterjedtnek. Ezek kapcsán egyelőre inkább csak kísérleti jellegű vizsgálatokról beszélhetünk. Ugyanakkor az e célra számításba vehető GPS mérési technikák felhasználása már mindennaposá vált. A GPS mérési módszerek alapvetően az adott országban/helyen igénybe vehető GNSS technológiára támaszkodnak. Ennek az egyik lényegi összetevője maga a műholdas alaprendszer. A műholdas helymeghatározás kapcsán manapság már négy ilyen is szokás meg-

említeni. Ezek az amerikai NAVSTAR-GPS, az orosz GLONASS, az európai Galileo és a kínai Kompass. Az első kettő már jól ismert, azok évek óta teljes kiépítettséggel üzemelnek. A másik kettő közül a Kompass is kiépült 2020-ban, továbbá a Galileo kialakítása is záró szakaszba jutott, és 2022-ig várhatóan az is elérni majd a teljes műholdas konfigurációt azért, hogy azok az érintett felhasználók számára a mostani rendszerekkel együtt és mellett, a helymeghatározási feladatok a GPS-technika mozgásmérési célú felhasználása kapcsán szélesebb alternatívát kínáljanak.

A mozgásmérési eredmények feldolgozása szoros összefüggésben van a megválasztott matematikai modellel és mérési módszerrel. Minden időszakos mozgásvizsgálatnál, így számos felszínmozgásnál is a legnehezebb feladatot a következő kérdés megválaszolása jelenti. Miből adódik a vizsgált pontok egyes mérési alkalmak között meghatározott koordinátáinak változása (koordinátakülönbségek)? A kérdésre két lehetséges válasz is adható. Az egyik szerint az eltérések csak az elkerülhetetlen mérési hibák következményei, a másik szerint pedig azok nemcsak az előbb említetteket foglalják magukba, hanem a létrejött mozgásjelenséget is. A mozgás tényének megállapítása különösen nehéz akkor, amikor a változások nagyságrendje közel azonos a fellépő hibák nagyságával. Ilyenkor megoldást jelenthet például egy jól/célszerűen megválasztott statisztikai próba vagy a dolgozatunkban használt komplex kiértékelési eljárás.

### Mozgásmérések a kutatási mintaterületen

Bükkábrány Bányában a meddőanyag irányított lerakását (1., 2. ábra) három meddős gépláncon három hányóképző gép végzi. Az eltérő szinteken, a közel legyezőszerű hányótöltési technológia következtében, folyamatosan újabb és újabb hányóterületek kerülnek az aktív töltési részeken kívülre, amelyeken később aztán megkezdődhet a technikai, majd pedig a biológiai rekultiváció.



1., 2. ábra. Képek a mélyoldali hányóképzésről a Bükkábrányi Bányüzemben

A teljes hányófelület *nagyjából 450 hektárt* tesz ki. Ebbe beletartozik az aktívan, napi szinten változó és töltés alatt álló hányórész, a „felhagyott”, rekultiváció előtti és a technikailag rendezett, esetlegesen már más felhasználási folyamatok alá eső terület is.

Maga a hányótömeg az eltérő vizsgálati pontokon más és más mozgási tulajdonságokkal rendelkezik. A meddőanyag lerakását követően minden esetben beáll egy ideiglenes vagy viszonylag állandó nyugalmi állapot köszönhetően az ülepedési folyamatoknak. Természetesen sok más körülmény befolyásolhatja e folyamatok időbeni lefolyását, gyorsaságát, és az előre nem megjósolható, csúszási, mozgási tényezők megállapításához annak folyamatos figyelemmel kísérése mindenképpen szükséges.

A Bükkábrányi Bányüzemben mind a hányófelmérésre, mind pedig a hányóállékonyság vizsgálatára *GPS mérési technikát* használnak. Általánosan megállapítható, hogy a bányászati folyamatok különböző süllyedési, állékonysági problémákat idéznek elő, akár a víztelenítés miatt a bánya környezetében, akár a bányatérben belül.

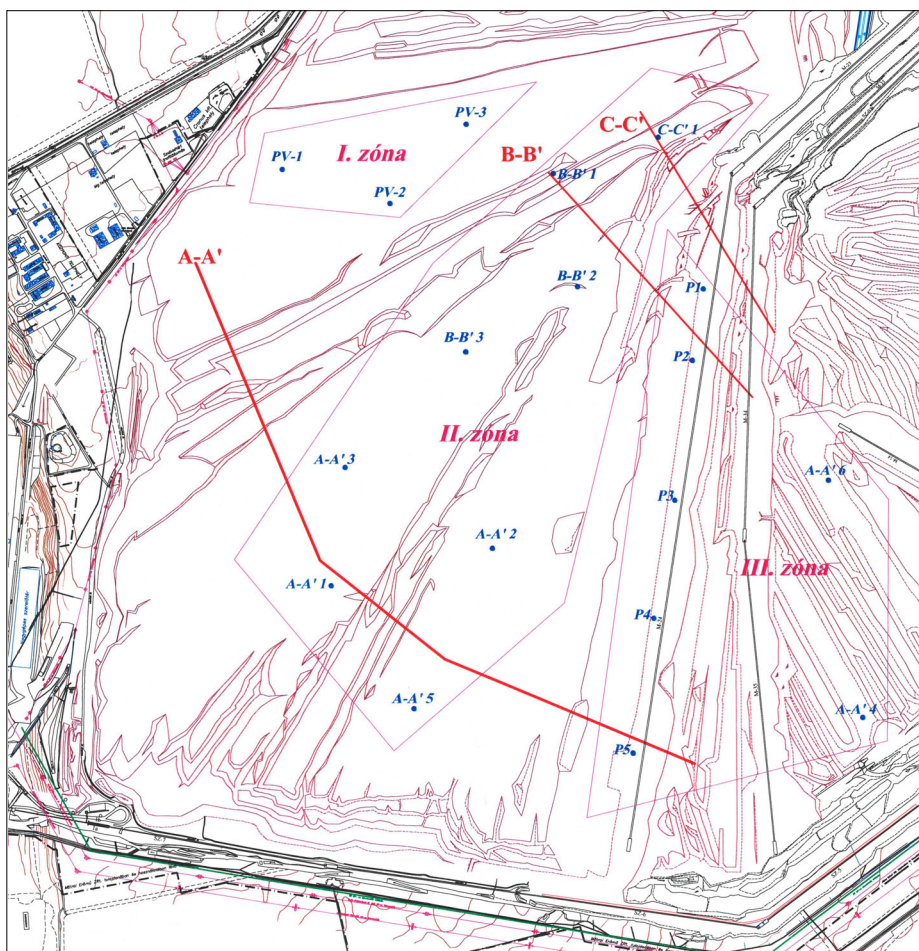
Most az utóbbira koncentrálna, elmondható az, hogy a belső hányók képzésekor folyamatosan/rendszeresen ellenőrizni kell a meddőhányó stabilitását, tekintetbe véve a bányabeli állandó és biztonságos munkavégzés fenntartását [4, 5]. Egy esetleges hányótönkrementel/hányócsúszás egyaránt veszélyeztetné mind a bánya berendezéseit, infrastruktúráját, mind pedig annak dolgozóit. Tekintettel arra, hogy a meddő letakarítása, a szén lefejtése és a meddőhányó építése is különböző szinteken történik, ezért minden egyes munkaszinten nyomon kell követni a felhalmozott meddőanyag esetleg bekövetkező mozgását. A fellépő mozgások (vízszintes elmozdulás, süllyedés) alakulásáról az egyes rézsűszintek metszetei mentén állandósított mérési pontok (itt fakarók) ismételt mérése és a kapott eredmények rendszeres

értékelése alapján lehet megállapításokat tenni. Az időszakos mérések gyakorisága a monitoring pontok többségénél korábban kb. 3 hónap volt. Ami pedig az elmúlt kettő évet illeti, 2019-ben csupán három, 2020-ban pedig csak egy alkalommal végeztek méréseket. A vizsgálati pontok elhelyezése, azok száma megfelelően kell, hogy reprezentálja az esetlegesen jelentkező hányómozgásokat. Az is előfordul, hogy a technológiai mozgások, egyéb hatások következtében egyes kihelyezett pontok megsérülnek, a hányóépítés során meddő alá kerülnek, ezáltal pedig mérésre alkalmatlanná válnak. Ebben az esetben új pont vagy új pontok létesítésére kerül sor, természetesen ezek helyének első bemért adatát, a továbbiakban mint kiindulási koordinátát kell kezelni. Az alkalmazott GPS észlelési eljárás a FÖMI hálózatára támaszkodik, és a néha előforduló jelárnyékolás ellenére is megbízható eredményeket szolgáltat. Az egyes mérési pontokon a GPS-vevő másodpercenként 1 percig gyűjti az adatokat (60 mérés), majd pedig mind a vízszintes, mind a magassági koordinátákat eltárolja (3., 4. ábra). A különböző mérési időpontokban a bemért pontok koordinátáit táblázatban rögzítik, a pontonkénti koordinátaváltozásokat grafikusán szemléltetik. Jelen kutatási munka fő céljának az volt tekinthető, hogy az üzemi illetékes kollégával együttműködve átnézzük és értékeljük a meddőhányó aktuális mozgásmérési rendszerét, hogy egy komplexebb kiértékelés végrehajtását követően a mozgásjelenség természetét jobban megismerve – és ha szükséges – akkor változtatási javaslatokat tegyünk. A korábbiaknál megalapozottabb kiértékelés és az ennek eredményeképpen megtett esetleges változtatások hozzájárulhatnak majd a bányabeli biztonságosabb munkavégzéshez.

Az évenkénti komplex adatfeldolgozást a Miskolci Egyetem elnyert FIKP-i keretében 2018-ban kezdtük el, és azóta is végeztük.



3., 4. ábra. Hányóvizsgálati monitoringpont bemérése GPS-vevővel



5. ábra. A belső hányóterület mozgásmérési pontrendszer és a kialakított zónák (2018)

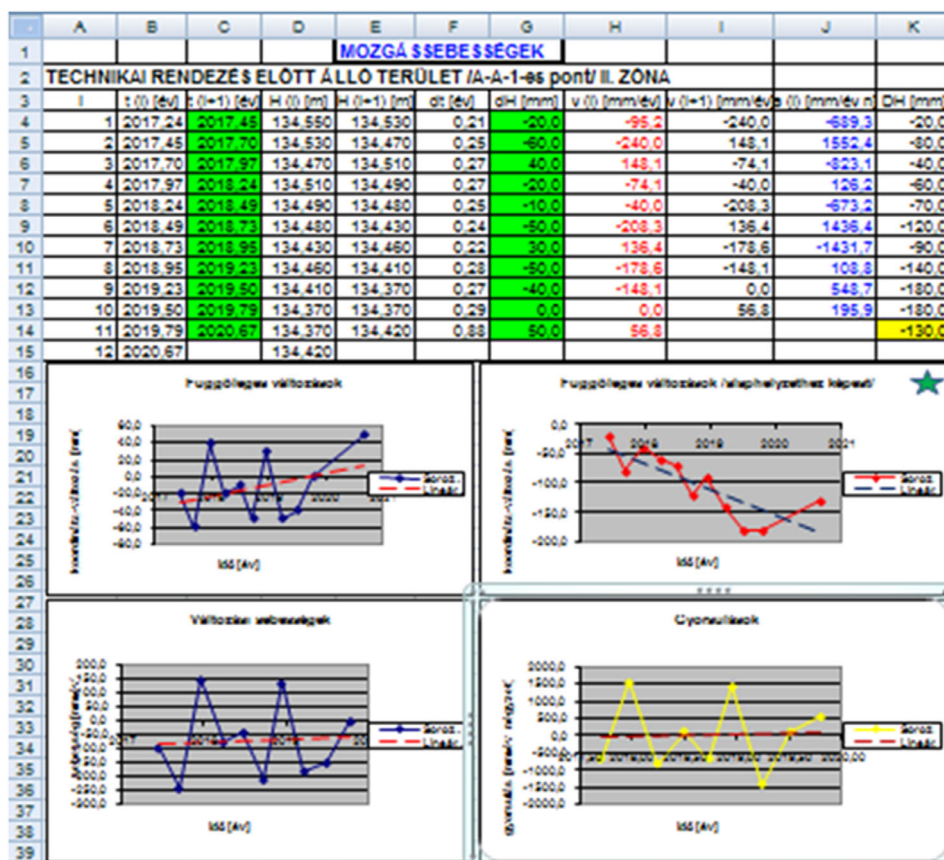
### A meddőhányó mozgásvizsgálatai pontrendszerének bemutatása

2018 szeptemberében az üzemi mérnökségen egy bányatérképen áttekintettük az akkori állapot szerinti hányófelmérés mozgásmérési pontrendszerét és a belső hányók kialakítási folyamatát. Az egyes monitoring pontok helyét is szem előtt tartva mozgásvizsgálatai zónákat alakítottunk ki. Eszerint közel a szelvényvonalak mentén fakaróval állandósított 18 db mérési pontot akkor három ilyen zónába foglaltuk bele: a technikailag rendezett terület figyelpontjai, a technikai rendezés előtt álló, viszonylag nyugalomban lévő hányóterület figyelpontjai (A-A-1,2,3,5; B-B-1,2,3; C-C-1) és az aktív hányótöltési területen kihelyezett pontok. Mindezt egy bányatérképrészleten szemléltetjük is (5. ábra). Tekintettel arra, hogy az előző években még rendszeresen mért monitoring pontok egy része – a bányabeli technológiai folyamatok következményeként – megsemmisült, a komplex adatfeldolgozások összehasonlító értékelésekor most a technikai rendezés előtt álló, viszonylag nyugalomban lévő hányóterület figyelpontjain eddig elvégzett műholdas mérések eredményeit vettük csak figyelembe.

### A mozgásvizsgálatai eredmények komplex feldolgozásáról

A bükkábrányi belső meddőhányó vizsgált hányóterülete mozgásmérési eredményeinek komplex feldolgozásához egyrészt grafikus eljárást, másrészt pedig statisztikai elemzést alkalmaztunk [6, 8]. Mindkét vizsgálati módszerhez mindhárom évben az összes vizsgálatba bevont mérési pont minden rendelkezésünkre álló meghatározott koordinátáját felhasználtuk. A két kiértékelési eljárás teljesen hasonló volt abból a szempontból, hogy azoknál a hangsúlyt a változás (esetleges mozgás) – idő kapcsolatra helyeztük. Így hát mélyebben nem vizsgáltuk a mozgásjelenségeket kiváltó okokat. Az erre vonatkozó kapcsolatok feltárása végett ugyanis különböző fizikai paraméterek mérése is szükséges lett volna, amelyeket azonban az üzemben nem végeztek. A grafikus feldolgozás egyszerűsítése, de sokkal inkább a végrehajtott statisztikai próbák miatt is, az egyes mérési időpontokat az eredeti dátumformátumról számformátumra alakítottuk át, természetesen figyelembe véve – ott ahol szükséges volt – az esetleges szökő éveket is.

A grafikus eljárás során minden egyes vizsgálati pontra összeállítottunk egy Excel táblázatot, amely



6. ábra. Az A-A-1 pont z irányú mozgásjellemzői

tartalmazza a koordinátaváltozásokat/vonatkozó mozgásjellemzőket. Az abban foglalt adatok felhasználásával az idő függvényében *négyféle grafikon* is készült. Ezek a függvények szemléltetik a síkbeli  $y$  és  $x$  irányú, valamint a függőleges  $z$  irányú változásokat az alaphelyzethez/alapméréshez képest; a *változási sebességeket* és végül pedig a *gyorsulásokat*.

A továbbiakban – tekintettel a tanulmány ésszerű terjedelmére – példaként az Excel táblát és a már említett diagramokat most csupán csak az A-A-1 pont egy kiválasztott koordinátatengely ( $z$ ) irányú változása kapcsán mutatjuk be. A 6. ábrán ez látható, és a szembeutó változás kiemelése végett a grafikonokon a lineáris regressziós egyenest is berajzoltuk. Az ilyen vonal segítséget nyújthat a trendszerű (jellegzetes és folyamatos) és az időszakos változások elkülönítésében. Időszakos változást mutató görbe utalhat például a hányóanyag duzzadására/szikkadására, amelyet akár a vizsgált területre hulló csapadék mennyisége is előidézhethet.

A komplex kiértékelés második részében *statisztikai elemzést/próbát* alkalmaztunk. A statisztikai próbák gyakorlati végrehajtásakor a következő lépéseket szükséges követni [7]:

1. a kérdés megfogalmazása,
2. a nullhipotézis felállítása,
3. a megfelelő statisztika kiválasztása,

4. a statisztika kiszámítása a mérési és számítási adatok alapján,
5. a statisztika szignifikancia szinttől függő elméleti értékének meghatározása,
6. döntéshozatal a nullhipotézis elfogadásáról, vagy elvetéséről.

Konkrét esetünkben az 1. pont a feladat típusbesorolását jelenti. Itt most az egyes mérési pontokra végzett tesztek során mindig meghatároztuk a két változó (a monitoring pont valamelyik koordinátája és a mérési időpont) kapcsolatát jellemző tapasztalati korrelációs együtthatót ( $r_{iy}$ ,  $r_{ix}$ ,  $r_{iz}$ ). Azt is szem előtt tartottuk, hogy két változó akkor és csak akkor volt független, ha azok korrelálatlanok voltak. A függetlenség vizsgálatokor – betartva az előző megállapítást a tapasztalati korrelációs együtthatóra – a következő nullhipotézist állítottuk fel:

$$H_0 : r = 0.$$

A megfelelő statisztika kiválasztásakor pedig az alábbi mellett döntöttünk:

$$t = \sqrt{n-2} \frac{r}{\sqrt{1-r^2}}.$$

Erre a statisztikára ugyanis igaz az, hogy az egy  $f = (n - 2)$  szabadságfokú és  $t$ -eloszlású.

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	<b>Technikai rendezés előtt álló terület /A-A-1-es pont/, II. ZÓNA, 773767,08</b>							
2	i	t /év/	Y /m/	t-a(t) /év/	y-a(y) /mm/	t-a(t) négyzet /év négyze	[y-a(y)] négyzet /mm négyzet	[t-a(t)]*[y-a(y)] /év mm/
3	1	2017,24	7,080	-1,42	-30,0	2,0259	900,00	42,700
4	2	2017,45	7,120	-1,21	10,0	1,4722	100,00	-12,133
5	3	2017,70	7,090	-0,98	-20,0	0,9280	400,00	19,267
6	4	2017,97	7,120	-0,69	10,0	0,4807	100,00	-6,933
7	5	2018,24	7,100	-0,42	-10,0	0,1792	100,00	4,233
8	6	2018,49	7,130	-0,17	20,0	0,0300	400,00	-3,467
9	7	2018,73	7,110	0,07	0,0	0,0044	0,00	0,000
10	8	2018,95	7,110	0,29	0,0	0,0822	0,00	0,000
11	9	2019,23	7,150	0,57	40,0	0,3211	1600,00	22,667
12	10	2019,50	7,130	0,84	20,0	0,7000	400,00	16,733
13	11	2019,79	7,120	1,13	10,0	1,2694	100,00	11,267
14	12	2020,67	7,060	2,01	-50,0	4,0267	2500,00	-100,333
15	Összeg	24224	85,32	0,00	0,0	11,5199	6600,00	-8,000
16	Átlag	2018,66	7,110					
17	Szórás /hiba	1,023	24,495					
18	Kovariancia	-0,55						
19	Korrelációs együttható		-0,02					
20	Statisztika (t) számítása		0,9998	-0,069				
21	Táblázat: f = 10 és p = 0,90; 0,80; 0,			1,812	1,372	1,093		
22	Nullhipotézis: r = 0 ?	Igen	0,069 < 1,812	Igen	0,069 < 1,372	Igen	0,069 < 1,093	

7. ábra. Az A-A-1 pont y irányú változásaira végrehajtott próba eredményei

TECHNIKAI RENDEZÉS ELŐTT ÁLLÓ TERÜLET (2018)			
A-A-1 /z, x/	r(t,z) = -0,83 Mozog	r(t,y) = 0,45 Nem mozog! $p_{min} = 0,734$	r(t,x) = -0,80 Mozog
A-A-2 /z, y, x/	r(t,z) = -0,99 Mozog	r(t,y) = -0,69 Mozog	r(t,x) = -0,81 Mozog
A-A-3 /z/	r(t,z) = -0,96 Mozog	r(t,y) = -0,32 Nem mozog	r(t,x) = -0,35 Nem mozog
A-A-5 /z, x/	r(t,z) = -0,99 Mozog	r(t,y) = -0,41 Nem mozog	r(t,x) = 0,69 Mozog
B-B-1 /z, y, x/	r(t,z) = -0,90 Mozog	r(t,y) = 0,67 Mozog	r(t,x) = 0,96 Mozog
B-B-2 /z, y, x/	r(t,z) = -0,97 Mozog	r(t,y) = 0,60 Mozoghat! $p_{min} = 0,875$	r(t,x) = -0,95 Mozog
B-B-3 /z/	r(t,z) = -0,79 Mozog	r(t,y) = 0,22 Nem mozog	r(t,x) = -0,50 Nem mozog! $p_{min} = 0,787$
C-C-1 /z/	r(t,z) = -0,82 Mozog	r(t,y) = -0,20 Nem mozog	r(t,x) = 0,18 Nem mozog

8. ábra. A 2018-as év összesített eredményei

TECHNIKAI RENDEZÉS ELŐTT ÁLLÓ TERÜLET (2019)			
A-A-1 /z, x/	r(t,z) = -0,94 Mozog	r(t,y) = 0,62 Mozog!	r(t,x) = -0,81 Mozog
A-A-2 /z, y, x/	r(t,z) = -0,99 Mozog	r(t,y) = -0,70 Mozog	r(t,x) = -0,83 Mozog
A-A-3 /z/	r(t,z) = -0,96 Mozog	r(t,y) = 0,03 Nem mozog	r(t,x) = -0,31 Nem mozog! $p_{min} = 0,704$
A-A-5 /z, x/	r(t,z) = -0,98 Mozog	r(t,y) = 0,77 Mozog!	r(t,x) = 0,81 Mozog
B-B-1 /z, y, x/	r(t,z) = -0,90 Mozog	r(t,y) = 0,67 Mozog	r(t,x) = 0,96 Mozog
B-B-2 /z, y, x/	r(t,z) = -0,97 Mozog	r(t,y) = 0,60 Mozoghat! $p_{min} = 0,875$	r(t,x) = -0,95 Mozog
B-B-3 /z/	r(t,z) = -0,93 Mozog	r(t,y) = -0,07 Nem mozog	r(t,x) = -0,38 Nem mozog! $p_{min} = 0,751$
C-C-1 /z/	r(t,z) = -0,85 Mozog	r(t,y) = -0,25 Nem mozog	r(t,x) = -0,34 Nem mozog! $p_{min} = 0,758$

9. ábra. A 2019-es év összesített eredményei

TECHNIKAI RENDEZÉS ELŐTT ÁLLÓ TERÜLET (2020)			
A-A-1 /z, x/	r(t,z) = -0,85 Mozog	r(t,y) = 0,02 Nem mozog!	r(t,x) = -0,87 Mozog
A-A-2 /z, y, x/	r(t,z) = -0,98 Mozog	r(t,y) = -0,89 Mozog	r(t,x) = -0,83 Mozog
A-A-3 /z/	r(t,z) = -0,91 Mozog	r(t,y) = 0,08 Nem mozog	r(t,x) = -0,55 Mozog!
A-A-5 /z, x/	r(t,z) = -0,95 Mozog	r(t,y) = 0,58 Mozog	r(t,x) = 0,09 Nem mozog!
B-B-2 /z, y, x/	r(t,z) = -0,95 Mozog	r(t,y) = 0,74 Mozog!	r(t,x) = -0,98 Mozog
B-B-3 /z/	r(t,z) = -0,93 Mozog	r(t,y) = -0,41 Mozoghat! $p_{min} = 0,808$	r(t,x) = -0,04 Nem mozog!
C-C-1 /z/	r(t,z) = -0,65 Mozog	r(t,y) = -0,53 Mozog!	r(t,x) = -0,58 Mozog!

10. ábra. A 2020-as év összesített eredményei

Ezek után az egyes vizsgálati pontoknál, a megválasztott statisztika segítségével, a rendelkezésünkre álló mérési és számítási adatok alapján meg tudtuk határozni a  $t$ -statisztika számértékét.

Ezt követően pedig különböző szignifikancia szintek esetén (0,90, 0,80 és 0,70) a megfelelő táblázatból kikeresztük a statisztika elméleti értékét.

Végezetül pedig összevetettük a statisztika számított és táblázatbeli elméleti értékeit az egyes szignifikanciaszinteken azzal a céllal, hogy döntést hozzunk a nullhipotézis megválasztott szignifikancia szinten történő elfogadásáról vagy esetleges elvetéséről. Mínthogy két változó függetlenségére (azaz a mozdulatlanságra) írtuk fel a nullhipotézist, annak nem teljesülése esetén mozgást kellett feltételeznünk. Ezt az ilyen esetekben azért bizonytalanabb megállapításokkal fogalmaztuk meg, mert azt az alacsonyabb szignifikanciaszinten elvégzett statisztikai próbák eredményei indokolták. Ha ugyanis a statisztikai próba csak viszonylag alacsony 0,70 körüli szignifikanciaszinten teljesült, akkor abban az esetben a mozdulatlanság tényét már nem tekinthettük elfogadhatónak. Ilyenkor meghatároztuk azt a minimális szignifikanciaszintet is, amelynél még a próba teljesült, és az értékelést/döntést pedig csak ezután hajtottuk végre.

Most pedig példaként a *II. mozgásvizsgálati zóna A-A-1* pontjának  $y$  koordinátájára megadjuk az elvég-

zett statisztikai próba Excel táblázatos eredményeit (*7. ábra*):

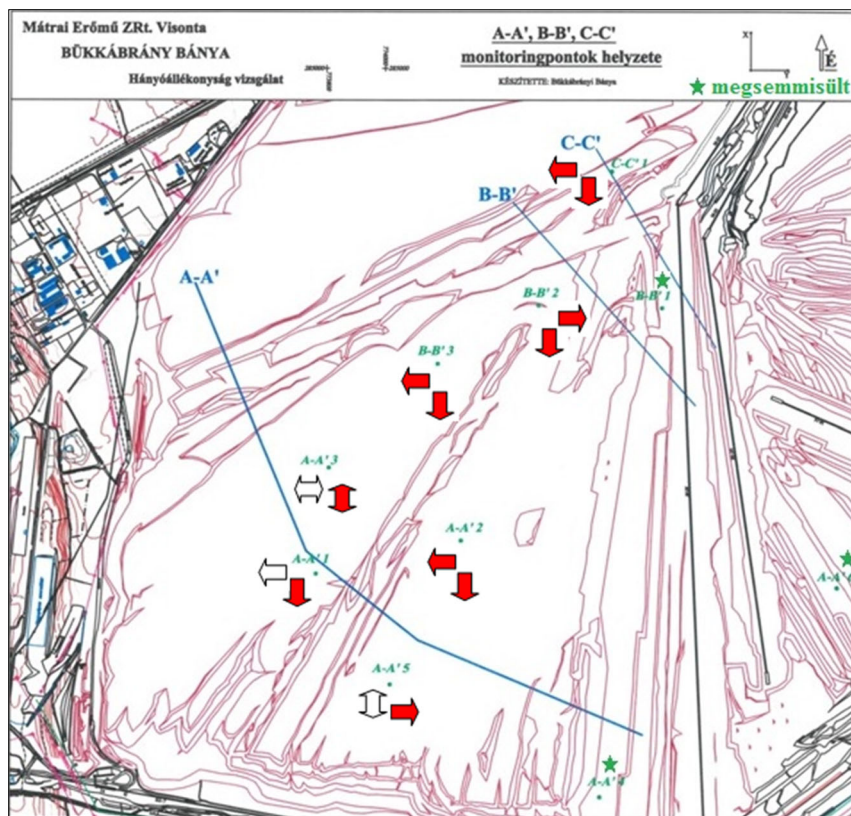
Mindezek után elvégezve az összes monitoring pontra mind a grafikus eljárást, mind a statisztikai próbákat, a *kiértékelési vizsgálatokat* az előzőekben már bemutatott formájú Excel táblákba foglaltuk össze. Egyrészt tehát rendelkezésünkre álltak a *II. mozgásmérési zóna egyes vizsgálati pontjai grafikus feldolgozásának eredményei*, másrészt pedig *e mérési pontokra vonatkozó statisztikai próbák eredményei*.

A 8–10. ábrákon ugyanakkor szemléltetjük még a *technikai rendezés előtt álló hányóterület egyes monitoring pontjainak*  $z$ ,  $y$  és  $x$  irányú kiértékelését és azok mozgására/mozdulatlanságára a próbákra alapozottan meghozott döntésünket a 2018–2020 évekre (adott helyeken sárgával megjelölve a bekövetkezett változásokat is).

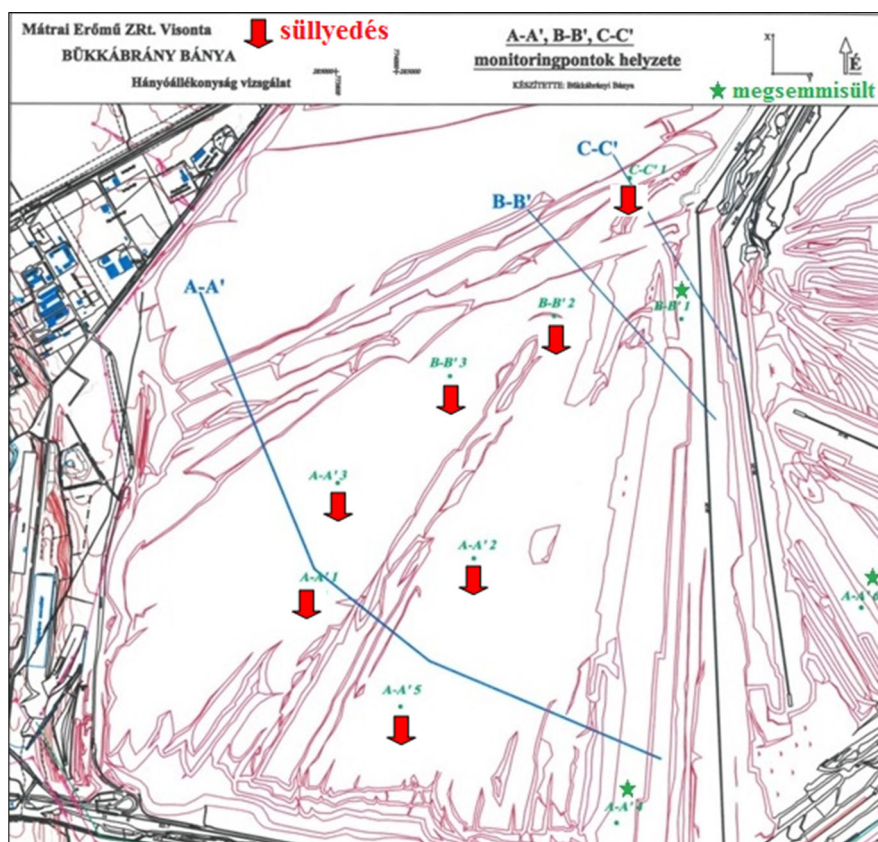
A 10. ábra következtetési és a grafikus eljárás függvényei felhasználásával a 11., 12. ábrán bemutatjuk az egyes mérési pontok mozgásvizsgálati értékelését, és erre alapozottan – a vizsgálati időszakra – a hányóterületre jellemző mozgásjelenséget ( $y$ -ra,  $x$ -re és  $z$ -re).

### Összefoglalás (a 2018–2020. évek rövid összehasonlító értékelése)

Tanulmányunk elején a meddőhányókkal és a mérnökgeodéziai mozgásvizsgálatokkal általánosan fog-



*11. ábra. A komplex kiértékelés 2020. évi eredménye, mozgásiránytrendek. (Lásd színezett [mozog] és üres [nem mozog] nyilak!)*



12. ábra. A komplex kiértékelés 2020. évi eredménye, mozgásiránytrendek. (Lásd színezett [mozog] nyilak!)

lalkoztunk. Ezután tértünk rá kutatómunkánk érdemi részére, a Mátrai Erőmű Zrt. Bükkábrányi Bányája belső hányójának *technikailag rendezett terület* mozgásvizsgálatára. A hányóterületen létesített monitoring pontok rendszeres GPS mérése alapján végrehajtott komplex kiértékelés eredményeire támaszkodva *hoztunk döntéseket a mozdulatlanságra*, illetve a *mozgásra* vonatkozóan. A vizsgált monitoring pontok a 2018–2020. évekre eső statisztikai próbáinak összesített eredményei a megjelölt éves változásokkal (8–10. ábrák) és azok grafikus feldolgozási függvényeinek együttes értékelése megmutatták, hogy mely monitoring pont, melyik koordinátája kapcsán hogyan változott meg a *mozgásjelenség* megítélése.

### Köszönet

A szerzők e szakmai anyag elkészülése érdekében nyújtott támogatásukért köszönetüket fejezik ki a *Bükkábrányi Bánya* illetékes vezetőinek.

A tanulmány/kutatómunka a 2020. évi ME-FIKP természeti erőforrások optimalizálása korszerű anyagtechnológiákra alapozva: energetikával, vízzel, anyagfejlesztéssel és smart technológiákkal kapcsolatos kutatások részeként valósult meg.

### IRODALOM

- [1] <https://hu.wikipedia.org/wiki/Medd%C5%91h%C3%A1ny%C3%B3>
- [2] Végh Viktor: Meddő vagy haszonanyag? Bányajog blog, 2017. szeptember 29.
- [3] Dr. István Havasi: Monitoring and evaluation of ground and building movements. Training and research working paper, Miskolc, 2002, Bolyai János Scholarship (1999–2002).
- [4] Kleiber Márk – Dr. Havasi István – Konkoly Ádám: Bányamérési munkák a Mátrai Erőmű Zrt. Bükkábrányi Bányáüzemében. Bányászati és Kohászati Lapok, 2015, 148(2), 7–14.
- [5] Kleiber Márk: A MERT Zrt. Bükkábrányi Bánya geodéziai felmérésének és a mérések feldolgozásának egymást kiegészítő tevékenységi szakaszai. Diplomamunka, 2016. Konzulens: Dr. Havasi István – Konkoly Ádám
- [6] Dr. Havasi István – Csörgits Péter: A hasznosi völgyzárógát magassági értelmű mozgásvizsgálata. A Miskolci Egyetem Közleményei, Bányászat, 79. kötet, Miskolci Egyetemi Kiadó, 2010, 155–163. HUISSN 1417-5398
- [7] Dr. Detrekői Ákos: Geodéziai mérések matematikai feldolgozása. Egyetemi jegyzet, BME, 1987.
- [8] Dr. Havasi István – Kleiber Márk: Meddőhányó mozgásvizsgálata a Mátrai Erőmű Zrt. Bükkábrányi Bányáüzemében, Műszaki Tudomány az Észak-kelet Magyarországi Régióban Konferencia, Konferencia kötet, Debrecen 2019., ISBN 978-963-7064-38-8.

# Az üstmetallurgiai kéntelenítés elméleti alapjainak fejlődése

## Evolution of the kinetic foundations of ladle desulphurisation

DR. HÁRI LÁSZLÓ PHD

metallurgus üzemmérnök

*A nemzetközi és a hazai kohászati oktatás kiemelt részét képezi a különböző szennyezők, elsősorban a kénnek az acélból való eltávolítása. A kéntelenítés feltételeinek ismerete és a mindennapi gyakorlati életben való alkalmazása már jóllehet rutinná vált, mégis érdemesnek tartjuk a nemzetközi irodalom alapján az utóbbi 40 év eredményeit összefoglalni.*

*The continuous improvement in steel quality has been made possible by the thermodynamic and reaction kinetic studies carried out over the last 100 years, both in factories and in research institutes and universities. University education, trade journals, and plant and conference publications and textbooks have played a major role in the dissemination of knowledge. Of these, books are the slowest and conference publications are perhaps the fastest.*

*Over the last 30–40 years, the slag systems used in ladle metallurgy have been studied in detail, the most important of which are the various variants of the  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system. Among the research areas, the melting point, viscosity and sulphur distribution constants have been studied.*

*It is clear from ternary systems the slag region with the highest sulphur distribution is not located in the area of the lowest melting point, but on the boundary between the curved line  $a_{\text{CaO}} = 1$  and the 100% melt to the right of it.*

*No more CaO than this, i.e. about 60%, can dissolve in the slag. In the concentration area to the left of the saturation line, solid CaO,  $3\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  and  $2\text{CaO-SiO}_2$  and melt are found in the slag system. This adverse phenomenon, which occurs in practice, is due both to the slow spread of slag science and, consequently, to inappropriate slag formation that neglects solubility. One characteristic of this harmful phenomenon in practice is the wasteful use of lime to create a high basicity, and another is the highly viscous, almost solid slag. Given that the solid CaO or Ca-silicate formed by oversaturation is desulphurisation ineffective, such practices are characterised by low desulphurisation capacity.*

*The previous 50 years were characterised by a strong, almost exclusive, application of thermodynamic principles in desulphurisation. In this context, useful insights have been gained into the importance of the sulphur balance, including the role of the distribution constant and the amount of slag. The study of the slag systems and the application of thermodynamic knowledge have made it possible to improve the quality and quantity of slag formation.*

*The competition for quality required further clarification of the driving force of desulphurisation and its time course. The inclusion of reaction kinetics criteria, based on a sound thermodynamic basis, has been branching out in many directions, depending on the method of desulphurisation. The theoretical work of the last decades has clarified that from a kinetic point of view, desulphurisation consists of sub-processes such as reagent feed, diffusion, convection and chemical reaction. Of all these, the slowest step is the decisive one in terms of overall process speed.*

*By comparing the extended conditions of desulphurisation conditions, the role of kinetic and equilibrium ranges has been clarified, i.e. it can be determined which types of desulphurisation parameters are effective or ineffective in reducing sulphur content in a given case.*

*In recent decades, studies have focused on the determination of the rate constant of the desulphurisation process, the first step of which is to calculate the specific mixing energy ( $\epsilon$ -point). In the practice of gas injection, the introduction of the concept of specific mixing energy has significantly contributed to the modification of the concept of the desulphurisation mechanism for plant operators, as it has gradually shifted the attention from simple interfacial reaction to film diffusion and then to steel convection.*

*By around 2000, many plants had already developed quantitative plant desulphurisation models for their own technology, allowing the sulphur content to be monitored over time.*

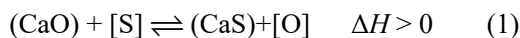


## 1. A kéntelenítés termodinamikai vizsgálata

### 1.1. A kéntelenítési folyamat alapjai

Az ipari forradalom óta kiépült kohászat utolsó 100 évének története alapján megállapíthatjuk, hogy a minőség alakulása területén egyre inkább elterjedt az egyre kisebb kéntartalmú acélok gyártása. A piacokért és a profitért folytatott verseny megköveteli a kéntelenítési folyamatok és a végső kéntartalom reprodukcióját. Az ide vonatkozó nemzetközi tapasztalatokat a szakirodalom alapján foglaljuk össze.

Az űstmetallurgiai kéntelenítés hagyományos reakcióegyenlete



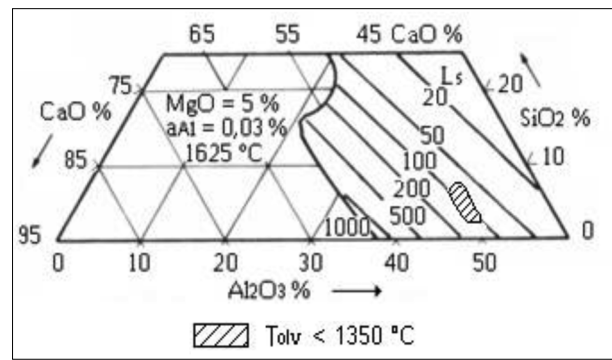
alakú, ahol a (CaO) és a (CaS) a salakban oldott CaO, és CaS vegyületeket jelöli, az [S] és [O] pedig az acélban oldott kén- és oxigéntartalom, a  $\Delta H$  pedig a reakció entalpiaváltozása. A képlet szerint csak a salakban oldott CaO-tartalom vesz részt reakcióban.

A reakció, a tömeghatás törvényszerűségével kiegészítve, alkalmas a kéntelenítési folyamat egyensúlyi feltételeinek megállapítására és a kéntelenítés irányába ható termodinamikai feltételek célszerű változtatási irányának megadására. Ezek az egyszerű, de mindenesetre nélkülözhetetlen szempontok az utóbbi 50–60 évben már lényeges szerepet kaptak a hazai felfőttatás kéntelenítési oktatásában [1–4].

### 1.2. A kéntelenítéshez szükséges salakismeretek kialakulása

Az utóbbi 30–40 évben részletes tanulmányozásra kerültek az űstmetallurgiában használatos salakrendszerek, melyek közül a legfontosabbak a CaO- $\text{AlO}_3$ - $\text{SiO}_2$  rendszer különböző változatai. A kutatási területek közül kiemelkedett az olvadáspont, a viszkozitás és a kénmegoszlási állandó kutatása.

Az 1. ábra alapján tisztázható, hogy a legnagyobb kénmegoszlást biztosító salakterület nem a legkisebb olvadáspont területén helyezkedik el, hanem az ábrán végig húzódó görbe alakú  $a_{\text{CaO}} = 1$ -es vonal és a tőle jobbra elterülő 100% olvadék határvonalán. Ennél, azaz kb. 60%-nál több CaO-tartalom már nem tud a salakban oldódni. A telítési vonaltól balra elterülő koncentrációs területben szilárd CaO,  $3\text{CaO} \cdot \text{AlO}_3$  és  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , valamint olvadék található a salakrendszerben. Ez a káros jelenség egyrészt a salaktudományok lassú terjedésének, másrészt ebből fakadóan az oldhatósági viszonyokat elhanyagoló helytelen salakképzésnek köszönhető. A fenti gyakorlatban tetten érhető káros jelenség egyik jellemzője a nagy bázisúság megvalósításán alapuló mézspazarlás, a másik következmény az erősen viszkózus, majdnem szilárd salak. valamint a kis olvadékmennyiség. Tekintve,



1. ábra. A kénmegoszlási állandó értékei a  $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$  salakrendszerben [5]

hogy a túltelítés révén kialakult szilárd CaO vagy a Ca-szilikát kéntelenítési szempontból hatástalan, az ilyen gyakorlatra a kis értékű kéntelenítőképesség a jellemző. A káros gyakorlatból való kilépés termodinamikai alapjait a hőmérséklet emelésében, salakfolyósítók használatában és a CaO oldhatóságát növelő további komponensek adagolásával lehet biztosítani. Mindhárom módszer alkalmazásával az olvadékfázis mennyiségének növelését segítjük elő.

A salakutatások egyik eredményét, az izo- $L_S$  vonalakat láthatjuk 1. ábrán, mely az oldhatósági görbétől jobbra (a tisztán olvadékból álló salakterületben) megadja az adott összetételhez tartozó  $(S)/[a_S] = L_S$  képletből meghatározható kénmegoszlási állandó különböző értékeit. Az itt bemutatott  $L_S$  egy termodinamikai mutató, melynek értékeit az alábbi egyenletből határozzák meg:

$$\log L_S = -\frac{21920 - 5460\Lambda}{T} + 34,6\Lambda - 23,9 - \log[a_{\text{O}}], \quad (2)$$

ahol  $T$  az acél és salak határfelületén érvényes hőmérséklet (K),  $f_{[\text{S}]}$  és  $a_{[\text{O}]}$  a kén Henry-féle aktivitási együtthatója, illetve az oxigén aktivitása az acélban, a  $C_S$  pedig a szulfidkapacitás, amelynek az általános alakját a (2.1) képlettel jellemzik a salak ( $S\%$ ) kéntartalma, valamint a gázfázis  $p_{\text{O}_2}$  és  $p_{\text{S}_2}$  parciális nyomása alapján.

$$C_S = (S\%) \left( \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{S}_2}} \right)^{1/2}. \quad (2.1)$$

Az acélgyártásban a fenti képlet helyett a salakfém reakciókban jobban használható (2.2) képlet terjedt el, melynek alakja

$$C'_S = (S\%) \frac{[a_{\text{O}}]}{[a_{\text{S}}]}. \quad (2.2)$$

A  $C'_S$  meghatározására több mérést végeztek, melynek egyik alakja a [8] szerinti (3) képlet:

$$\log C = \frac{21690 - 5460\Lambda}{10} + 43,6\Lambda - 25,2, \quad (3)$$

ahol a  $\Lambda$  a salak optikai bázikussága, melyet az olvadt salak kémiai összetételéből és az egyes oxidok jellemző sajátosságaiából határoznak meg. Az  $L_S$  és a  $C_S$  mutatókat az  $(S)/[a_S] = L_S$ , valamint a (3) képlettel definiáljuk. Az  $L_S$  a gyakorlatból jól ismert  $(S\%)/[S\%]$  kénmegoszlási állandótól kissé eltérően az egyensúlyi kénmegoszlási állandónak nevezhető termodinamikai paraméter, a  $C_S$  és  $C'_S$  pedig a salak kénfelvevő képességét jellemző szulfidkapacitás. Az előbbi dimenziómentes szám, az utóbbi mértékegysége m/m%.

Ez a mutató a 80-as évek közepétől használatos a hagyományos bázikusság helyett a salakok jellegének megítélésére az alábbi képlet szerint [8]:

$$\Lambda = \frac{\sum_i x_i \Lambda_i n_{O_i}}{\sum_i x_i n_{O_i}}, \quad (4)$$

ahol  $x_i$  az egyes oxid móltörtje,  $\Lambda_i$  az egyes oxid optikai bázikussága és  $n_{O_i}$  az egyes oxidokban levő oxigénatomok száma. A  $\Lambda_i$  értékek az egyes atomok Pauling-féle elektronegativitásából számítható, melyeket úgy rangsoroltak, hogy a  $\Lambda_{CaO}$  értéke 1,0 legyen. Néhány  $\Lambda_i$  érték az 1. táblázatban található:

1. táblázat. Az egyes oxidok Pauling-féle elektronegativitáson alapuló optikai bázikussága [8]

Oxid	$\Lambda_i$	Oxid	$\Lambda_i$
K <sub>2</sub> O	1,40	MnO	0,59
CaO	1,00	FeO	0,51
MgO	0,78	SiO <sub>2</sub>	0,48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,605	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,40

Léteznek egyéb sorrendek is, melyek pl. az MnO és az FeO értékeit az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-é elé teszik. A (2) képlet újból összefoglalja a kéntelenítés metallurgiai feltételeit, a nagy hőmérsékletet, a bázikusságot (itt most  $C_S$ ), a kénhez nagy affinitást mutató elemek jelenlétét (melyre az  $f_{[S]}$  tag utal), valamint a kis oldott oxigéntartalmat, mely egyben megerősíti azon klasszikus tapasztalatot is, hogy a jó kéntelenítés feltétele az előzetes jó dezoxidáció.

Az űstmetallurgia gyakorlatában már nemcsak jól megbecsülhető a salakkal való űstmetallurgiai kéntelenítés eredménye, hanem kiválaszthatók a legpraktikusabb kéntelenítési operatív paraméterek is. Az üzemi kísérletek alapján a gyakorlatban is megvizsgálták a jól kéntelenítő salakok tulajdonságait. Ennek alapján a következőket állapították meg:

- CaO + MgO-tartalom  $\approx$  61%,
- MgO < 8%,
- SiO<sub>2</sub> < 15%, alumíniumos dezoxidáció esetén,
- SiO<sub>2</sub> < 10% csak Si-os dezoxidáció esetén.

Külön meg kell említeni a CaF<sub>2</sub> szerepét, mely igen hatékony folyósítószer, és amelynek ajánlott mennyisége 10–20%. A tapasztalat szerint a folyópát mennyiségét nem kell beszámítani a salakmennyiségbe, így annak összetételét a CaO + MgO + SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 100% bázisra vonatkoztatva kell megadni, figyelembe véve a falazatra való hatását is.

### 1.3. A kéntelenítés mérlegmódszerei

Az utóbbi évtizedek elméleti acélméltallurgiai ismeretei között idővel megjelentek a mérlegmódszerek is, melynek alapján megbecsülhető az adott kénartalmú betét és fajlagos salakmennyiség esetén az acél S-tartalma. Az általános érvényű statikus S-mérleg a  $B$  tömegű betét,  $A$  tömegű acél és  $M$  tömegű salak között a betét  $S^0$ , valamint az acélban oldott  $[S]$  és a salakban oldott  $(S)$  jelű, m/m%-ban kifejezett kénartalmakkal az alábbi módon írható fel, ha feltesszük, hogy a betét kénartalmának  $g$  hányada a gázfázissal távozik.

$$B \cdot S^0 = A \cdot [S] + M \cdot (S) + B \cdot S^0 \cdot g. \quad (5)$$

Ha alkalmazzuk a  $(b)$  fajlagos betét,  $(m)$  fajlagos salak és az  $L$  kénmegoszlási állandó fogalmakat, és bevezetjük a  $b = B/A$ ,  $m = M/A$  és az  $L = (S)/[S]$  jelöléseket, akkor az  $A \cdot [S]$  taggal való osztás után megkapjuk az acél kénartalmát.

$$[S] = \frac{b \cdot S^0}{1 + mL} (1 - g). \quad (6)$$

A  $b = 1$  és a  $g = 0$  feltételek mellett kapott egyszerűsítéssel az egysalagos eljárás S-tartalmát kapjuk:

$$[S] = \frac{S^0}{1 + mL}. \quad (7)$$

Kétsalagos eljárás esetén az acél kénartalma:

$$[S] = S^0 \frac{(1 + L_1 m_2)}{1 + L_1 (m_1 + m_2)} \cdot \frac{1}{1 + L_2 (m_2 + m_3)}, \quad (8)$$

ahol  $m_1$  és  $m_2$  az első periódusban leengedett, illetve megmaradt fajlagos salakmennyiség,  $m_3$  pedig a második periódus fajlagos salakmennyisége és  $L_1, L_2$  pedig a két periódusra jellemző megoszlási állandó. Tekintve, hogy a mérlegmódszer alkalmazása időben megelőzte az elmélyült ismeretekre épülő  $L_S$  mutató kialakulását, a (6)–(8) képletekben szereplő  $L$  még a hagyományos, a salak- és fémelemzésekre épülő kénmegoszlási állandót jelenti.

Az ipari esetekben az  $L$  és  $m$  segítségével kialakított (7) képlet megfelel az egyes acéladagok kénartalmának beállítására, mivel általában ismertek a megoszlási állandó növelését lehetővé tevő bázikus-ság, FeO-tartalom és hőmérséklet hatásai.

Meg kell vizsgálni a kéntelenítési folyamat két fontos mutatóját, az acélba és a salakba történő kénkihozatal. A kénkihozatal ( $k$ ) az a mutató mely megad-

ja, hogy a betét S-tartalmának hányad része kerül az acélba vagy a salakba, illetve a gázfázisba a kéntelenítési folyamat végére. Ez a (7) képletből származtatható:

$$k_a = \frac{1}{1 + mL}. \quad (9)$$

Ugyancsak a (7) képletből eredeztethető a salakba történő kénkihozatal ( $k_s$ ) is, mely megadja, hogy a betét S-tartalmának hányad része került a salakba. Ennek képlete:

$$k_s = \frac{S^0 - [S^0/(1 + mL)]}{S^0} = \frac{mL}{1 + mL}. \quad (10)$$

Mivel a  $g$  az üstmetallurgiai kéntelenítési folyamatokban általában zérus, a (9) és (10) képletekből, valamint a kén tömegeloszlásának értelméből adódik, hogy a salakba történő kénkihozatal az tulajdonképpen a kéntelenítés hatásfoka ( $\eta_s$ ):

$$k_s = 1 - k_a = \eta_s. \quad (11)$$

A (9)–(11) képletben kifejezett mutatók, természetesen százalékban is megadhatók. Látható, hogy mind a három képletben alapvető szerepet játszik az  $L$ , illetve az  $mL$  csoport.

## 2. A kizárólag termodinamikai szempontokon alapuló kéntelenítés jellemzői

Az előbbi képletekben szereplő mutatók időbeliségüket tekintve statikusak, függetlenek az időtől, vagy egy időszakot vizsgálnak, ebből következően az időben lejátszódó kéntelenítési folyamat pontosságára, illetve reprodukálhatóságára csak a *ceteris paribus* elv korlátai között utalhat. A fentiekből is kiderül, hogy az utóbbi időkben a termodinamikai szempontok megtartása mellett egyre fontosabbá vált a folyamat időbeli leírása, azaz a reakciókinetikai szempontok és eszközök alkalmazása a kéntelenítési folyamat reprodukálható kivitelezésének biztosításában.

Az egyoldalú, az egyensúlyokra és annak hiányában a kvázi egyensúlyokra és jórészt a tapasztalatokra támaszkodó kéntelenítési gyakorlat az alábbi problémákkal nézett szembe:

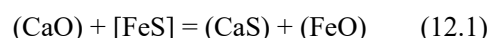
- ❑ Túlbiztosítás lép fel, vagyis a kívántnál jóval kisebb kéntartalmú adagok eseti gyártása lép fel, ami egyértelműen többlet anyag-, energia- és időráfordítást jelent.
- ❑ A fentiekkel együtt jár az időbeli bizonytalanság, mely termelési zavart okoz.
- ❑ A termodinamikai szemlélet dominanciája az egyre erősebb kéntelenítőszerek keresése és alkalmazása felé irányította a figyelmet, melynek alkalmazása – a kinetikai szempontok mellőzése esetén – általában nem hozta a várt sikert.

- ❑ Jellemző hátránya a hagyományos kéntelenítésnek a folyamatra ható kinetikai paraméterek hiányos vagy teljes ismeretlensége
- ❑ Összhangban a salakban megjelenő szilárd összetevőkre vonatkozó korábbi megállapításokra, meg kell állapítani, hogy a heterogén salakokban mért átlagos összetétel nem tükrözi az olvadékfázis összetételét, így abból a megoszlási állandóra hamis következtetések vonhatók le. Félrevezetnek az erre alapozott regressziós egyenletek is. A fenti esetekre, az olvadékfázisra vonatkozó  $L_S$  értékeket a szakirodalom tanúsága szerint a szulfidkapacitás ( $C_S$ ), az acélösszetétel és a hőmérséklet alapján állapítják meg.
- ❑ A kinetikai szemléletet mellőző kéntelenítési gyakorlat jellemzője az elméletileg elérhető legkisebb (egyensúlyi) kéntartalomra vonatkozó ismeretek hiánya. Az erre vonatkozó ismeretek kutatása a reakciókinetikai ismeretekkel párhuzamosan kezdődött el.
- ❑ A hagyományos szemlélet a kéntartalom alsó határáról nem tud mit mondani. Elvileg ez az egyensúlyi kéntartalom, melyre vonatkozó (7) képlet helyett célszerűbb az összes salak helyett az olvadt salak fajlagos tömegével számolni az alábbi képlet szerint:

$$S_e = \frac{S^0}{1 + m_{olv}L_S}. \quad (12)$$

Ha figyelembe vesszünk egy  $m_{olv} = 0,005$  t/t értékű folyékony salakmennyiséget és egy  $L_S = 1000$  értékű kénmegoszlási tényezőt, akkor az egyensúlyi S-tartalom értékére  $\approx 0,003\%$  adódik, vagyis kellően hosszú idő után ehhez a kéntartalomhoz közeledik aszimptotikusan az acél S-tartalma.

A fenti nehézségek részbeni elhárítására az üzemi gyakorlatnak voltak bizonyos válaszai, melyek sokszor hasznosak voltak. Ezek közül meg kell említeni a dezoxidáció és a kéntelenítés közötti összefüggés felismerését, melynek értelmében jó kéntelenítés csak jól dezoxidált acéllal és salakkal érhető el, és aminek következménye volt, hogy a dezoxidáció végrehajtásával mindig megelőzték a kéntelenítést. Az ilyen esetekben az erősebb dezoxidálószerek hozzájárultak a kisebb kéntartalmú acélok gyártásához is. A felismerés alapvetően az egyensúlyi viszonyok megértéséről és jó gyakorlati alkalmazásáról tanúskodik, mivel egyértelművé vált, hogy a kéntelenítési reakcióra jellemző egyensúlyi és pillanatnyi állandók ( $K$  és  $I$ ) egymáshoz való aránya más kis és nagy FeO-tartalom esetén. Ezt jól mutatja a



reakció, melynek alakja szemléletesen mutatja az FeO-tartalom hatását a kéntelenítés egyensúlyára.

A fenti eredményeken túl, a kisebb kéntartalmú acélok gyártását szolgálták a technológiai utasítások, mely az emberi tényezőtől adódható hibák kizárására részletes leírásokkal szolgált, kihasználta a tipizálás lehetőségeit, előírt idejű műszeres méréseket használt fel, adatbázisokat állított fel, statisztikai értékeléseket alkalmazott és élt az analógiák lehetőségével.

A kéntelenítési folyamatok mélyebb megértésében nagy előrelépést jelentett a 80-as években megjelenő a reakció kinetikai szemlélet terjedése, valamint ezután a kéntelenítés egyensúlyi és kinetikai feltételeinek egy modellbe való ötvözése és a vele elért eredmények általánosítása [6]. Az új szemlélet lehetővé tette a kéntelenítési folyamatok mélyebb megértését, mivel hozzájárult, hogy egy állapot szempontú statikus szemléletről át tudjunk térni egy folyamat alapú szemléletre.

### 3. A reakciókinetika felhasználása a kéntelenítési folyamatok vizsgálatában

#### 3.1. A reakciókinetika általános leíró eszközei

A reakciókinetikai eszközök alkalmazása és a kéntelenítési folyamat egyre pontosabb leírása fokozatos fejlődésen ment keresztül, melynek fő lépései az alábbiak voltak.

A kéntelenítés kezdeti és végállapota között átmeneti állapotban a kéntelenítés sebességét leíró elsőrendű differenciálegyenlet annak megállapításán alapul, hogy kéntelenítés sebessége arányos a pillanatnyi és a végső kéntartalom közötti különbséggel. Az arányossági tényező a  $k$ , melyet a kéntelenítés sebességi állandójának nevezünk.

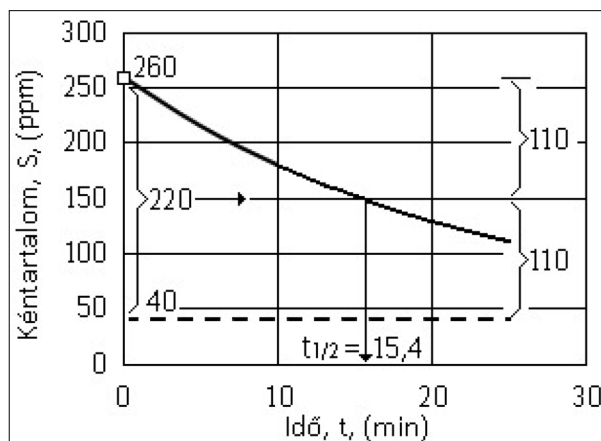
$$-\frac{dS}{dt} = k(S - S_e), \quad (13)$$

$$-\ln \frac{S - S_e}{S^0 - S_e} = kt, \quad (14)$$

$$S = S_e + (S^0 - S_e) \exp(-kt), \quad (15)$$

A (13) egyenlet lehetővé teszi, hogy a kezdeti és az egyensúlyi kéntartalom ( $S^0$ ,  $S_e$ ), valamint a  $k$  sebességi állandó (1/s vagy 1/min) segítségével meghatározzuk a pillanatnyi kéntartalom értékeit, illetve a kéntelenítés időszükségletét. Ezt illusztrálja általánosságban a 2. ábra. Természetesen – más oldalról közelítve – több  $S-t$  adatpárból meghatározható a  $k$  sebességi állandó értéke is.

Az ábrán bejelölésre került a kéntelenítési folyamat felezési ideje ( $t_{1/2}$ ), melyet úgy kell értelmezni, mint a kezdeti és az egyensúlyi kéntartalom különbségének megfeleléséhez szükséges idő. Első-



2. ábra. A kéntartalom időfüggésének görbéje 260 ppm kezdeti, 40 ppm egyensúlyi kéntartalom és  $k = 0,045$  1/min sebességi állandó esetén

rendű reakciót feltételezve a felezési időt az alábbi módon számíthatjuk ki:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (16)$$

Mivel a felezési idő a sebességi állandó egyértelmű függvénye, ez is épp olyan fontos és egyértelmű mutatója lehet a kéntelenítésnek, mint a  $k$ . A (15) egyenlet mutatja, hogy a kéntartalom görbéje aszimptotikusan tart az egyensúlyi kéntartalomhoz.

A kéntelenítés sebességét a (15) egyenlet idő szerinti deriválásával kapjuk.

$$v_s = -\frac{dS}{dt} = \frac{d}{dt} [S_e + (S^0 - S_e) \exp(-kt)], \quad (17)$$

$$v_s = -k(S^0 - S_e) \exp(-kt). \quad (18)$$

A továbbiakban a felezési idő (16) képletét a (18)-ba helyettesítve és a logaritmus azonosságait alkalmazva kapjuk, hogy az acél %/min-ben kifejezett kéntelenítési sebessége

$$v_s = -k(S^0 - S_e) \left(\frac{1}{2}\right)^\tau. \quad (19)$$

ahol  $\tau = t/t_{1/2}$ , vagyis a dimenziómentes idő, amely az eltelt idő és a felezési idő hányadosa. A (17)–(19) képletek kifejezik, hogy a kéntelenítés sebessége arányos az aktuális és az adott állapotra jellemző egyensúlyi kéntartalom különbségével. A negatív előjel arra utal, hogy az idő múltával a sebesség csökken. A kéntelenítés sebességét a felezési idővel kifejezve a (19)-nek megfelelően azt kapjuk, hogy kéntelenítés sebessége a  $\tau = 0$  időpillanatban a legnagyobb, az egységnyi felezési időnél már csak a fele, a kétszeres felezési idő elmúltával pedig csak a negyede a kezdeti értéknek, majd az egyensúlyi kéntartalom képzeletbeli elérésekor zérussá válik. Ez utóbbi abból következik, hogy a hajtóerő zérussá válik. A (15) és (19) képleteknek a gyakorlat számára való üzenete az, hogy az alacsony

kéntartalom eléréséhez nemcsak elegendő időt, hanem elsősorban nagy sebességi állandót is biztosítani kell, aminek záloga a reakcióképes aktív salak.

### 3.2. A kéntelenítés kinetikai összetevőinek vizsgálata

Az eddigiek alapján megállapíthatjuk, hogy a kéntelenítés hatásmechanizmusának kutatása párhuzamosan haladt a sebességi állandó folyamatos értelmezésének bővítésével. A 60–70-es években kialakított (13)–(17) képletekkel jellemzett modellekben szereplő  $k$  sebességi állandót effektív sebességi állandónak nevezzük. Az effektív jelzővel utalunk annak az adott körülmények között megállapított és a gyakorlatban többnyire érvényesülő jellegére anélkül, hogy annak eredetéről, mélyebb tartalmáról, kiváltó okáról, természettudományos alapjairól mélyebb tudásunk lenne. A  $k_{\text{eff}}$  kialakulását a gyakorlat és az elmélet közötti összhangnélküliség és mindenekelőtt a nem kellő mélységű szakismeret hiánya hozta létre egy olyan korszakban, amikor a gyakorlat megelőzte az elméletet.

Ez az időszak a vaskohászatban napjainkban is tart, melynek fő jellemzője egyrészt az ipari termelési adatokra illesztett (diffúzió vagy a makroszkopikus transzportelméleten, anyagmérlegeken, anyagegyensúlyokon alapuló) empirikus modellek kialakítása, illetve másrészt olyan szimulációs kísérletek végzése, melyeknek célja a természettudományos alapokra visszavezethető, olyan hatásmechanizmusokra épülő magyarázó modellek kialakítása, melyek a diffúzió, az egy- és kétfilmelméleten, penetrációs modelleken, felületmegújulási elméleten vagy valamilyen mikrokinetikai modellen alapulnak. A kétoldali közelítés nincs ellentétben egymással, mindkét módszernek megvannak az ipari és kutatóintézeti művelői. A megszülető eredmények hasznélvezője maga a vaskohászat, mely a különböző elméleteket a minőségjavítás, a termékfejlesztés vagy a termelékenység-növelés szolgálatába állítja.

Az utóbbi évtizedek kutatásai nyomán napjainkra az egyensúlyi viszonyok meglehetősen tisztázottnak tekinthetők, és a kutatások a sebességi állandó pontosítására koncentrálnak. Ezekben az esetekben az általános pontosítás már értelmét veszítette, és előtérbe kerültek az olyan munkák, melyek egy-egy berendezéstípusra határozzák meg a sebességi állandót. A munkák sokrétűségére jellemző a sebességi állandó belső tartalmának mélyebb vizsgálata is.

A sebességi állandó tartalmának részekre bontásához az alapvető elméleti alapokat a fizikai kémia adja. Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy a vaskohászat fizikai-kémiai folyamatainak zöme olyan összetett folyamat eredménye, mely a megoszlás, a diffúzió, a konvekció, a kémiai reakció, a külső transzport vagy a makroszkopikus anyagszállítás részfolyamaiból stb. tevődik össze. Az elvi útmutatás szerint a rész-

folyamatok párhuzamosan vagy egymást követően (sorosan) játszódnak le. Az ipari eredmények szempontjából az egyes részfolyamatok eredménye a meghatározó, melyben a számos részfolyamatból elég kiemelni az egy vagy két meghatározó tagot. Az egyes részfolyamatokra jellemző sebességi állandók ismeretében a párhuzamos reakciók eredő sebességi állandója ( $k_{\text{er } p}$ ) a következő:

$$k_{\text{er } p} = k_1 + k_2 + \dots \quad (20)$$

Mivel az egyes  $k$  sebességi állandók közötti eltérések igen nagyok is lehetnek ( $k_1 \gg k_2$ ) ebben az esetben az eredő sebességi állandó a nagyobbik részfolyamat sebességi állandóval egyezik.

$$k_{\text{er } p} \cong k_1. \quad (21)$$

Soros részfolyamatokban az eredő sebességi állandót a részfolyamatok reciprokának állandóiból képezzük az alábbi képlet szerint:

$$\frac{1}{k_{\text{er } s}} = \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} + \dots \quad (22)$$

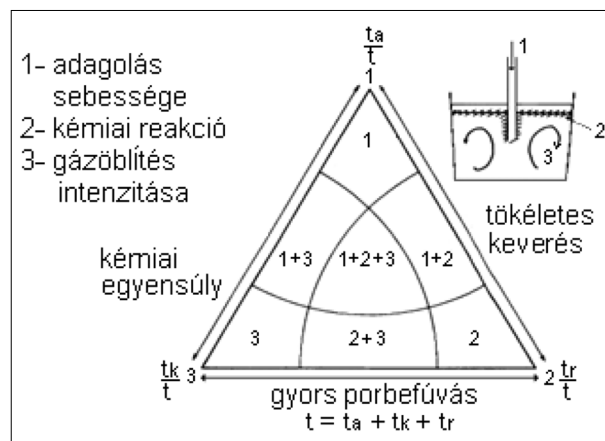
Amennyiben ebben az esetben is fennáll az előbbi ( $k_1 \gg k_2$ ) egyenlőtlenség, írhatjuk, hogy

$$\frac{1}{k_{\text{er } s}} = \left( \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} + \dots \right)^{-1} \cong k_2, \quad (23)$$

azaz soros reakciókban a kisebb sebességi állandó a meghatározó. Még általánosabban kifejtve – az elektromos analógiákat alkalmazva – kijelenthetjük, hogy a párhuzamos folyamatokban a konduktanciák, a soros folyamatokban az ellenállások adódnak össze.

A kohászati művelettan rész tudománya (process metallurgy) számára a fenti elméleti alapok hozzávetőleg a 80–90-es évek óta ismeretesek. A porbefúvásos üstmetallurgia kinetikai részfolyamatainak elvi magyarázatára a 3. ábra ad szemléletes képet.

A háromszög sarkain az egyes meghatározó (legkisebb sebességű) térséghez tartozó elvi időszükséglet



3. ábra. A porbefúvásos üstmetallurgia meghatározó kinetikai térségeinek szemléltetése [9]

szerepel, a sarkok szomszédságában, de a háromszög belsejében levő számok pedig azt az elvi területet mutatják, ahol az adott reakciómechanizmus az uralkodó, de nem kizárólagos. Az előbbi esetben a teljes reakcióidőt ( $t$ ) a  $-i$ -edik mechanizmus időszükséglete adja, míg a második esetben az eltelt reakcióidőben bizonyos, de nem meghatározó részt képviselnek az egyéb mechanizmusok is, azaz  $t_i/t \equiv 1$ , illetve  $t_i/t \leq 1$ .

Az így definiált relatív részidővel szemközi oldalon a vizsgált mechanizmus korlátozó jellege elvileg teljesen megszűnik. Ezért találjuk pl. a keverés nélküli állapotra jellemző (3) sarokkal szemben a tökéletesen kevert oldalt, ahol vagy a kémiai reakció, vagy a porbefűvés sebessége a meghatározó folyamat.

Az ábra érvényességét ki lehet terjeszteni egyéb meghatározó részfolyamatok bevonásával is. A technológiai fejlesztéseknek mindig a leglassabb részfolyamatok gyorsítására kell irányulnia, mivel soros metallurgiai folyamatok meggyorsítására ez a leghatékonyabb módszer.

Annak empirikus megbecslése, hogy napjaink üstmetallurgiai folyamataiban mi a meghatározó részfolyamat, egyrészt arra kell gondolni, hogy a szorosabb értelemben vett kémiai folyamatok időszükséglete pl. fémekben oldott atomok között kb.  $10^{-20}$  s, másrészt egy gázzal kevert fém- és salakfürdőben a diffúzió korlátozó szerepétől is el kell tekintetni, arra következtethetünk, hogy a folyamatok sebességét a konvekcióval, vagyis a fürdő átkeverésével gyorsíthatjuk meg.

Ennek megfelelően a 3. ábrán a kis térfogatú gázöblítés végzett üstmetallurgiai kéntelenítés elvi munkapontja a 3-as sarokkal szembeni 1–2 szakaszon valószínű.

### 3.3. A kéntelenítés kinetikai részfolyamatainak vizsgálata

Amint látható, a sebességi állandó és a pontosított salakállapot bevezetésével kapott – a termodinamikai feltételeket is tartalmazó – egyszerű kinetikai modell is már jelentős előrelépést jelent az egyensúlyi modellhez képest, azonban még ez is kevés útmutatást ad a gyakorlat számára.

Az újabb szakirodalmi vizsgálatok a sebességi állandó összetett voltáról tájékoztatnak. A francia vasipari kutatóintézetben kidolgozott kéntelenítési modell alapegyenlete szerint a kéntelenítés sebességét a (13)-hez hasonló alábbi diff. egyenlet adja:

$$\frac{d[S]}{dt} = -k_s \frac{A}{V} \left( [S]_t - \frac{(S)_t}{L_s} \right), \quad (24)$$

ahol  $k_s$  a folyamatra jellemző kinetikai együttható (m/s),  $A$  az acél–salak fázisok érintkezési felülete,  $V$  az acél térfogata,  $A/V$  a fajlagos felület,  $[S]$  és  $(S)$  az acél és a salak kéntartalma m%/%,  $L_s$  pedig a (2) képlet alapján adódik. [7] A modell jól használható  $S < 0,050\%$  kéntartalom esetén az olyan rendszerben,

amikor a salak nagyrészt olvadt és a fürdő is teljes térfogatában homogén, illetve a homogenizálási (keverési) idő kisebb, mint a folyamat teljes időszükséglete.

A folyamatra jellemző  $k_s$  kinetikai együttható értékét a diffúzió és a konvekció alakítja ki az alábbi féldeterminisztikus jellegű képlet szerint:

$$k_s = \beta \sqrt{D_s \frac{Q}{A}}, \quad (25)$$

ahol a  $D_s$  a két diffúziós tényezője az acélban, (1625 °C-on:  $4,56 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s),  $Q$  az  $A$  érintkezési felületen áthaladó öblítőgáz üzemi mennyisége (m<sup>3</sup>/s),  $\beta$  pedig egy kísérletileg meghatározható tényező ( $\beta = 500$  m<sup>-0.5</sup>).

A konstansokat összevonva, a  $k_s$  értéke a normál állapotú gázáramból ( $Q_0$ ) az alábbi módon adódik.

$$k_s = 8,90 \cdot 10^{-2} \sqrt{\frac{Q_0}{A}}, \quad (26)$$

$$(S)_t = \frac{[S]^0 - (S)_t}{m} + (S)_0 \quad (27)$$

alakú kém mérlegnek a (24) jelű kinetikai egyenletbe való helyettesítésével és az  $L_s$  állandóságának fenn tartásával az [5] szakirodalom szerint a (28) jelű kinetikai egyenletet kapjuk.

$$k_{st} = -\frac{mL_s}{1 + mL_s} \ln \left[ 1 - \eta \frac{1 + mL_s}{mL_s} \right], \quad (28)$$

melyben az  $\eta$  a kéntelenítés időfüggő hatásfokát a (29) képlet fejezi ki:

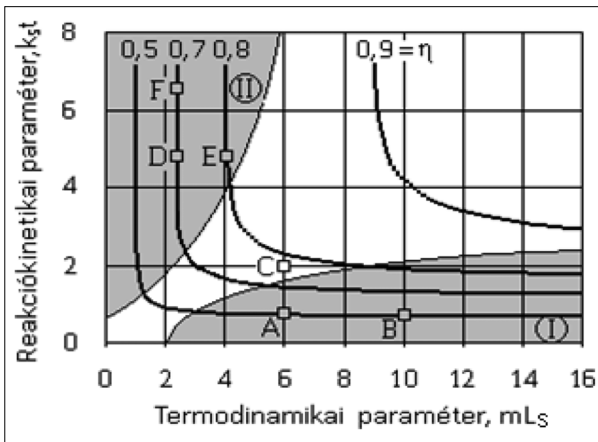
$$\eta = \frac{[S]^0 - [S]_t}{[S]^0}. \quad (29)$$

A (25)–(27) képletekben az  $[S]^0$ ,  $[S]_t$ ,  $(S)^0$   $(S)_t$  az acél és a salak kezdeti és a  $t$  idő múlva értelmezett kéntartalmát jelenti. A továbbiakban a független változónak az  $mL_s$  tagot véve, a kéntelenítés  $\eta$  hatásfokát paraméternek tekintve, ábrázolhatjuk a  $k_{st}$  változót, mely a 4. ábra függőleges tengelyén látható.

Az ábra elve és ilyen módon való megszerkesztése igen nagy előrehaladást jelent a bonyolult kéntelenítési folyamat megértésében. A 4. ábrán három jól elkülöníthető terület található, mindegyik egy-egy kinetikai térséget mutat. A jobb alsó (I) sötétített területben vízszintes vonalak ábrázolják az  $\eta$  kéntelenítési hatásfokot.

Látható, hogy egy képzeletbeli  $A$  pontból az  $mL_s$  (egyébként kedvezőtlen értékű) paraméter bármely tagját hiába növelnénk pl. a  $B$  pontig, a kéntelenítési hatásfok csak kis mértékben javulna.

Észre kell vennünk, hogy az utóbbi növeléséhez, pl. a  $C$  pontba való eljutáshoz a legcélszerűbb a  $k_{st}$  paraméter növelése. A meghatározó paraméter tehát



4. ábra. A kéntelenítési hatások ábrázolása az  $mL_S$  termodinamikai és a  $k_{st}$  kinetikai paraméter függvényében

ebben az esetben a reakciókinetikai tag, minek alapján az I területet kinetikai tartománynak nevezzük.

A bal felső (II) sötétített területben egészen más viszonyok uralkodnak. Egy képzeletbeli  $D$  kezdeti pontot felvéve, a hatásfokot már nem tudjuk hatékonyan javítani a  $k_{st}$  paraméter további növelésével és az  $F$  pontba való eltolásával, mivel az (egyébként kedvezőtlen) egyensúly már beállt. Ebben az esetben a  $D-E$  irányú eltolás a helyes megoldás, ami a salakmennyiség vagy a megoszlási állandó növelésével érhető el. Az adott területben a hatásfok javítása az  $mL_S$  tényező növelésével valósítható meg, ezért a területet termodinamikai tartománynak nevezzük.

A két terület között egy vegyes tartomány található, melyben a  $k_{st}$  és az  $mL_S$  paraméterek egyaránt, kifejtik hatásukat. A (26) egyenletnek és az ebből szerkesztett 4. ábrának a gyakorlati jelentősége abban van, hogy komponenseire szétválasztva, de egységes szerkezetben kezeli a kéntelenítésre ható termodinamikai és kinetikai tényezőket. Ennek ismeretében egy adott üzemre vonatkoztatva kialakítható a leghatékonyabb és leggazdaságosabb kéntelenítési technológia.

A fenti ábrából a gyakorlat számára levonható következtetés szerint azonos hatású a  $k_S$  és a  $t$  azonos arányú növelése, mégis mindkettőnek megvannak a korlátai. A gyakorlati 15–20 perc öblítési idő mellett tág határ van a gázáram térfogatáramának szabályozására. Ebben az esetben a felső határt az angol nyelvű szakirodalomban „szem”-nek nevezett salakmentes fürdőfelszín megjelenése jelenti, ami utat nyitna a reoxidációnak. Az acélfelület kivillanásának feltételei elsősorban a felfelé szálló fáklya sebességétől, azaz a gáz térfogatáramától és az üst magasságától függ.

A gyakorlatban a folyamat sebességi állandójának meghatározására a fizikai modellezést használják melynek első lépése a fajlagos keverési energia ( $\dot{\epsilon}$ ) meghatározása, melyre szolgáló empirikus képlet,  $p$  nyomáson az alábbi:

$$\dot{\epsilon} = 6,18 \frac{QT}{M} \ln \left( 1 + \frac{h\rho g}{p} \right), \quad \left[ \frac{W}{t} \right], \quad (30)$$

ahol  $Q$  az argonbefúvás térfogatárama ( $m^3/min$ ),  $T$  az abszolút hőmérséklet (K),  $h$  az acélfürdő befúvási mélysége (m),  $M$  az acél tömege (t),  $p$  a nyomás az acélszint felett [10].

Az utóbbi 30 évben fordult a figyelem arra az eddig elhanyagolt részlelésre, hogy az üstben makroszkópikus mozgást végző acél a fém–salak fázishatárra szállítja a szennyezőelemeket, és ezzel a kéntelenítés leglassúbb lépését gyorsítja meg. Egyre pontosabb lett az acél mozgása és a sebességi állandó közötti összefüggés, melynek empirikus modelljére már több kutató is ajánlott formulát. A gázbefúvás gyakorlatának, a fajlagos keverési energia fogalmának bevezetése jelentősen hozzájárult az üzemi emberek számára a kéntelenítés mechanizmusáról kialakított fogalmának módosításához, mivel az egyszerű határfelületi reakcióról fokozatosan a filmdiffúzióra, majd az acél konvekciójára terelte a figyelmet. Ezzel párhuzamosan a fajlagos felület nagyságának tulajdonított figyelem is áthelyeződött az öblítőgáz fajlagos térfogatáramára. Gázöblítés nélküli esetekben a nagy fajlagos felületről várt jó kéntelenítési eredmények az utóbbi 20–30 évben rendre elmaradtak, mivel ez csak a fázishatárhoz közeli, a diffúziós folyamatoknak teret adó néhány cm-es acélréteg kéntelenítését tette lehetővé, ugyanakkor a mélyebb rétegek kéntartalma távol maradt a fázishatártól. A jelentős kéntelenítési eredmények akkor jelentkeztek, amikor a konvekció révén a mélyebb zónákban levő kéntartalom is a fázishatár közelébe került. Az utóbbi időkből a diffúzió tényező említése kisebb szerepet kap a hatékony kéntelenítés kinetikájával foglalkozó irodalmakban.

A továbbiakra nézve a (24) jelű képlet jobb oldalán szereplő  $k_S \cdot A/V$  tényezőt jelöljük  $k$ -nak! A  $k$ ,  $k_S$  és az  $\dot{\epsilon}$  közötti empirikus összefüggés meghatározását már több szerző is elvégezte, és ezzel lehetőség nyílt a (13) vagy a (24) képletek szerinti egyenletek konkrét felhasználására. Ezek közül néhány mérés eredménye az alábbiakban látható [11, 12].

$$k_{S1} = 0,013 \dot{\epsilon}^{0,25} \quad [1/min], \quad \text{ha} \quad \dot{\epsilon} < 60 \frac{W}{t}, \quad (31)$$

$$k_{S2} = 8 \cdot 10^{-6} \dot{\epsilon}^{2,1} \quad [1/min], \quad \text{ha} \quad \dot{\epsilon} > 60 \frac{W}{t}, \quad (32)$$

$$k_{S3} = 0,0125 \dot{\epsilon}^{0,817} \quad [cm/s]. \quad (33)$$

A  $k_S$  sebességi állandó matematikai meghatározásával lehetőség nyílik a kéntartalom időbeli lefutásának értelmezésére és a leghatékonyabb operatív paraméterek értékének beállítására.

#### 4. Az eredmények gyakorlati hasznosítása

Az alábbi esetben, üzemi adatok felvételével és az esetlegesen hiányzó adatok valószínű pótlásával bemutatjuk a fenti elmélet hasznosíthatóságát és egy lehetséges üzemi felhasználást. A meghatározó adatokat a Dunaferri acélművének adatbázisából merítjük.

Megállapítható, hogy az idézett üzemben alkalmazott 200 liter/min Ar-áramhoz tartozó 17,5 W/t keverési energia esetén a  $k$  értéke a fenti (33) képlet alapján az alábbi:

$$k_3 = 0,0125 \times 17,5^{0,817} = 0,123 \left[ \frac{\text{cm}}{\text{s}} \right] = 0,074 \left[ \frac{\text{m}}{\text{min}} \right]. \quad (34)$$

Figyelembe véve, hogy egy 150 tonnás acélüstre az  $A/V$  arány kb. 0,35 1/m, a  $k_S$  tényező értéke

$$k_S = 0,074 \frac{\text{m}}{\text{min}} \times 0,35 \frac{1}{\text{m}} = 0,026 \frac{1}{\text{min}}.$$

Ezzel már lehetőség nyílik a (24) jelű képlet alkalmazására, melyben figyelembe vesszük az összes paraméter időfüggését, mely tulajdonképpen hőmérsékletfüggést jelent. Az időfüggés figyelembevétele indokolt, hiszen a kéntartalmat befolyásoló legfontosabb tényezők az űstmetallurgiai kezelés alatt változnak. Ezek közül a legfontosabb a salak hőmérséklete, összetétele, a salakolvadék aránya, a keverési energia és a sebességi állandó.

Az alábbiakban az acél kéntartalmának lefutását három összehasonlítható esetre vizsgáljuk meg, melyek közül az "1" eset a jelenlegi általános esetet

mutatja be, a "2" egy olyan jó salakkal való kezelést mutat be, melyet az 1.2. fejezetben részleteztünk, a "3" pedig a "2" állapothoz képest egy növelt értékű kinetikai paraméterű állapotot mutat.

Az "1" esetre jellemző összes salak fajlagos mennyiségét  $m = 0,005 \text{ kg/kg}$  értékre vesszük fel, a salakok összetételét pedig a 2. táblázat mutatja.

A fentiekkel kapcsolatban meg kell jegyezni, hogy a CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rendszerben a vizsgált kéntelenítési salakok összetétele a nagy CaO-tartalmú területbe esik, mely a kezelés 1670 °C-tól az 1610 °C-ig tartó hőmérséklet-intervallumában a heterogén salakterületet képez. Az összetételi pontnak a salakrendszerben elfoglalt helyéből következően a salakban CaO<sub>szil</sub>, 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>szil és olvadék van jelen. Tekintettel a heterogén viszonyokra, a 2. táblázatban teljes salak összetételéből megbecsültük az olvadt fázis összetételét és relatív mennyiségét is. A számításoknál figyelembe vettük, hogy a kezelés alatt a salakok összetétele megváltozik, ezért a salaktulajdonságokból számított paraméterek is egy kezdeti és egy végső állapot között változnak.

A salakok állapotából és a gázöblítésből fakadó termodinamikai és kinetikai paramétereket a 3. táblázat mutatja, melyeket a (2), (3), (4), (30) és (34) képletekkel számítottunk.

Az acél kéntartalmának alakulását a (24) egyenletre vezetjük vissza, melyben az  $(S)_t/L$  tagot egy „elegendő idő” eltelte utáni acél egyensúlyi kéntartalomnak tekintünk. Ezt az elegendő időt vegyük fel a (16) képletből számított 26,6 perces felezési idő kb.

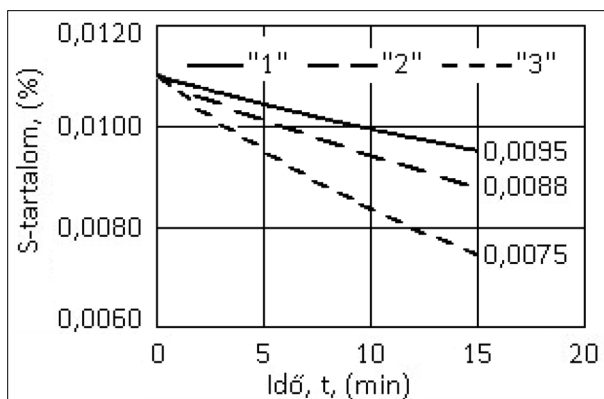
2. táblázat. A Dunaferri általános gyakorlatában előforduló kezelés előtti és utáni űstsalakok összetétele (m/m%)

Oxid	SiO <sub>2</sub>	CaO	FeO	MgO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Teljes kezdeti	9,6	59,0	7,3	3,3	3,4	16,8	0,14	0,47
Teljes végső	9,4	58,8	5,5	4,3	3,2	18,9	0,19	0,22
Olvadék kezdeti	15,0	46,6	11,4	5,2	5,3	15,6	0,20	0,7
Olvadék végső	14,7	45,7	8,4	6,7	5,0	18,8	0,25	0,3

3. táblázat. A számításokhoz felhasznált 1-es esetre jellemző termodinamikai és kinetikai paraméterek

Idő	Optikai bázikusság	Hőmérséklet	Keverési energia	Olvadék aránya	logC <sub>S</sub>	L <sub>S</sub>	m <sub>olv</sub> L <sub>S</sub>	Sebességi állandó
t [min]	Λ	T [°C]	ε [W/t]	–				k <sub>S</sub> [1/min]
0	0,783	1670	17,8	0,800	-2,192	129	0,852	0,0262
3	0,772	1658	17,7	0,764	-2,247	113	0,712	0,0261
6	0,761	1645	17,5	0,726	-2,308	97	0,584	0,0260
9	0,750	1633	17,4	0,690	-2,365	85	0,483	0,0258
12	0,739	1622	17,3	0,655	-2,418	75	0,404	0,0257
15	0,728	1610	17,2	0,620	-2,476	65	0,332	0,0256





5. ábra. Az acél kéntartalmának változása az üstmetallurgiai kezelés alatt a termodinamikai és a reakciókinetikai tényezők megváltoztatásának hatására, modellszámítás szerint

5-szeresére, ami biztosítja az egyensúlyi érték 97%-os megközelítését! A mellékszámítások elhanyagolásával megállapítható, hogy az acél becsült, egész kezelés alatti egyensúlyi S-tartalma átlagosan az "1" esetben 0,0064%.

Az acél kéntartalmának  $t$  időpontban történő meghatározására a következő képletet javasolja a szerző:

$$[S]_t = [S]_{e_{t-1}} + \left[ [S]_{t-1} - [S]_{e_{t-1}} \right] \exp[-k_{S_{t-1}}(t_{t-1} - t)] \quad (35)$$

Ugyanezt a számítási modellt alkalmaztuk a "2" és "3" esetekre is, azzal a különbséggel, hogy a "2" esetben a salak teljes mennyisége olvadék, az  $m_{olv} \cdot L_S$  tényező értéke átlagosan 1,57, az acél egyensúlyi S-tartalma 0,0041% és a  $k_S$  értéke változatlan.

A "3" esetben a "2"-höz képest a  $k_S$  értéke 0,048-ra nő, a többi faktor értéke változatlan.

A "3" esetben az acél (35) képlettel számolt kéntartalmát az 5. ábra mutatja az üzemi viszonyoknak megfelelő 0,011% kezdeti kéntartalom esetén.

A számítások során kiderült, hogy a kéntelenítő kezelés alatt időről időre valamelyest változnak a kéntelenítés egyensúlyi és reakciókinetikai feltételei. Az előbbi főleg a salak állapotának megváltozásával függ össze, amiben szerepet játszik a bekerült konvertersalak, a kezelés közbeni redukciós viszonyoknak köszönhető FeO-, MnO- és P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-tartalom csökkenése, a szilárd fázisok megjelenése, valamint a hőmérséklet csökkenése. Mindennek hatásai az  $m_{olv} \cdot L_S$  tényező romlásában nyilvánulnak meg. A hőmérséklet-csökkenés a keverési energián keresztül, befolyásolja a kéntelenítés sebességi állandóját is. Mindezek a kéntelenítés alatti romló tényezők a passzív üstmetallurgiai eljárások automatikus velejárói.

### 5. Összefoglaló

Az acélok minőségének javításában az egyik legfontosabb feladat a kéntelenítés. Az egyes acélgyártó üze-

mek előtt álló feladatok közül már régóta napirenden van a kéntelenítés egyensúlyi és kinetikai feltételeit tartalmazó komplex modell kialakítása és alkalmazása. A tesztkísérletek során megállapították, hogy a kén az acéllal és a salakkal az üzemi kéntelenítési viszonyok között nem képez egyensúlyi rendszert, ezért a kéntelenítésre adott egyensúlyi magyarázatok sem voltak kielégítőek. A külföldi tapasztalatok szerint a kéntelenítés sebességét meghatározó legfontosabb tényező a keverési energia. Ennek biztosítása általában Ar-befúvással vagy ritkábban indukciós keveréssel biztosítható. A megfelelő feltételek biztosításával kéntelenítés határfoka – elsősorban a fűtést alkalmazó üstmetallurgiai eljárásoknál – elérheti a 80%-ot, illetve a 0,002% kéntartalmat is.

### IRODALOM

- [1] Simon S., Károly Gy. (1983): Acélkohászat I. Tankönyvkiadó, Budapest, p 137.
- [2] Simon S., Sziklavári J., Szőke L. (1974): Újabb megoldások az acélgyártásban. Műszaki könyvkiadó, Budapest. p 80.
- [3] Szegedi J., Szabó Z. (1980): Acélgyártás II. Tankönyvkiadó, Budapest, p 57.
- [4] Károly Gy. (2013): Az acélmetallurgia alapjai Miskolci Egyetem. Elektronikus jegyzet. p 85.
- [5] Riboud P., Vasse R. (1985): Désulfuration de l'acier en poche: Synthèse des résultats théoriques et industriels. Revue de Métallurgie – CIT, 1985. nov.
- [6] Gaye H., Gatellier C., Riboud P. V. (1988): Physico-Chemical Aspects of the Ladle Desulphurization of Iron and Steel. In: Katz S. et al. (eds.), Foundry Processes © Plenum Press, New York. p. 333–356.
- [7] Yu Yue et al.: Study on Desulfurization Kinetics Model of LF Refining. Advanced Materials Research (Volumes 690–693.) Study on Desulfurization Kinetics Model of LF Refining Scientific.Net
- [8] Sommerville I. D., McLean A. (1988): Signals from slags. A new Approach to Flux Control for Steelmaking and Casting. In: X. Országos Nyersvasgyártó és Acélgyártó Konferencia, Siófok, 1988. szeptember 8–10. III. kötet, p. 215.
- [9] Oghuchi S., Robertson, D. G. (1984): Kinetic model for refining by submerged powder injection. Pt. 2. Bulk-phase mixing. Ironmaking & Steelmaking, 11/5, 274–282.
- [10] Conejo A. N. et al. (2007): Kinetic model of steel refining in a ladle furnace. Steel Research Int., 78/2.
- [11] Asai S. et al. (1983): Proceedings Scanject III, part I, ME- FOS, Lulea, Sweden, p. 12.1
- [12] Qing Cao, Laurentiu Nastac et al. (2018): Numerical investigation of desulfurization kinetics in gas-stirred ladles by a quick modeling analysis approach. Metallurgical and Materials Transactions B, 49/3, 2018 March. DOI: 10.1007/s11663-018-1234-7

# A Tatabánya XII/a bányában 1978. február 16-án bekövetkezett sújtólégrobbanás tudományos igényű ismertetése

## Scientific description of the explosion that occurred in the Tatabánya XII/a mine on February 16, 1978

PETRICSEK JÓZSEF  
okleveles bányamérnök



*A cikk szerzője 1969 óta dolgozott a Tatabányai Szénbányáknál. A vállalatnál ledolgozott 32 évből 15 évet a Központi Bányamentő Állomás mentőcsapat parancsnokaként teljesített szolgálatot. Ebben az időszakban nemcsak a tatabányai szénmedence élet- és vagyonmentési munkálataiban vett részt személyesen, hanem a medencén kívüli, nagyobb bányabeli (Lyukóbánya, Zobák-akna, Lencsehegy, Márkushegy stb.) és külszíni katasztrófák mentési munkálataiban is.*

*Tudományos igényességgel megírt cikkében bemutatja a tatabányai szénmedence egyik legnagyobb, 26 bányász halálát okozó sújtólégrobbanás okait és a mentési munkálatokat. A cikk aktualitását, a tragédia 45 éves évfordulójáról szóló megemlékezés adja.*

*Mines of one of the most important representatives of the Hungarian brown coal mining industry, the Tatabánya Coal Mines Company were located within the Tatabánya Basin, that was rich in natural resources and dotted with the Vértes and Gerecse mountain ranges as well as the streams and springs flowing between them. The company was at the forefront of the underground brown coal mining industry in terms of production volume, technical standards and innovation.*

*Area of the basin was approximately 41.5 km<sup>2</sup> which was divided into three main tectonically well-defined areas, namely the higher laying East and West units and the North–South tectonic trenches separating them.*

*Mine hazards, such as methane and coal dust explosion and water inrush could be expected to varying degrees in each of the plants. Accidents, breakdowns, and unfortunately even tragedies related to mine hazards have accompanied the existence of the coal basin mines. The most notable of these was the methane and coal dust explosion in mine XII (the Eastern tectonic unit's part riddled with faults), which happened on 30th December, 1950 killing 81 miners.*

*This was followed by the roof collapse accident in shaft No. XV/a (central part of the tectonic trench) on 11th May, 1962 killing 7 miners, and another methane explosion in shaft No. XV/A on St. Barbara's Day on 4th December, 1963 killing 26. And finally, a methane explosion 45 years ago in shaft No. XII/A (southern part of the tectonic trench) on 16th February, 1978 killing further 26 miners and this was the unfortunate apropos of this article.*

*The explosion occurred at 12:40 p.m. in a longwall in the third slice affected by the tragedy. The explosion affected the old front a couple hundred meters away, which was operating in the mine field, from which 19 people were rescued alive and 2, unfortunately, dead. 20 dead were found on the face directly affected by the explosion, and its drifts. No one alive miners were found as a result of the high carbon monoxide and methane content. Further 6 miners remained under the fallen rocks. Rescue operations to find them deceased were stopped by the governmental committee on the seventh day. During the rescue work, several interesting events were uncovered as to being the cause of the methane and coal dust explosion.*

*Prior to the explosion, the SSZ-2 methane gas detector installed in the face did not detect methane, nor did the supervisor's test. The explosive inventory book, which was split in two by the explosion and later found, recorded an explosion at 12.20 p.m. This probably occurred and the dynamic effect of this explosion may have loosened the uppermost slices, which could have blew the methane accumulated in the gob into the longwall. This was confirmed by the fact that the AMT 3-T methane gas detector installed in the outlet air switched off the electrical network at 12:27 p.m. as a result of high methane content in the air. No production activities were carried out in the longwall that was prepared for starting, just voids were made on the end of the face for the shearer.*

*The article describes in detail the circumstances, main elements, and the course of the rescue work, as well as the decision of the government committee and the cause of the tragedy.*

A Tatabányai Szénbányák Keleti II. sz. bányauzem XII/a aknaüzemének Síkvölgy II. elnevezésű bányamezejében a 612-es számú frontfejtési munkahelyen 1978. február 16-án 12 óra 40 perckor sújtólégrobbanás történt.

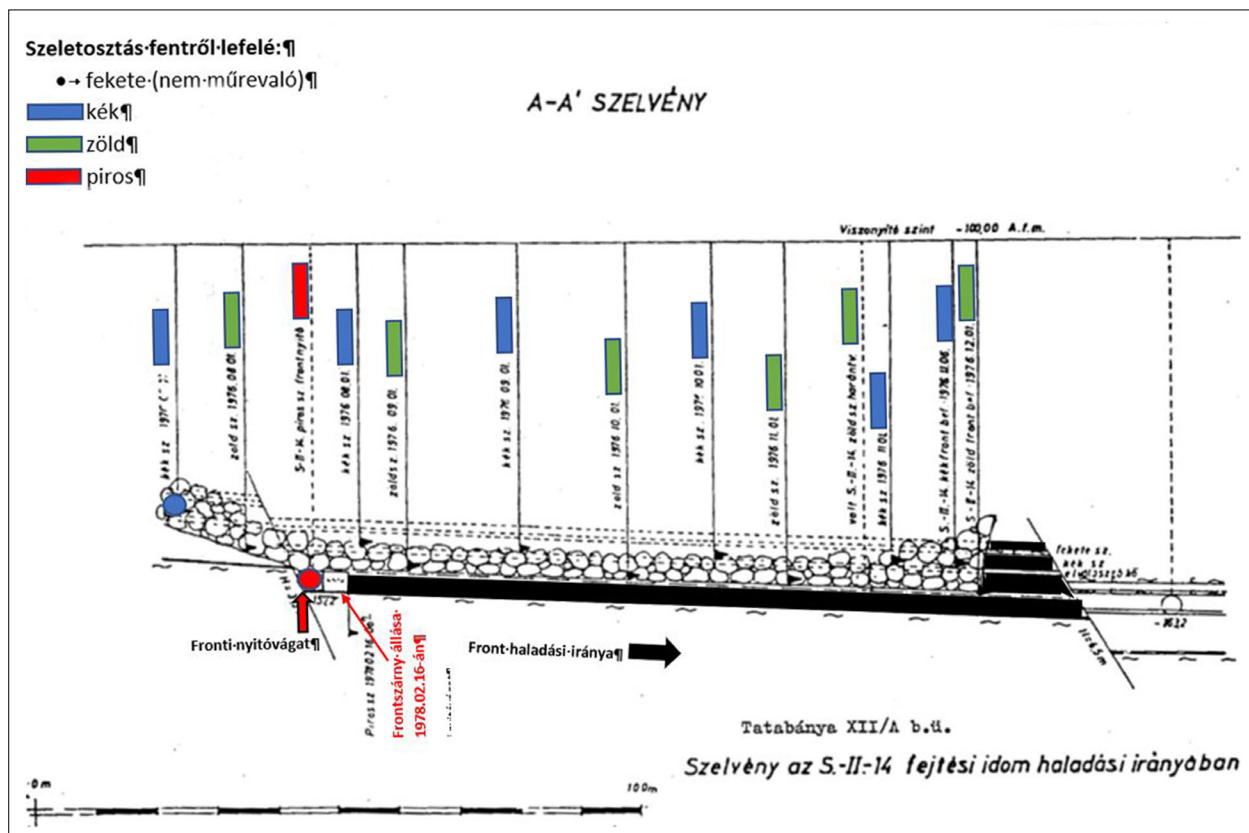
A sújtólégrobbanás során 26 dolgozó meghalt, 22 dolgozó megsérült. A meghaltak közül 24 fő vájár, 1 fő lakatos, 1 fő bányatechnikus képesítésű (aknász) volt. A mentési munkák során a nyitott bányatérsekben 17 személy holttestét találták meg. 9 személy holtteste omlás alatt maradt, ezek közül 3 holttestet az omlás alól kimentettek, 6 személy holttestét felkutatni nem lehetett. A halál oka az omlás alatt megtalált 3 személy kivételével CO-mérgezés volt, amelyhez közepes fokú és súlyos égési sérülések is mechanikai hatásból származó roncsolódások társultak. Az omlás alól kimentett 3 holttest közül kettőnél a boncolás alapján (tüdejük kilégzési fázisban volt) a halál okaként mellkasi összenyomódást és ennek következtében fulladást állapítottak meg. A harmadik személy holtteste szétroncsolódott.

A sérültek közül 13 fő vájár, 4 fő segédvájár, 3 fő lakatos, 1 fő villanyszerelő, 1 fő bányatechnikus. A sérültek általában CO-mérgezést, kisebb és közepes fokú égési sérülést szenvedtek. A robbanás által érintett bányamezőkben 67-en tartózkodtak.

Menekülés céljára 13 POG-4K típusú, lengyel gyártmányú, CO-szűrős menekülőkészüléket bontottak fel, 11 felbontatlan készüléket a mentési munka során, a bányában gyűjtöttek össze. Elveszett 37 db készülék.

A szerencsétlenség kivizsgálására kormánybizottság jött létre, melynek vezetője dr. Kapolyi László, akkori ipari miniszter volt. A bizottság közvetlenül a szerencsétlenség bekövetkezése után, majd a továbbiakban, több ízben is helyszíni szemlét tartott, 67 tanút kihallgatott, a következő vizsgálatok elvégzésével kutatóintézeteket bízott meg:

- Bányászati Kutató Intézet (továbbiakban BKI) a bányából kihozott *Metanit D-5G robbanóanyag* és az *MKG villamosgyutacsok*, továbbá az alkalmazott *robbantási technológia vizsgálatával*,
- a Mecseki Szénbányák Kutató Osztályát a bányaszerencsétlenség helyszínéről vett *szénminta robbanásveszélyességének* és begyűjtött szénporok *a robbanás tovaterjedésében játszott lehetséges szerepének vizsgálatával*,
- A BKI-t a bányából kihozott *automatikus gázvédelmi metánmérő készülék vizsgálatával*,
- a BKI-t, valamint a Magyar Ásványolaj és Földgázkísérleti Intézetét *légminták vizsgálatával*,
- a BM Országos Rendőr-főkapitányság Bűnügyi Technikai Intézetét *ruhadarabok, robbanóanyag*



1. ábra. Az új frontfejtés metszete, a front haladási irányában

nyommaradványainak szempontjából való vizsgálatával.

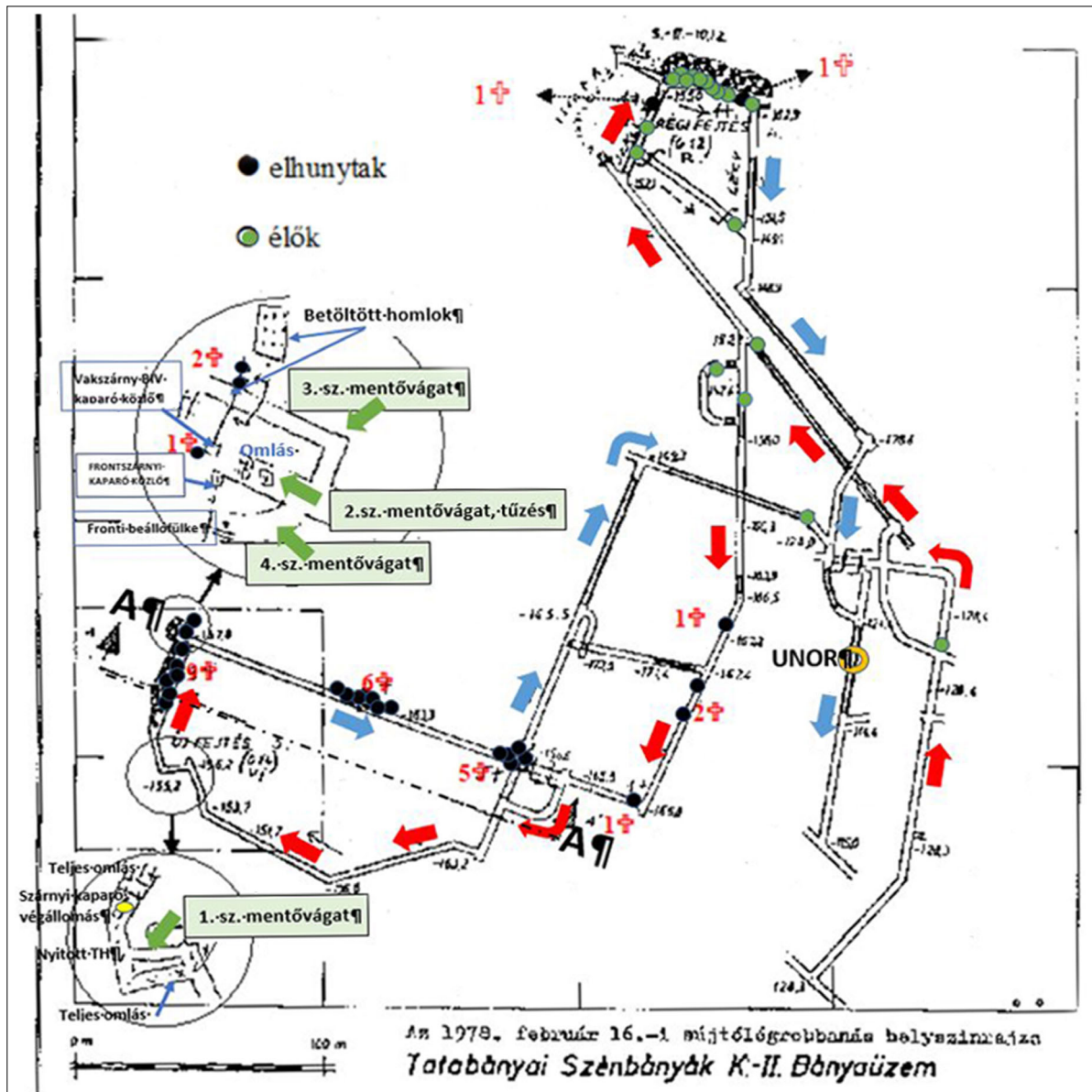
### Környezet és helyzetkép

A sújtólégrobbanást megelőző másfél évtizedben a mélyművelésű szénbányászatban az általános műszaki fejlesztés keretében fokozott intézkedések történtek a bányászati biztonsági helyzetének javítására. Ennek eredményeként a bányaszellőztetés korszerűsödött, növekedett a műszerezettség és automatizáltság színvonala a sújtólég-, szénpor- és tűzveszély elleni védekezés terén, befejezés előtt állt a nehezen éghető szállító hevederek és kábelek bevezetésének programjának végrehajtása. A fejlesztés kiterjedt a bányamentő szolgálat szervezeti, személyi és eszközállományának fejlesztésére is.

A főbb veszélyforrások elleni védekezésre 1971 és 1975 között mintegy 800 millió Ft-ot, 1976–77-ben 1,1 Mrd Ft-ot fordított a szénbányászat. Ehhez hozzájárult a tűzvédelem fejlesztésére biztosított 833 millió Ft is.

A XII/a aknaüzem a Keleti II. bányüzemhez tartozott, területe a tatabányai szénmedence közepén húzódó, nagy tektonikai árok déli részén helyezkedett el. Ez az utolsó önálló terület a kimerülés alatt álló tatabányai szénmedencében, amelynek műveletei általában és egyre inkább a mélyebb és geológiailag zavartabb szénmezők felé tolódnak el. A XII/a aknaüzem területe is erős tagoltságot mutatott.

Az aknaüzem II. sújtólég-veszélyességi osztályba sorolt, fokozottan tűz-, szénpor-, robbanás- és vízbetörés-veszélyes volt, ami egyben azt jelenti, hogy a



2. ábra. A két frontfejtés átnézeti térképe a mentővágatokkal

kitermelt szénből felszabaduló metán 5–10 tf%/tonna közé esett.

A bánya az 1956. évi termeléskezdés óta 5,4 millió tonna szenet termelt, és a szerencsétlenség bekövetkeztéig sem tömeges baleset, sem sújtólégrobbanásból származó baleset nem történt. A szén minősége és gazdaságossága a tatabányai szénmedence átlagánál is kedvezőbb.

Az aknaüzemben két fejtési mező üzemelt – a –100 m szintű bányamező (mélyszinti) és a –160 m szintű (Síkvölgy II.) bányamező – egy-egy hazafelé haladó, omlasztásos frontfejtéssel (lásd a mellékelt térképet és szelvényt: 1. és 2. ábra). A Síkvölgy II. bányamező leművelését az 1978. évi műszaki üzemi terv szerint befejezték. A bányamezőben a széntelepes rétegsor vastagsága 12 m. A kialakítás alatt álló front területén két szeletet (kék és zöld szeletet) az 1976–77. években már lefejtették. A frontfejtés a legalsó harmadik (piros) szeletet kezdte művelni. A robbanás a Síkvölgy II. bányamező S-II-14 fejtési tömbjében, a kialakítás alatt álló, új frontfejtésben történt, amely a befejezés alatt álló S-II.10/2 fejtés tömb frontfejtését váltotta.

A frontfejtés vágatainak kihajtása közben észlelt geológiai zavarok miatt először a fejtés (vakszárny és légvágati rész) kiszélesítését kellett elvégezni, így a frontfejtésben a balesetet megelőzően folytatott munkálatok előkészítő jellegűek voltak.

### A bányaszerencsétlenség valószínű lefolyása és oka

A robbanás a délelőtti, legnagyobb létszámmal telepített műszakharmadban történt. Ezen időpontban a bányában 219 fő, a robbanás által érintett Síkvölgy II. bányamezőben 48 fő volt telepítve. Az S-II-14 (612. sz. új) és az S-II-10/2 (612. sz. régi) frontfejtésekben a 612. számú munkacapat dolgozott, 13 fővel a régi fejtésben, 9 fővel az új fejtésben, ahonnan a robbanás indult.

A munkacapat régóta összeszokott, nagy tapasztalatú szocialista brigád volt. Az átlagéletkor 45 év volt. A két fejtés közvetlen felügyeletét a szerencsétlenség során elhalálozott bányatechnikus, frontaknász kívül látta el, aki egyben a két front robbantómestere is volt.

Az új frontfejtésen végzett munkát 11 óra 30 percig a frontaknászon kívül 7 felügyeleti személy is ellenőrizte. Tanúvallomásaik alapján a fronthomlokban a biztosítás kielégítő volt, kisebb hiányosságok megszüntetéséről kellett csak intézkedniük. Az omlasztás általában jó volt, csupán a főszárnyak, a behúzó légvágat felé eső (szárnyai szállítóberendezés végállomása) szakaszán és a vakszárnyon alakult ki kisebb be nem omlott terület, melyet a későbbi mentési munkák során, a bányamentők is megerősítettek.

Az ellenőrző személyek vallomása szerint a fronton semmi különös rendellenességet nem találtak az előzőekben elmondottakon túl, a szellőztetést, a biztosítást, az omlasztást, a portalanítást jónak ítélték, sújtólégméréseik metándúsulást nem jeleztek.

Ugyancsak nem mutatta ki a megengedettnél nagyobb koncentrációjú metán jelenlétét a fejtés kihúzó szállítóvágatába beépített (SzS-2 típusú) riasztó- és jelzőberendezés sem.

Az új 612-es frontfejtésen a műszak elejétől kb. 10 óra 30 percig szerelési és biztosítási munkákat végeztek. 10 óra 30 perc és 11 óra körül, a dolgozók többsége, a frontszárny hosszabbításához acélsüveg gerendákat és Valent-típusú ékzárás, acéltámokat szállított a szállítóvágatból a frontszárnyra.

12 óra 27 perckor a bányamezőben felszerelt AMT-3 automatikus metánrelé működésbe lépett, és a teljes bányamezőt (beleértve a régi és az új frontfejtést is) áramtalanította. A robbanás bekövetkeztéig a villamos berendezéseket sem kapcsolták vissza.

E jelzéstől eltekintve a 12 óra 40 perckor történt robbanásig eltelt mintegy másfél órás időtartam alatt az új fejtésben végzett tevékenységről nincsenek pontosabb adataink. A robbantómester megtalált robbantóanyag-felhasználási könyvében 12 óra 20 perc, 12 óra 40 perc és 13 óra robbantási időpontok voltak bejegyezve. Ennek alapján valószínűsíthető, hogy 12 óra 20 perc körül a főszárnyon robbanthattak, és robbantási előkészületeket tettek a vakszárnyon. Ezt igazolja, hogy a mentőcsapat a vakszárnyon robbantásra előkészített, betöltött, de fel nem robbantott fűrőlyukakat tárt fel és hatástalanított és szállított ki.

Valószínűsíthető, hogy az elvégzett robbantás szeizmikus hatására a harmadik, legalsó (piros) szelet felett lévő lazult, változó vastagságú szénbörke (nem műrevaló, fekete szelet) átszakadt, és annak hatása a vakszárnyon, a munkapásztákban is jelentkezett. Ezt a feltételezést az a fentebb már ismertetett tény támasztja alá, hogy az omlás alól kiszabadított két elhalálozottnál, a halál okaként mellkasi összenyomódást és ennek következtében beálló fulladást állapítottak meg. Ruházatuk ép volt, leszámítva a ruhájukon lévő robbanóanyag-szemcséket. Az omlás bekövetkeztekor a fejtési térségbe, a korábbi szeletek, felboltozódott omladékából, „magasomlasként” hirtelen nagytömegű metán és szénpor kerülhetett.

Az omlás alatt megtalált két holttest és a közvetlen közelükben megtalált eszközök arra utalnak, hogy a fejtésben ezen időpontban nem robbantottak, hanem csak ahhoz készülődtek, hiszen ezt jegyezte be, 13.00 perces időponttal a lőmester a robbanóanyag-felhasználási könyvébe.

Ezt figyelembe véve a *sújtólégrobbanást előidéző közvetlen ok az lehetett, hogy közetdarab vagy biztosító elem eshetett rá a fűrőlyukakba még be nem töltött*

*robbantóanyagra (gyutacsra, robbanóanyagra) és a robbantómester ládájára, és azt felrobbantotta.*

Ezt a feltételezést támasztja alá fronti közlőmű alá szorult dolgozó holttestének oly nagy mértékű roncsolódása, amely a sújtólégrobbanás lökőhullámának hatásával nem magyarázható. Sújtólég- vagy szénporrobbanásnál ugyanis roncsolódás nincs. Amellett, hogy szén-monoxid-mérgezés sem volt esetükben kimutatható.

A sújtólégrobbanás hatására a 612-es új frontfejtés és kapcsolódó vágatszakai, a kihúzó, nagy szelvényű szállítóvágat és a behúzó légvágat fával biztosított szakasza) omlásba kerültek. A robbanás az egész légosztályra kihatott.

A bányamező térségeiben a lerakódott szénport hőhatás érte, így a robbanási gázok szén-monoxid-tartalma megnövekedett, és a robbanás lángövezete kiterjedt. Ezek okozták a bányavágatokban, illetve a régi frontfejtésben tartózkodó dolgozók elhalálózását, illetve sérülését, amelyet a robbanás dinamikai és lánghatása, a szén-monoxid-feldúsulás, a beálló oxigénhiány még inkább fokozott.

A robbanás bekövetkezésekor a bányamezőben lévő automatikus szén-monoxid-mérő műszer a tatabányai központi bányamentő állomáson 12 óra 40 perckor riasztó jelzést adott. A riasztó jelzésre a bányamentő csapat, az ügyeletes bányamentő orvosok azonnal a helyszínre indultak.

A gyorsan és szervezeten lefolytatott mentés eredményeképpen, a végomlasztást végző, régi fejtésből és kísérő vágataiból 19 főt élve mentettek ki. A mentőcsapat a bánya nyitott térségeinek felderítése után az omlás alatt rekedt 9 fő kimentését kezdte meg, és 3 holttestet hoztak ki az omlás alól. A hosszadalmas és veszélyes munka közben – mivel a fejtési omlás miatt a fejtési áthúzó légáram megszűnt, és a csak az időközben 210 fm hosszban beszerelt,  $D = 400$  mm-es, légsóvel történő szellőztetés a metánkoncentrációt nem tudta az előírt szinten tartani – robbanásveszélyes helyzet állt elő.

Az omlás alatt maradt további 6 bányász holttestének kimentése csak a bányamentők és az őket kiszolgáló 120 föld alatt dolgozó súlyos veszélyeztetésével lett volna végrehajtható, ezért a bizottság a holttestek kimentésére irányuló további munkálatokat február 22-én beszüntette, és utasítást adott a frontfejtés beiszapolására.

*Külön ki kell emelni a bányamentők szervezett és önfeláldozó mentési munkáját.*

A beiszapolt frontfejtés előtt 30 m-rel a fejtés termelőképességének helyreállítására a munkálatok a megfelelő biztonsági intézkedések mellett március 1-én megindultak.

A bizottság ezen túlmenően a bányaszerencsétlenség vizsgálata alapján indokoltan tartotta, hogy

az eddigi védekezési módok, eljárások és eszközök a már folyamatban lévő műszaki fejlesztési programok kapcsán felülvizsgálatra kerüljenek, különösen a következők vonatkozásában:

- Felülvizsgálandó a sújtólég-, szénporrobbanás- és gázkitörés-veszélyes vastag telepek művelési rendszere, biztonsági szempontból történő továbbfejlesztése.
- A jelző-, riasztóműszerek és eszközök alkalmazásának a meggyorsítása és továbbfejlesztése.
- Piackutatást kell végezni annak érdekében, hogy a fokozottabban veszélyeztetett föld alatti dolgozókat korszerűbb, külső levegőtől független kis kiterjedésű és súlyú, olyan menekülő készülékekkel lássák el, amelyeket a dolgozók munka közben magukon hordhatnak. Folyamatosan tovább kell korszerűsíteni a mentőcsapatok ütőképességét és felszereltségét.

### **A kormánybizottság ezt követően az alábbi tennivalókat határozta meg**

A bizottság széles körű vizsgálatai alapján azt állapította meg, hogy a sújtólégrobbanás oka robbantóanyag nem szándékolt, váratlan felrobbanásának következménye volt. A részletes bizonyítási eljárás lefolytatása nem volt lehetséges részint a helyszín teljes feltárásának rendkívüli veszélyessége miatt, részint azért, mert az új frontfejtés dolgozói és a kísérő vágatokban dolgozók mind életüket veszítették.

A rendelkezésre álló adatok alapján a robbanással okozati összefüggésben álló mulasztást nem lehetett megállapítani. A vizsgálat során feltárt, de a robbanással okozati összefüggésben nem lévő hiányosságok megszüntetésére a bányahatóság hatáskörében intézkedett.

A vizsgálat megállapításai alapján a Nehézipari Minisztérium és az Országos Bányaműszaki Főfelügyelőség intézkedett abban az értelemben, hogy az átlagosnál veszélyeztetettebb, II., III. sújtólég-veszélyességi osztályba tartozó és a gázkitörés-veszélyes bányák fejtési műveleteiben, a hagyományos robbantási módszerek alkalmazását minél kisebb területre korlátozza, majd teljesen megszüntesse azáltal, hogy a gépi jövesztés és a magas nyomású levegővel történő repesztés eszközeihez<sup>1</sup> minél gyorsabban hozzáférjenek az érintett bányauzemek.

<sup>1</sup> Így terjedtek el a KBZ típusú lengyel és a német gyártmányú Eickhoff-maróhengerek. Az Armstrong-rendszerű sűrített levegős repesztéses technológia csak kísérleti jelleggel üzemelt a XV. bányauzemben, kétszárnyú frontfejtésen. Egyik száron KBZ maróhenger, a másikon Armstrong-típusú sűrített levegős repesztés. Idő-, teljesítmény- és darabosságmérés.

## Összefoglaló a XII/a aknai 1978. február 16-án bekövetkezett sújtólégrobbanást követő mentési munkáiról

1978. február 16-án 12 óra 44 perckor életmentésre riasztották a Központi Bányamentő Állomást (KBÁ). A riasztást követően a teljes bányamentő szervezet mozgásba jött. Az első hullámban a riasztást követő 9. percben leszállt a teljes ügyeletes osztag (10 fő), a KBÁ vezetői (3 fő) és a bányamentő ügyeletes orvos (1 fő).

A második hullámban leszállt a lakáson riadó-készültséget tartó egyik készültséges raj (9 fő) és a többi bányamentő ügyeletes orvos (3 fő). Végül a szabadnapos bányamentőkből 5 fő és 1 függetlenített bányamentő rajparancsnok vezetésével további 9 fő üzemi bányamentő, összesen 46 fő.

A riasztott osztag egyik raja a régi frontfejtés felé, a másik raj az új frontfejtés felé végzett felderítést. Az előzetes felderítés során kiderült, hogy az új 612-es front behúzó légvágata és a kihúzó szállítógátata teljes törésben van, túlélők nincsenek és nem is lehetnek, mivel a szén-monoxid-koncentráció meghaladta a 0,5 tf%-ot, a metántartalom pedig az 5 tf%-ot. Már ez a koncentráció volt mérhető a fejtés kísérővágataiban is. A front gumiszalag vágatában 3 fő, a szállító vágatban (kihúzó) 12 fő elhunyt fekszik. A volt behúzó légvágatban senkit nem találtak.

A mentés súlypontja ezután a befejezés alatt álló régi 612. frontra helyeződött át, ahol 2 halott kivételével súlyos égési sérüléseket és szén-monoxid-mérgezést szenvedett dolgozók voltak. Innen 19 fő túlélőt sikerült kimenteni.

Az új 612. front szállító vágatában eközben az áthúzó szellőztetés helyreállítására folytak a kísérletek, mivel a front behúzó és kihúzó levegőjét elválasztó beton idomkő keretű légajtók megsemmisültek, és a levegő rövidre zárt.

A kísérlet eredménytelen maradt, ami igazolta az új 612. front teljes elzáródását. Így az elhunytakat a 0,5% feletti CO- és az 5% feletti CH<sub>4</sub>-tartalom miatt csak bányamentő készülékben lehetett kihozni a légzésre alkalmas levegőjű helyre.

A létszámellenőrzés során kiderült, hogy 9 fő hiányzik. A hiányzó 9 fő felkutatására indított, s a bánya valamennyi nyitott térségére kiterjedő felderítés eredménytelen maradt.

A katasztrófa sújtotta frontfejtésen a robbanást megelőző időszakban fúrási, robbantási előkészületi munkák folytak, illetve a telepített létszám egy része a szárny behúzó oldali hosszabbításához szállított acéltámokat, gerendákat.

Így feltételezhető volt, hogy az eltűnt személyek vagy azok közül néhányan a 12.20 perces, illetve a várható 12.40-es robbantás előtt a fronti behúzóvágat 9–10 m hosszú, fabiztosítású szakaszán vagy a szárny szállító berendezés végénél, esetleg nyitva maradt és

még át nem biztosított nyitott íves vágatszakszon tartózkodhatott. A mentési munkák megkezdéséhez a volt behúzó teljes hosszában 400-as átmérőjű légszórakatot kellett kiépíteni, mintegy 210 m hosszban.

- A 16-án 18 órakor – az oroszlanói bányamentők segítségével – megkezdett légszőszereléssel 17-én 13 órára érték el a törés szélét (CO 0,5% felett, CH<sub>4</sub> 1,8%). A kereszteződés áttűzése után megállapítható volt, hogy a fabiztosítású vágatszaksz teljesen összement, átdolgozása a lisztszerű készlet miatt körülményes. Gyorsabbnak és biztonságosabbnak látszott egy új 9–10 m hosszú kis szelvényű vágat kihajtása a szárnyig.
  - 18-án reggel a törésben lévő volt behúzóvágat kereszteződésének túl oldalán ép szénben megkezdődött az 1. sz. mentővágat hajtása 2×2 m-es szelvényvel, fával. A vágathajtást nehezítette, hogy sem vasút, sem egyéb szállítóeszköz nem volt. Így a bányamentők többszöri átlapátolással továbbították, illetve a hessziánból készített zsákokban hordták ki a jövesztett szenet. Később a vágat szelvényét középtámokkal és deszkákkal leválasztották, és az így leválasztott szelvénybe hordták ki a szenet. Ezzel egyidőben megkezdődött a front kihúzó szállító vágatának kiszellőztetése, a TH-val biztosított vágatszakszba benyomult laza készlet kiszállítása, majd az omladék elérése után a tűzés.
  - Még az éjszaka folyamán a 9. fogásban lyukasztott az 1. sz. mentővágat a nyitott TH-s vágatszakszra. A lyukasztás előtt a függetlenített mentők kivételével mindenkit kitelepítettek a bányamezőből. A lyukasztástól balra a fás vágat bejárata teljes törésben volt, jobbra a front felé mintegy 15 m-es nyitott és ép szakasz után elértek a teljes omlásban lévő frontot.
- Az omlás alól csak a szárny kaparó végállomása látszott ki. A leomlott kőzettömeg fölött 8–12 m magasságban látni lehetett a felsőbb szeletek omladékát. Elhunytakat nem találtak. A felderített térségben 0,5% CO, 5% feletti CH<sub>4</sub> és 1,6% CO<sub>2</sub> volt mérhető.
- A frontszárny omladék felőli oldalt ponyvával lezárták, a biztosítást megerősítették, a légszőszellőztetést meghosszabbították, majd megkezdtek a fabiztosítású vágat felé a tűzést, ugyanakkor az 1. sz. mentővágat baloldalából fúrásokkal kutatták a fás vágatszakszot, de csak laza készletet találtak.
- Az eredménytelen akció után 19-én reggel a mentőcsapatok a volt szállítóvágati, fővágati (kihúzó) oldalra lettek áttelepítve. Kijelölték a fővágattól jobbra (vakszárny felé), illetve balra (beálló fülke felé) hajtandó 3-as és 4-es számú mentővágatok indításának helyét. A szállítóvágati kaparót lerövidítették.

A fővágati omladékon keresztül hajtott mentővágatot (2) a tatabányai bányamentők tűzéssel, a vakszárny (3) és a beálló fülke felé (4) szénben hajtott mentővágatokat pedig az oroszlányi rajok kézi jövesztéssel alakították ki.

Még a tűzés megkezdése előtt a fővágatba (2) benyomult készlet feltakarítása során több olyan tárgyat találtak, amelyek a katasztrófa helyének közelségére utaltak. Így az első 4 m-es szakaszban megtalálták a lőmester kettészakadt robbanóanyag-felhasználási könyvét, a gyutacsos láda fogantyúját, robbanóanyag-láda darabját, kesztyűdarabokat, lámpakábel és celladarabokat, valamint 47 db gyutacsot szétszóródva.

- 20-án 3 m előrehaladás után ismét gyutacsok (ezúttal 48 db), majd sebkötöző csomag, ing- és lámpacella darabok és végül az első emberi nyomok (ezeket nem részletezve), melyek egyértelműen a tragédiával összefüggésbe hozhatók voltak.
- Még ezen a napon éjszaka a vakszárnyra hajtott 3-as mentővágat elérte a vakszárny homlokán a kifűrt és betöltött robbantólyukainak talpát. Miután nem volt ismert a fűrólyukak hossza és telepítési képe, ezért igen hosszú, idegfeszítő órák munkája eredményeként 14 db betöltött lyuk lett kibontva, amelyekből összesen 17 db gyutacs és 3,9 kg robbanóanyagot szedtek és szállítottak ki.
- 21-én a 2. sz. mentővágat elérte a szárnyi kaparó közlőművét, ahol egy fő elhunyt feküdt a közlőmű alá szorulva. Égésnyomok nem voltak rajta fellelhetők.
- A szállítógátati áttűzés miatt „szabaddá vált” a frontszárny és az omlás felé a levegő áramlása dacára annak, hogy a munkahelyen szívó szellőztetés volt. Mindezek ellenére a levegő az omláson keresztül volt behúzó légvágat felé kezdett húzni, ezért az 1. sz. mentővágatba a lyukasztástól hazafelé, 1,3 m-re sárosított gátat készítettek. A gáton belül 0,03% CO és 3,8% CH<sub>4</sub> volt mérhető.
- Ezzel egy időben a vakszárnyra hajtott 3. sz. mentővágat elérte a vakszárnyi B IV kaparót, amelyben arccal lefelé, fejfelé a homlok felé feküdt az egyik, közvetlenül alatta, mellette háttal a homloknak dőlve a B IV kaparó végállomásánál a másik halott. Halálukat, mint korábban szó volt róla, nem égés és nem CO-mérgezés, hanem fulladás okozta.
- 22-én kora reggeli órákban a bal oldali, 4. sz. mentővágat lyukasztott a beálló fülkére, de csak egy felakasztott menekülőkészüléket, egy kabátot és egy pufajkát találtak.
- A délelőtti folyamán a fővágati tűzéssel (2. sz. mentővágat) elérték, majd túlhaladták a vak-

szárnyi B IV kaparó közlőművét, a jobboldali, 4. sz. mentővágattal pedig elérték a vakszárny eredeti omlasztásának vonalát.

A főszárnyi kaparó bal oldali közlőművénel újabb emberi nyomot és egy baleseti napló darabját találtak meg. A baleseti napló másik darabja a vele szemben lévő vakszárny B IV kaparó teknőjéből került elő.

- Délután a volt behúzó (1. sz. mentővágati) oldalon újabb gátat kellett építeni, mivel erősebb áthúzás volt tapasztalható a fővágat (2. sz. mentővágat) felől. A régi sárosított gátból légmintavétel történt. (CO = 0,02%, CO<sub>2</sub> = 4,2%, O<sub>2</sub> = 7,3%, CH<sub>4</sub> = 8,6%). Ez utóbbi fenyegető jel volt, mivel az érték a sújtólég alsó és felső robbanóképességi határai (5–15 tf%) közé esett. A leghevesebb a robbanás 9,5 tf%-nál, és kérdésessé vált, hogy a felsőbb szeleti frontok omlasztásába került, legfelsőbb ún. fekete telep milyen állapotban van, megindult-e az öngyulladás folyamata?

A nap folyamán a mentővágatok ácsolattai megmozdultak, erős nyomás alá kerültek. Délután a kormánybizottság a további mentést leállította, és elrendelte a mentővágatok biztosításainak megerősítése mellett az iszapolásra való előkészülést.

- 23-án reggel a volt behúzó oldali sárosított gát mögött a szén-monoxid-tartalom 0,02%-ról 0,05%-ra emelkedett.

A fővágaton készített iszapgát zárása után a volt behúzó oldali sárosított gátra megindult az iszapolás.

- Az iszapolás több lépcsőben a volt behúzóra és a volt fővágatra felváltva történt. Iszapolás közben a bányamezőt kiürítették, és ezen a részen csak a bányamentők tartózkodtak, akik állandó gázméréssel és az iszapolások utáni felderítéssel voltak megbízva.

A katasztrófa sújtotta bányatérsegek beiszapolásával 1978. február 26-án éjjel a mentési munkák végleg befejeződtek.

A mentésre fordított műszakok és készülékes órák:

Tatabányai Központi Bányamentő Állomás 116 készülékes óra	368 műszak
Oroszlányi Központi Bányamentő Állomás	254 műszak
Tatabányai üzemi bányamentők	235 műszak
<b>Összesen</b>	<b>857 műszak</b>

Az üzemi bányamentő rajok a tatabányai a VI/a, XIV, XII, XV/a, XV/c, Csordakút aknaüzemek és a Bányászati Feltáró Üzem (BFÜ) üzemi bányamentőiből tevődtek össze.



*A tatabányai és oroslányi bányamentők kihajtottak:*

- ép szénben 25 m 2,0×2,0 m méretű,
- ép szénben 16 m 2,0×3,0 m méretű,
- omláson keresztül 9 m 3,0×3,0 m-es mentővágatot.

A vágatokat csak kézzel lehetett kihajtani, mivel robbantásveszélyes lett volna, mint ahogy az elmondottakból is látható volt.

*Hatástalanítottak és kiszállítottak:*

- 3,9 kg Metanit P-D 5 /G/ robbanóanyagot és
- 95 db 1–7 fokozatú MKG villamos gyutacsot.

A közvetlenül mentéssel foglalkozó bányamentőket a XII/a akna dolgozói látták el anyaggal. Ugyancsak ők végezték a veszélyeztetett területeken kívüli egyéb fontos munkákat (pl. csőszerelés, szívítás stb.) bányamentői felügyelettel vagy anélkül.

A XII/a aknaüzem így a mentésre, a mentést követő helyreállításra és a fejtési idom termelésbe történő bekapcsolására 3507 műszakot fordított.

*A mentés ideje alatt baleset nem fordult elő.*

### Egyéb megállapítások

A sújtólégrobbanás ismertetésével kapcsolatban a CHARBONNAGES DE FRANCE – a francia szénbányászat – technikai szolgálata megadott kérdésekkel további információkat kért.

A bányahatóság által ezekre a kérdésekre adott válaszok a következőkben tekinthetők át, és egyben néhány fontos adattal kiegészítik a sújtólégrobbanásról és a mentési munkáról adott ismertetést.

#### 1. A szénporvédelem területén:

A sújtólégrobbanáson kívül nem zárható ki a szénporrobbanás lehetősége sem.

1.1. A két frontfejtés között robbanásfojtógáták nem voltak beépítve. A két fejtést megelőző, illetve követő, közös légáramú szakaszon, a főbehúzó és a főkihúzó légáramban építettek be vízzárakat. A vízzárakat 70 liter űrtartalmú, nem törékeny, fémlemezről készült, polcokra helyezett, billenő (Tafanel) edényekkel létesítették. Az edények homlokai a vágat legnagyobb szélességi méretének 66%-át fedték.

1.2. A vízzárak működésbe léptek, a vizes edények lerepültek a polcokról.

1.3. A robbanás hatása 100, illetve 150 m-rel a vízzárakon túl is érvényesült.

1.4. A két fejtés között, ugyan azon légáramban nem volt elhárító (közömbösítő) rendszer.

#### 2. Egyéni védekezés területén:

2.1. A dolgozók POG-4K típusú, lengyel gyártmányú CO-szűrős menekülőkészülékkel voltak ellátva.

2.2. A dolgozók közül kevesen használták a készüléket, részben a sűrű füstben és por-

ban nem találták meg, részben a pánik miatt nem is keresték azokat.

A robbanás által érintett bányatárségekben összesen 67-en tartózkodtak.

Menekülés céljára mindössze 13 készüléket bontottak fel. A mentés során a bányában 11 db felbontatlan készüléket gyűjtöttek össze. Elveszett 37 db készülék, ami nehezen magyarázható.<sup>2</sup>

2.3. A súlyos sérültek eszméletlenek voltak, nem tudtak menekülni, munkahelyükön maradtak. Őket a bányamentők szállították ki. A könnyebben sérültek tudtak menekülni, részben készülékben, részben anélkül.

2.4. A jelzett helyek a halottak munkahelyei voltak. Ők a robbanás nagy erejű mechanikai hatása által okozott igen súlyos roncsolásoktól, égéstől, oxigénhiánytól és gázmérgezésről azonnal meghaltak, menekülni nem tudtak.

#### 3. Füst elleni védekezésterületén:

3.1. A két frontfejtés kihúzó légáramainak egyesített szakaszában stacioner UNOR CO-elemző volt beépítve, amelynek regisztrátuma a Központi Bányamentő Állomás diszpécserénél volt látható. (Mérési tartománya: 0–100 ppm, 0–0,01 tf%). Közvetlenül a robbanáskor 100 ppm végkitéréssel riasztó jelzést adott a bányamentő állomásra. A műszer a 100 ppm végkitérésen maradt 22 percig. A riasztás után 6 perc múlva beszálló bányamentők az aknában 0,03% (300 ppm) CO-tartalmat mértek az aknán kihúzó 5400 m<sup>3</sup>/perc légáramban. A régi frontfejtés kihúzó légvágatát a mentők 28 perc múlva érték el, itt a CO- és CH<sub>4</sub>-tartalom meghaladta gázvizsgáló mérőműszereik felső mérési határát. A CO-tartalom magasabb volt, mint 0,5% (5000 ppm) és a CH<sub>4</sub>-tartalom is 5% felett volt.

✂ Jó szerencsét! ✂

### IRODALOM

*Ihász Sándor* OBF főmérnök, *Petricsek József* KBÁ bányamentő pkh: „Jelentés a tatabányai XII/A aknai sújtólégrobbanásról”

<sup>2</sup> Szerk. megjegyzés: Végrehajthatatlan volt az aktuális biztonsági szabályzat előírása, mely szerint „A bányában mindenki köteles készülékét állandóan magánál vagy munkahelyétől legfeljebb 15 méterre, illetve az erre a célra kijelölt helyen tartani. A munkahely elhagyása esetén mindenki köteles készülékét magával vinni.” Sötétben, füstben, lángban, porfelhőben, pánikban lehetetlen megtalálni.

# Értékes fémek kinyerése a Li-ion akkumulátorok hulladékából

## Extraction of valuable metals from the waste of Li-ion batteries

ILLÉS ISTVÁN BALÁZS

doktorandusz

DR. KÉKESI TAMÁS

egyetemi tanár

Miskolci Egyetem, Anyag- és Vegyészmérnöki Kar, Metallurgiai Intézet

*A Li-ion akkumulátorok (LIB) elterjedése, a várható hulladéktömeg nagysága indokolja a feldolgozási módszerek vizsgálatát és fejlesztését. Ehhez ismerni kell a fontosabb akkumulátortípusok szerkezetét és értékes összetevőit. Attekintve az alapvető piro- és hidrometallurgiai eljárások fő jellemzőit, érdemesnek láttunk laboratóriumi kísérleteket végezni a kloridos rendszerek alapján. A jelenleg preferált és perspektivikus LCO, illetve NMC811 katódanyagok mellett a hagyományos LFP-típusú hulladék akkumulátort sem zártuk ki a hidrometallurgiai kezelésre előkészített black mass mintákból. A sósavas kioldás hatékonynak bizonyult, valamint a kloridos közeg előnyösnek mutatkozott az anioncserés kromatográfiával kialakított fő elválasztási művelet során. Ezt kombinálva oxidatív precipitációs módszerrel is lehetett mind a Co, Ni és a Mn komponenseket is tiszta hidroxid/oxid alakban külön kinyerni. Az elektrolitikus fémkinyerés a kloridos oldatból szintén ígéretes lehetőségnek mutatkozott a laboratóriumi kísérletek alapján.*

*The production and use of the Li-ion batteries is growing rapidly, entailing a future surge of the related scrap mass. It justifies the investigation and development of their processing, enabling the recovery of the valuable metals and avoiding the environmental hazards. The special features (long life, high number of efficient cycling, fast charging, high energy density, stable voltage) of the most developed types guarantee their bright future in such important applications as consumer electronics and electric vehicles. Depending on the actual type, the cathode material usually contains critical – thus highly valuable – metals, like Co, Ni, and Li. The carrier of these materials, the Cu and the Al current collector foils are also of economic interest to be recovered. The best performing batteries are based on the more expensive common transition metals, whose primary supply is limited. Thus recycling is getting a key issue in achieving the ambitious plans of electrification.*

*Hydrometallurgical processing of the black mass, containing the active electrode materials and obtained by physical separation of the shredded and ground scrap, offers the recovery of the valuable metals either in compound or elemental states. The fine black mass powder of mixed vehicle Li-ion batteries may contain 4–22% Co, 10–18% Ni, 0.5–15% Mn, and 3.5–4% Li in the complex Li-transition metals oxide cathode material, beside 1–2% Al and Cu as residues of the metal foils, also a few per cent of Fe and 20–30% graphite from the anode. The latter is inert in the aqueous processing and can be easily separated as a by-product. In order to recycle the valuable transition metals (Ni, Co, and Mn) for producing new cathode materials, it is also possible to adjust the final steps of the hydrometallurgical procedure to obtain just the required composition of the mixed hydroxides or oxides of these metals. Due to less stringent economic and environmental conditions, the recovery of Li from the cathode material is not common yet, although it is also possible by a multi-step hydrometallurgical scheme, in either the carbonate or the hydroxide forms, however it requires more energy input.*

*The hydrometallurgical procedure starts with leaching in usually sulphuric acid of moderate concentrations, requiring the addition of a mild reducing agent to bring the higher oxidation states of the transition metals to the soluble divalent state. According to our laboratory results, however, hydrochloric acid can be an even more efficient lixiviant and the contained chloride ions act as reducing agents. However, it also implies the use of more expensive structural materials. An important further advantage of the chloride solution is the possibility of controlled complex formation, which can convert the targeted metals into anionic species to be sorbed by strongly basic anion-exchange resins. Such a scheme has been developed in our laboratory to produce a pure Co-chloride solution, while Ni and Mn are released from the anion-exchange column during the loading and the first rinsing steps. Cobalt can be precipitated as a pure hydroxide compound from the eluate, while Mn and Ni are separately obtained as oxide and hydroxide products in a subsequent oxidative precipitation treatment. After re-dissolution, pure electrolytes can be produced from these precipitated compounds for depositing metals, as alternative products, by cathodic reduction, also optimised in our laboratory.*

## 1. Bevezetés

A modern elektronikai eszközök és hordozható kisgépek erőforrásként már általánossá vált a japán Sony cég által 1991-ben a kereskedelmi forgalomba bevezetett Li-ion akkumulátor (LIB) [1]. Ez viszonylag kis tömegben jelentős kapacitást és elektromos energiát sűrítve tud áramot szolgáltatni. Azonban a közlekedésben és a stacioner energiátárolásban is egyre nagyobb szerepet kapnak a nagyobb teljesítményű és nagy tömegű akkumulátorok. Az Európai Unió 2006/66/EC direktívája az akkumulátortechnológia fejlesztését stratégiai jelentőségüként emeli ki a tiszta energiafelhasználás tekintetében. A Li-ion akkumulátorok jövőjét több kedvező tulajdonságuk adja, mint például a jó töltésmegtartó képesség, a „gyors újratöltés” lehetősége, nagy töltés- és energiasűrűség, széles hőmérsékleti tartományban biztosított működés és a viszonylag stabil kisütési feszültség. Ilyen tulajdonságokat eltérő mértékben biztosítva, különböző katódanyagokkal jelzett LIB-típusok is kialakultak. A kiváló használati jellemzőkhöz drága nyersanyagok is tartoznak. A gyártás és felhasználás gyorsan növekvő üteme nyomán várható a LIB-hulladéktömeg nagyarányú növekedése, ami a feldolgozási technológiák fejlesztését igényli. Az értékes fémtartalom valamilyen formában történő kinyerésének a környezetvédelem szempontjából is nagy a jelentősége. Az aktív katódanyagban kritikus és nagy értékű átmenetifémek is szerepet kapnak a lítium mellett, míg az aktív anódanyag csak korbont tartalmaz. A Li-ion akkumulátorok működését, valamint az egységek minél egyenletesebb állapotát az elektronikus felügyelőrendszernek kell biztosítania. Továbbá a LIB-hulladék sajátossága a kibontásnál fellépő heves hőfejlődéssel és gázképződéssel is járó reakciók lehetősége, ami védőburkolatot is megkövetel. Az összetett modulokból, vagy a még nagyobb telepekből álló hulladékok csak szigorú feltételek betartásával kezelhetők. A feldolgozás során már az első mechanikai lépések után elkülöníthetők a burkoló fémes és polimer anyagok. Ezek értéke nem

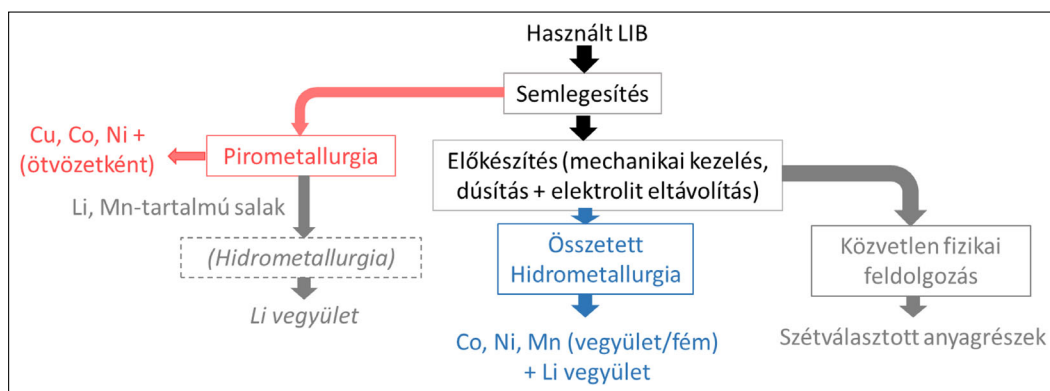
jelentően magasabb gazdasági tényezőt, azonban környezetvédelmi okokból is kezelendők.

Az aktív katódanyag értékes alkotóit a bontást és aprítást is jelentő mechanikai feltárással kell a metallurgiai műveletek reagensei számára hozzáférhetővé tenni. A LiB-cellák felnyitásával járó hő- és gázfejlesztő reakciókból adódó veszélyeket nedves, illetve száraz közegű ártalmatlanító technikákkal lehet elkerülni [2]. A nedves közeg sóoldatokat jelent, míg a száraz módszer védőgázokkal hígított nyugvó, vagy áramoltatott atmoszférát, illetve vákuumot alkalmazhat. A bontás után jelentős nehézséget jelent a szerves alapú elektrolit eltávolítása akár emelt hőmérsékletű illósítók, akár hideg kioldó módszerekkel. A LIB-hulladék feldolgozására három különböző megközelítés is lehetséges, amelyeket az 1. ábra mutat vázlatosan:

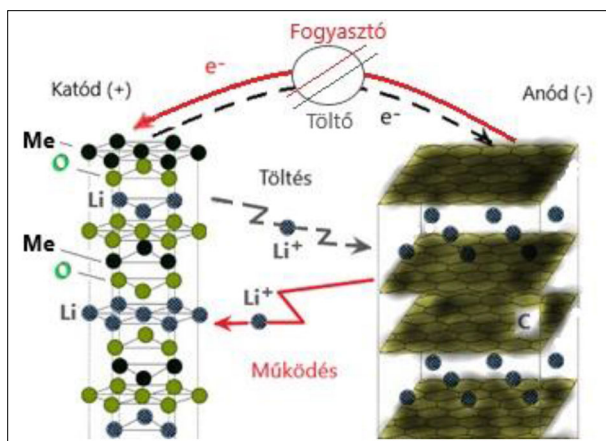
A meglévő primer színesfémkohászati üzemek képesek fogadni LIB-hulladékot is, azonban az értékes alkotók jelentős része (pl. a Li és a Mn) elsalakul, valamint ez a módszer mérgező gázok emissziójával és nagy energiafogyasztással jár. Így a többlépcsős hidrometallurgiai kinyerést alkalmazó középső vonal fejlesztésén dolgoznak, ami az értékes fémeket tiszta állapotban, elemi vagy vegyület formában képes előállítani. A harmadik irányzat csupán a LIB szerkezeti alkotóinak az újrahasznosítását célozza. A hulladékfeldolgozás gazdaságosságához nemcsak a fémtartalom értéke, hanem a környezetvédelmi ösztönzési rendszer is hozzájárulhat. A hulladékfeldolgozási technológiák kialakításánál alapvető a LIB értékes alkotóinak az ismerete.

## 2. A lítium-ion akkumulátorok működése és fő alkotói

Már az első kereskedelmi Li-ion akkumulátorokban [1] a kiemelkedő jelentőségűvé vált  $\text{LiCoO}_2$ -összetételű (LCO) katódanyag szerepelt. Később azonban a kritikus elemként számon tartott és drága kobaltot más átmeneti fémekkel is igyekeztek részben helyettesíteni. Egy külön esetet jelent a  $\text{LiFePO}_4$ -típusú – kisebb energiájú és feszültségű – katódanyag, ami a

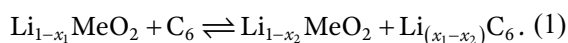


1. ábra. A használt Li-ion akkumulátorok feldolgozási lehetőségei és termékei



2. ábra. Egy modern (LiMeO<sub>2</sub>) katódanyaggal működő LIB-ciklusai

tartóssága mellett az olcsósága miatt kedvelt, főleg a kínai gyártóknál. Bármelyik típus esetében is, a réteges szerkezetű grafit anódon a feltöltéssel kialakított Li<sub>x</sub>C<sub>6</sub> interkalált szerkezet a kisütéskor  $x$  elektronnak a külső áramkörön keresztül hasznosítható leadásával  $x$  Li<sup>+</sup>-iont bocsát az elektrolitba. A feltöltve magasabb oxidált állapotú átmenetifémet (Me) tartalmazó – réteges szerkezetű – katódanyag pedig kisütéskor  $x$  elektront felvéve Li<sup>+</sup>-ionokat épít magába interkalálódva az elektrolitból, amivel újra alapállapotba jut. Így az akkumulátor ciklusait az alábbi reverzibilis bruttó folyamat jellemezi a standard (LiMeO<sub>2</sub>) katódanyagok esetében:



Ezt szemlélteti vázlatosan a 2. ábra.

Az elektroliton keresztül csak az egyik vagy a másik elektród interkalációs kötéseiből szabadabbá váló lítiumionok mozognak, míg az elektronok a külső áramvezetéken követik ezt a mozgást. A két elektród fizikai érintkezését, vagyis a hirtelen hőfejlődés és kisebb robbanás veszélyével is járó rövidzárlatot egy mikropórusos polimer membrán gátolja meg, amin keresztül az elektrolitban oldott Li<sup>+</sup>-ionok szabadon áramolhatnak. A katód komplex oxid anyagában az értékes átmenetifém általában Co, Ni, vagy Mn, ami az akkumulátor állapotától függő arányban oszlik meg a különböző oxidációs számokkal jellemezhető állapotai között. Például a tiszta LiCoO<sub>2</sub> alapállapotú anyagban a +3 oxidációs számú kobalt arányos része (mint általában az átmenetifém alkotó) a töltéskor +4 oxidációs számú peroxid vegyületté alakul, kisütéskor ez a folyamat megfordul. A folyamatokban kémiailag átalakuló finomszemcsés rétegeket szerves kötőanyag rögzíti a fémes áramkollektor fóliákhoz. A zárt és belül is ép cella nem jelent veszélyt, de a tűzveszélyes és illékony szerves elektrolit, valamint az abban oldott – fluortartalmú – lítiumsók veszélyes anyagnak számítanak [3].

A LIB-hulladék értékét a katódanyag határozza meg. A jellemző felhasználások fő szempontjai szerint, az alábbi összetételű katódok terjedtek el hagyományosan:

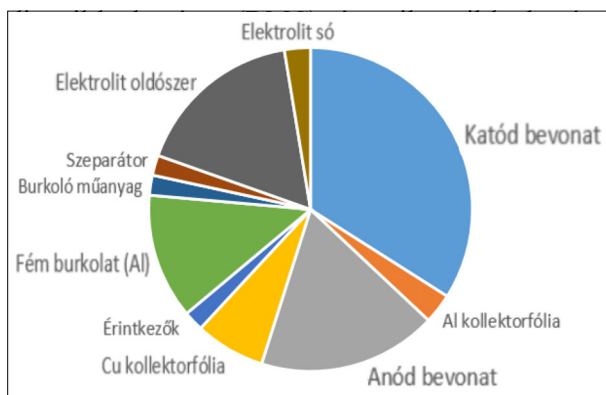
- LiCoO<sub>2</sub> (LCO),
- LiFePO<sub>4</sub> (LFP)

illetve, újabban egyre inkább:

- Li(Ni<sub>0,8</sub>Mn<sub>0,1</sub>Co<sub>0,1</sub>)O<sub>2</sub> (NMC811) és a
- Li(Ni<sub>0,8</sub>Co<sub>0,15</sub>Al<sub>0,05</sub>)O<sub>2</sub> (NCA).

Utóbbi két fejlettebb típusnak ~15%-kal nagyobb, az LFP-nek pedig ~15%-kal kisebb a fajlagos kapacitása, mint a standard LCO-nak. Az NMC811 jelenti az autóipar számára a legjobb perspektívát, hiszen olcsóbb katódösszetétel és biztonságosabb működés mellett kínál jó teljesítményt. Az NCA-típus kevésbé biztonságos, az élettartama is korlátozottabb, de fejlesztés alatt áll. A feldolgozás szempontjából az NMC-típussal együtt kezelhető.

Az aktív katódanyag 30–40%-át teszi ki általában a különböző típusú akkumulátorok burkolaton belüli tömegének. A jelenleg legkedvezőbbnek tartott NMC811-típusú aktív katódanyag átmenetifém (Ni+Co+Mn) összetevői közel 60%-át adják a tömegének és értékének is, míg a Li azonos kémiai mennyiséget és kb. 10%-os értékhányadot képvisel. Ezért a LIB-hulladék feldolgozását motiváló cél jelenleg csak az aktív katódanyag értékes átmenetifém tartalmának a valamilyen formában történő kinyerése. Ugyanakkor a globális Li-felhasználás háromnegyed részét képviseli a LIB-gyártás. A földkéreg még bőséges Li-készletei azonban erősen fogynak, így a Li kinyerése (hidroxid, vagy karbonát vegyület formában) szintén cél lesz a LiB-hulladékfeldolgozás során. A katódanyag tartalmaz még vezető adalékként kormot és az agresszív körülményeknek is ellenálló szerves (polivinilidén difluorid, azaz PVDF) kötőanyagot is, ami a finomszemcsés keveréket – 0,1 mm vastag – rétegben egy Al áramkollektor-fóliára rögzíti. Ezek a segédanyagok előbb fizikai, majd a maradványuk kémiai elválasztó lépésekkel elkülöníthetők. Ugyanilyen szerepet tölt be az anódanyagot hordozó Cu-fólia. Ezek a század milliméter vastagságú fémfóliák is hordoznak értéket. Az anódanyag a grafit mellett kisebb mennyiségben tartalmaz még adalékokat, pl. sztirol-butadién gumit, Na-karboximetil-cellulózt is. Az elektródok közvetlen érintkezését, a rövidzárlat kialakulását szeparátor fólia gátolja meg. Ez egy poli-etilénből, vagy polipropilénből készített mikropórusos anyag. Mivel az elektródok közötti nagy potenciálkülönbség a vizes rendszert kizárja, az ionvezető elektrolit alapját – nagy dielektromos állandójú és a Li-sókat is oldó etilén – vagy propilén-karbonátot (EC, illetve PC), amihez a viszkozitás csökkentésére

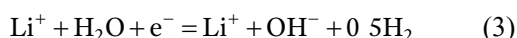
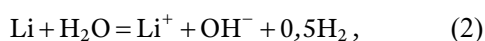


3. ábra. Bruttó anyagmérleg-diagram egy elektromos járműben használt modern alumíniumházas NMC (Samsung SDI, 94 Ah/3,7 V, 2 kg) típusú cella alkotóira

### 3. Az értékes fémtartalom kinyerése

Kifejezetten tűzveszélyes és mérgező anyagként kezelendő a szerves elektrolit. Ennek az eltávolítása a felnyitott akkumulátorok belsejéből alapvető feltétele a fémtartalom ezt követő kinyerésének. A nyersanyag fémkinyerést zavaró komponenseinek az eltávolítására alkalmazható a pirolízis. A kb. 600 °C-ra hevítéssel a cellák deaktiválódnak, a szerves alkotók (elektrolit, szeparátor, kötőanyag) roncsolódnak, illetve elégnak, azonban a fluoridos sóból és a kötőanyagból HF-gáz keletkezik. A gáztisztításból mérgező por származik, ami nehezen helyezhető el. Ezt követően a mechanikai lépésekkel az Al és a Cu fémes alkotók elválaszthatók és a hidrometallurgiai feldolgozásra alkalmas finomszemcsés black mass állítható elő.

Alternatívjaként a még töltést is hordozó LIB-hulladék víz alatt shredderezhető. Így elkerülhető a termikus eljárásoknál hátrányos CO<sub>2</sub>-emisszió, de a képződő szennyvíz kezelése jelentős teher. Az ilyen kezelés az esetleges túltöltéssel képződött fémes Li és a még töltéssel rendelkező anódban interkalált Li<sup>+</sup>-ionok miatt exoterm reakciókkal is jár:



A fluoridtartalmú vezetősóból pedig HF keletkezik:



Ez Ca-hidroxid bekeverésével semlegesíthető, ami CaF<sub>2</sub> csapadék keletkezésével jár. Az így kapott black mass azonban még részben aktív, valamint a CaF<sub>2</sub>-szennyezés zavarja a hidrometallurgiai feldolgozást. Továbbá a black mass szárítása gáztisztítást is igényel.

A német Duesenfeld-eljárás [5] viszont a LIB-hulladékot inert atmoszférában shredderzi, miközben az anyag biztonságos módon passzívulódik. Vákuumos, vagy védőgázos szárítással a szerves elektrolit tisztán kinyerhető kondenzáltatva, és elkerülhető a káros emisszió. Az aprított száraz anyag osztályozásával az Al- és Cu-kollektor, illetve a szeparátor fóliadarabok, valamint a finomszemcsés black mass mechanikai osztályozással elkülöníthető. Utóbbiból hidrometallurgiai módszerekkel szelektíven kinyerhetők az értékes fémek.

A szerves elektrolit kioldására – noha még a nagyüzemi megoldás nem ismert – alkalmazható folyékony, illetve szuperkritikus CO<sub>2</sub>-oldószer is nagy nyomáson. A LiPF<sub>6</sub> vezető só alkotó is oldható a folyékony CO<sub>2</sub>-közeggel, de ennek érdekében egyéb oldószer (dietyl-karbonát és propilén-karbonát) adalékot is kell adni [6]. Az értékes fémeket tartalmazó aktív katódanyagot – valamint az anódanyagot – a kollektorfóliákról a PVDF kötőanyag szerves (N-metil-pirrolidon – NMP) vegyszeres oldása, illetve termikus roncsolása szabadítja fel.

#### 3.1. Anyagelőkészítés az értékes fémek kinyerésére

A metallurgiai kezelés előtt fontos a szerves alkotóktól megszabadított és őrölt anyag szemcseméret szerinti osztályozása. Így finom porként megjelenik a black mass, ami feldúsítva tartalmazza a katódeértékes LiMeO<sub>2</sub> és az anód grafitbevonó anyagait. Ez képezi az értékes alkotók kémiai metallurgiai kinyerésének a nyersanyagát. A finomszemcsés black mass frakcióba is bekerülő fémes (Cu, Al és Fe) szennyeződések a lehető legkisebb szintre igyekeznek a fizikai előkészítéssel leszorítani, egyben az így kinyert fémes Cu és Al értékesíthető melléktermék. A black mass fő érték-hordozója a LiMeO<sub>2</sub>-típusú aktív katódanyag átmeneti fémtartalma (Me). Illetve külön eset a csupán a lítium alkotó tekintetében értéket hordozó, de a kevert anyagban szintén előforduló LiFePO<sub>4</sub>-típusú LiB katódanyag.

A LIB-hulladék feldolgozására kézenfekvő lehetőséget kínál a létező nikkell-kobalt-kohászati technológia. A belga Umicore cég – az akkumulátorok alapvető szétszerelése után – a pirometallurgiai utat alkalmazza. A közvetlen pirometallurgiai feldolgozás a még részlegesen aktív elektródanyagot is roncsolja, valamint a szerves anyagok egyszerre elégnak és a füstgázba kerülnek a fluortartalmú vegyületekkel együtt. Az aknákemencét alkalmazó karbotermikusan redukáló munkamód esetén Co-Ni-Cu ötvözettermék nyerhető, míg a Fe, Li és Mn alkotók elsalakulnak. Más megoldás szerint, a LIB-hulladékot a primer Cu-Ni kohászatból származó nyers rezes nikkell kéneskövel együtt adagolják a konverterbe, ahol egy Cu-Ni ötvözetet állítanak elő, míg a Co nagy része, valamint

1. táblázat. A black mass jellemző fémtartalma különböző esetekben [7–11]

LIB-típus	Mennyiség, %						
	Al	Co	Cu	Li	Ni	Mn	Fe
Autóipari vegyes	1,14–1,18	4,15–22,13	0,92–0,95	3,67–3,95	9,92–17,9	0,21–15,2	0,1–0,31
LCO, NMC mix	0,58–1,06	24,43–35,8	0,05–2,05	3,42–6,5	0,68–10,06	0,72–11,6	0,06–1,41
NMC	4,64	8,53	11,74	3,05	10,8	6,8	0,5

a Li, Mn és az Al teljes egésze elsalakul. A Co a salakból pirometallurgiai úton erősen redukáló atmoszférában színtíthető, míg a Li a salakban marad, ahonnan általában karbonát alakban hidrometallurgiai úton nyerhető ki. Ez viszont nem gazdaságos. A pirometallurgiai módszer csak ötvözet formában képes az értékes átmenetifémeket kinyerni, nagy energiaigény, a nagy mennyiségű gáz kezelése és a rossz kihozatali hatások mellett. Így ma már ez legfeljebb előkészítő eljárást jelenthet egy ezt követő szelektív hidrometallurgiai kinyeréshez.

### 3.2. Az értékes fémek kinyerése hidrometallurgiai eljárással

A finomszemcsés black mass anyagból az értékes átmenetifémeket, valamint a lítiumot hidrometallurgiai módszerekkel lehet nagy tisztaságú elemi, illetve vegyület alakban kinyerni. A különböző típusú hulladék

akkumulátorok kísérleti feldolgozása során a black mass frakcióban tapasztalt jellemző fémtartalmakra az 1. táblázat foglal össze néhány példát.

Az Al és a Cu a kollektorfoliák nem tökéletes fizikai elválasztásának a maradékként van jelen, az értékes fémek pedig a katódanyag komplex oxid vegyületében vannak rejtve. Inert anyagként van még jelen a black mass tömegének több mint egy harmadát kitevő grafit. Az ilyen összetett nyersanyagból tiszta termékeket hidrometallurgiai módszerekkel lehet előállítani. A kioldással kapható nyers oldatot mindenképpen szükséges szelektív (precipitációs, oldószeres extrakciós, illetve ioncsérés) technikával tisztítani, vagyis az oldott fémeket külön oldatrészekbe, illetve elválasztott fázisokba kell vinni. Ezt követően, a tiszta oldatrészekből értékes fémvegyületek nyerhetők hidrolitikus, illetve más csapadékképző reakciókkal, illetve kristályosítással. Lehetőség van fémes termék kinyerésére is elektrolitikus redukcióval. Ezek az alapvető lépések

2. táblázat. Ismert nagyipari LIB-feldolgozó technológiák jellemzői

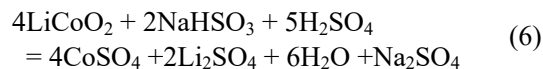
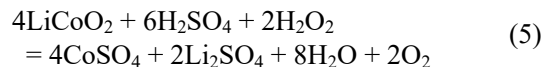
Üzem	Betétanyag	A technológia vázlatja
Umicore	NiMH, LIB	Szétzerelés, majd mérsékelten redukáló olvasztás. A szerves anyagok a füstgázba kerülnek. Termék: Co-Ni-Cu ötvözet melyet hidrometallurgiai úton tovább kezelnek. (Fe, Li, Mn, Al elsalakul).
Retriev (Toxco)	LIB	Szétzerelés majd folyékony nitrogénben hűtve shredderezés. A fém Li- és a vízoldható Li-vegyületek kioldása vízzel. A black mass hidrometallurgiai feldolgozása.
Recupyl	LIB	Kékes nyírógépben inert atmoszférában (Ar, CO <sub>2</sub> ) aprítás, shredderezés. A fém Li- és kevésbé kötött Li-vegyületek kioldása vízzel. A black mass hidrometallurgiai feldolgozása.
Duesenfeld (LithoRec)	LIB	Shredderezés inert atmoszférában, majd az elektrolit eltávolítása, kondenzáltatása és visszanyerése. Őrlés és mágneses szeparálás. Hevítés 400–600 °C-ra az aktív anyag elválasztására a Cu, ill. Al alaptól. Utána szelektív hidrometallurgia.
Inmetco	NiCd, NiMH, LIB	A nemesebb fémek redukciója, a reaktívak elsalakítása.
Sony-Sumitomo	LIB	Nagy hőmérsékletű (1000 °C) kiégetés, így a szerves alkotók (vele a Li egy része) eltávozik, majd a Co hidrometallurgiai kinyerése.
Battery Resources (BR)	LIB mix	Az elektroilit és a LiPF <sub>6</sub> , majd a PVDF szerves oldása, a black mass kén-sav-hidrogén-peroxidos oldása, grafitregenerálás, oldattisztító hidrolízis, majd átmenetifém-só adagolás és kollektív hidrolízis, végül Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -kristályosítás, ammónia-visszajáratás.

minden hidrometallurgiai eljárásban szerepelnek. Az ipari fejlesztések elsősorban Kínában, az USA-ban és Európában folynak. A LIB-feldolgozásra kialakított működő technológiák jellemzőit a 2. táblázat foglalja össze tömören.

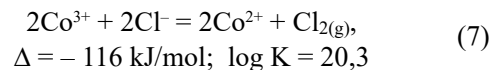
A LIB-hulladék feldolgozására kifejlesztett új technológiák a fizikai előkészítéssel kapott finomszemcsés black mass hidrometallurgiai feldolgozásával hasznosítják az aktív katódanyag értékes fémtartalmát.

### 3.2.1. Fémkioldás

Az alapvető cél általában egy hatékony oldatba vitel, ami azonban optimális esetben biztosítja az értékes és a kísérő alkotók lehető legnagyobb fokú szelektivitását is. A hidrometallurgiai LIB feldolgozó eljárások eddigi fejlesztése az LCO- és az NMC-, illetve NCA-típusú akkumulátorok értékes átmenetifém alkotóinak a kinyerésére fókuszált. A kioldására elsősorban a nagy tömegben hozzáférhető ásványi savaknak az alkalmazása jöhet szóba, noha végeznek kísérleteket ammóniás ammónium só oldatokkal, lúgos komplexáló közeget alkalmazva is. Utóbbi módon [12] a Ni-Co és Li teljes mértékben kioldható, míg a Mn oldódása visszaszorítható. A kénsav határozott előnye, hogy olcsó és egyszerű saválló anyagokból készült, illetve bélelt tartályokban könnyen használható, de a kioldó hatékonysága mérsékelt. Azonban kis mennyiségű hidrogén-peroxid hozzáadásával (pl. 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a kevésbé reakcióképes fémek, illetve vegyületek oldása is jelentősen fokozható. A meglehetősen költséges hidrogén-peroxid helyettesíthető – gyakorlatilag azonos hatékonyság mellett – nátrium-biszulfittal is. A black mass anyagból történő kénsavas kioldásánál az adalék feladata a nehezen oldható magasabb oxidációs fokozat megfelelő mértékű redukciója [13].



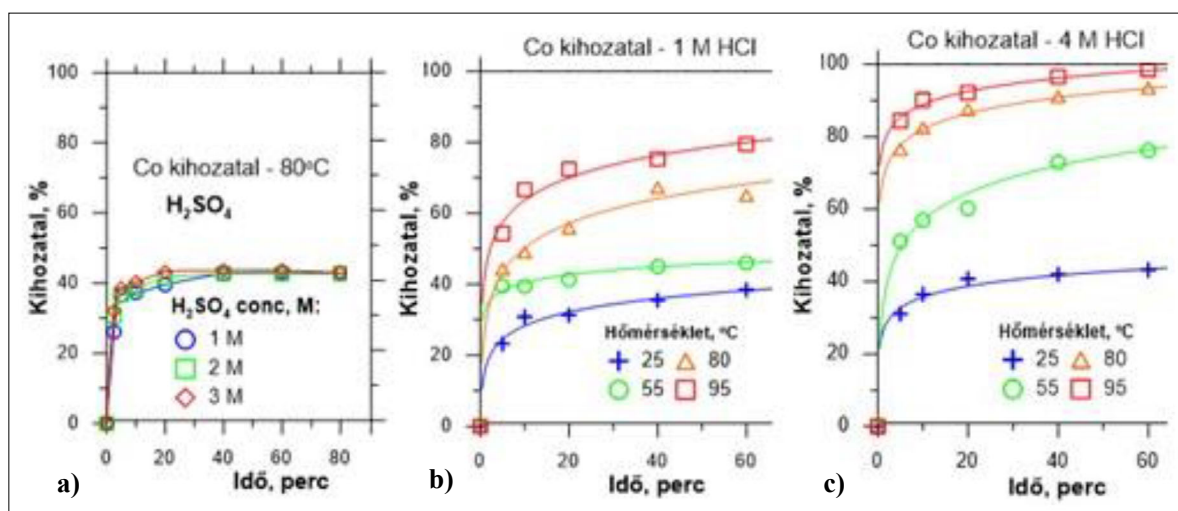
Ugyanakkor, a sósav kiváló oldó képességgel rendelkezik, sőt, a Cl<sup>-</sup> ionok a redukáló hatást is szolgáltatják, azonban drágább – általában műgyantaalapú – saválló anyagokból készült berendezésekre van szükség [14]. A HCl reagens esetében a Cl<sup>-</sup> ionok képesek redukálni a Co<sup>3+</sup>- (illetve a Ni<sup>3+</sup>- és Mn<sup>4+</sup>-) ionokat:



A reakció nagy egyensúlyi állandója jó hatékonyságot sugall, noha klórgáz keletkezését is mutatja. Ennek az ártalmatlanítása NaOH-oldatba történő buborékolatással egyszerűen megoldható. A mechanizmusok összehasonlítására alkalmasak a 4. ábrán bemutatott – a Miskolci Egyetem Metallurgiai Intézeténél végzett kísérletekkel kapott – kinetikai görbék, amelyek a hőmérséklet jelentős hatását is mutatják.

Egy gazdaságosságot célzó kombinációval, a kénsavas oldatok felhasználását NaCl-adalékolással is vizsgáltuk. A H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl-oldatok hatékonysága erősen elmaradt a tisztán sósavas oldatokétól. Ezt magyarázzák a NaCl-oldatoknak a tiszta sósavas oldatokénál lényegesen kisebb közepes aktivitási koefficiensei. A két alapvető sav és egyéb reagens árait – a nyilvánosan elérhető források alapján – a 3. táblázat foglalja össze.

A 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-oldószeret és 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-adalékot tartalmazó oldószer adott térfogatának az ára kb. duplája az adalékot nem igénylő 2 M HCl-oldószerének, noha ennek kb. a fele is lehet az 1% NaHSO<sub>3</sub>-adalékot tartalmazó kénsavas oldószer ára.



4. ábra. Az LCO-katódanyag kioldási vizsgálataival kapott kinetikai görbék a) – adalékmentes kénsavval (80 °C) és b), c) – sósavval az ábrákon jelölt körülmények mellett

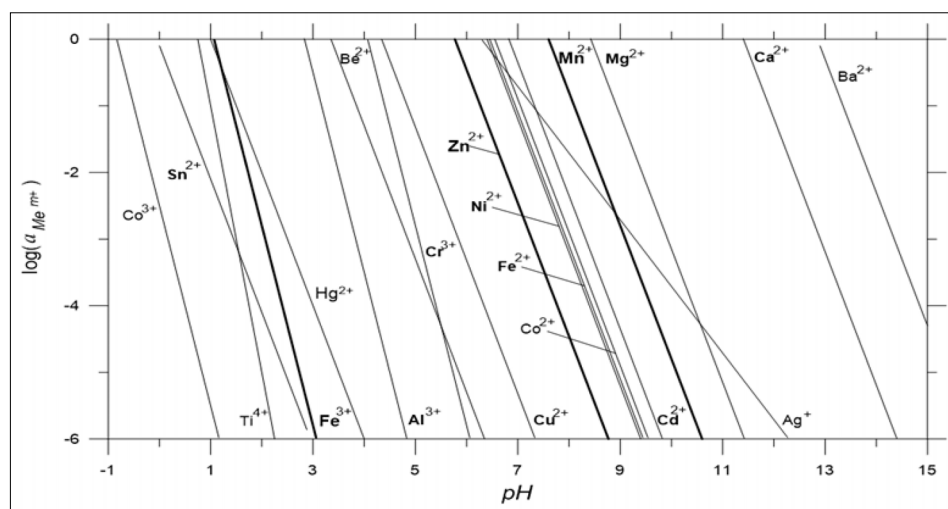
3. táblázat. Alapvető vegyszerek közelítő árai (nagy tételben) [15–18]

Vegyszer	Szerep	Ár, EUR/t
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (98%)	Kioldó reagens	50
HCl (37%)		130
NH <sub>4</sub> OH (25%)		390
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%)	Redox reagens	620
NaHSO <sub>3</sub>		250

### 3.2.2. Oldatkezelés

A kioldás – és szűrés – után kapott oldat fizikai értelemben lehet tiszta, vagyis már a maradvány lebegő szilárd szemcséit nem tartalmazza diszperz formában, azonban a nyersanyag összetételétől és a kioldás szelektivitásának a mértékétől függően jelentős koncentrációban tartalmazhat különböző oldott fémeket. A kinyerhető termék tisztasága érdekében összetett oldattisztító, illetve elválasztó lépésekre van szükség. A leggyakrabban alkalmazott savas kioldások után szabályozott semlegesítéssel (pH-emeléssel) először az oldott vas és az alumínium – nagy részben – leválasztható hidroxid csapadék formájában. Ennek érdekében az oldott vas magasabb, Fe(III) oxidációs állapotát is biztosítani kell megfelelő oxidáló körülményekkel. Nehézséget jelent azonban a finomszemcsés, részben kolloid jellegű, csapadék szűrése. Sőt, a nagyobb mennyiségű vascsapadék képződésekor lokálisan megemelkedő pH az értékes átmeneti fémek részleges hidrolízisét is előidézheti.

A hidrolitikus elválasztási lehetőségek alapja az egyensúlyi fémion aktivitásoknak ( $a_{Me^{m+}}$ ) koncentrációknak az oldat pH-értéke szerinti változása. A számított oldhatósági értékeket adja meg az 5. ábra.



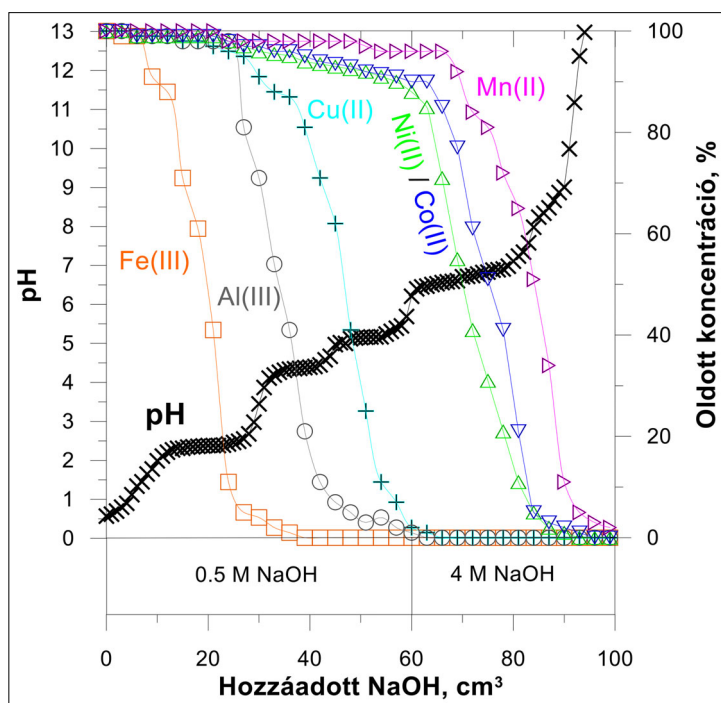
5. ábra. Az oldott fémionok stabilitásának pH-függése

Az egyensúlyi állandók alapján szerkesztett 5. ábra szemlélteti, hogy oxidált állapotú vas, valamint az alumínium az értékes átmenetifémeket oldatban tartva előzetesen kicsapható a pH ellenőrzött emelésével. Az Al jelenléte valamelyest kedvező is, mivel a vasas csapadék koagulációját az Al(OH)<sub>3</sub> keletkezése elősegíti. A Co<sup>3+</sup>- és a Ni<sup>3+</sup>-ionok képződése a közönséges oxidáló hatások mellett – az erősen pozitív redox potenciálok miatt – nem léphet fel. Ezt követően azonban a Ni és Co egyszerre, és a Mn-től alig elkülönülve lenne hidrolízissel leválasztható az oldatból. A LIB-feldolgozás esetében a neutralizálószer típusát gondosan kell kiválasztani, ugyanis a katódanyagban jelen lévő idegen ionok (Ca, Na) csökkentik az akkumulátor teljesítményét. Az oldott fémek elválasztását célzó precipitációs lehetőségeket a kísérletekkel kapott gyakorlati eredmények szemléltetik a 6. ábrán.

Látható, hogy a Fe-Cu-Al-tartalom teljes eltávolítása egyben magával vonja jelentős Co-, Ni- és Mn-tartalom részleges kicsapódását is. A keverési sebesség, hőmérséklet és a semlegesítő szer bevitelének módja és sebességének optimalizálásával javítható a szelektivitás. A savas közegből így akár néhány százalékos veszteséggel is megoldható az elválasztás, de a Ni és a Co együtt kerül csapadékba.

A Ni és Co elválasztására az iparban legelterjedtebben a szelektív szerves reagenst alkalmazó oldószeres extrakciós (SX) technikát alkalmazzák. Jellemző a specifikusan kifejlesztett Cyanex 301 és 302 reagenst használata. A Ni-Co elválasztás önmagában is több egymás utáni lépésből áll, melyekben ellenáramban érintkezik a szerves extraháló fázis és a fémtartalmú vizes oldat. A megfelelő kinetikai feltételek biztosítására az aktív szerves reagenst egy olcsó szerves anyagban (pl. petróleumban) oldva hígítják, és egyéb adalékokkal módosítják (emulzió diszpergálás). Az extraháló reagens alapvetően drá-



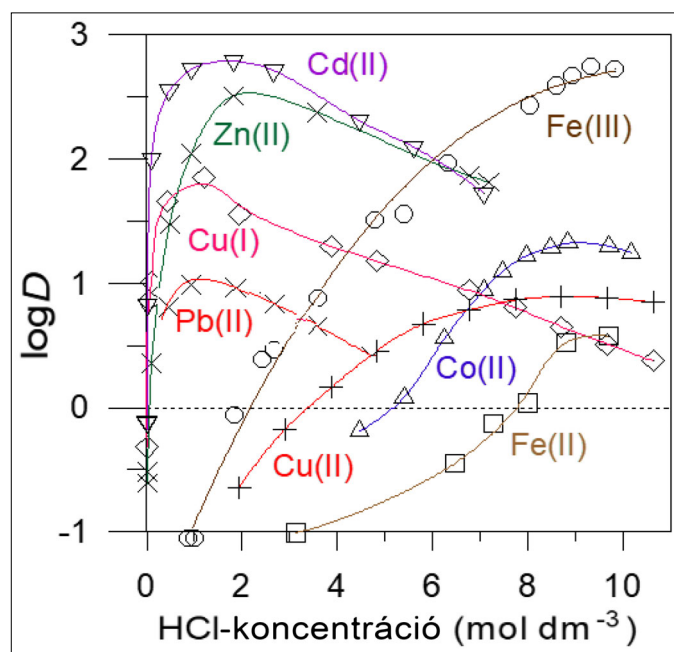


6. ábra. Savas LIB-oldatok fokozatos semlegesítése során tapasztalt precipitáció

ga, noha a reextrahálásnál regenerálódik, de egy része veszteségbe megy és a degradációja is felléphet. Érzékeny az oxidációra, így a Fe(III)-ionok eltávolításáról is előzőleg gondoskodni kell. Jelentős nehézséget és többletköltségeket okoz a szerves extrahálószer illékonyasága, tűzveszélyessége. Az SX műveletek pontos pH-beállítást igényelnek (általában a 3–7 tartományban), ami egyrészt nem könnyű, másrészt nátrium- vagy ammónium-szulfátos hulladékoldat keletkezésével jár. A bepárlás általában gazdaságtalan,

főleg nátriumos-szulfát effluens esetében, hiszen ezt a sót már alig használják az iparban.

Tekintettel az oldószeres extrakció technikai nehézségeire és gazdasági hátrányaira, a Miskolci Egyetem Metallurgiai Intézetében a szilárd fázisú ioncserés módszerben kerestük a LIB-hulladék oldataira alkalmazható finom elválasztási eljárások lehetőségeit. Az ioncserélő gyanták szilárd anyagok, általában <1 mm átmérőjű gyöngyök formájában kerülnek értékesítésre. Nem mérgezők, nem illékonyak és nem tűzveszélyesek. Az ioncserélő gyanták mátrixa divinil-benzol



7. ábra. A LIB-hulladékban szereplő átmenetifémek anioncserés megoszlási függvényei

keresztkötött polisztirol, amire fajtától függő (savas, bázisos, illetve speciális kelátos) típusú funkciós molekulacsoportok kötődnek. Az elválasztásokban leghatékonyabban és legáltalánosabban használható erősen bázikus gyanta esetében ez a kvaternér ammónium csoport. Az erős bázisú I. típusú anioncserélő gyanta kémiai stabilitása és ioncserélő kapacitása viszonylag nagy, széles pH-tartományban használható és jól regenerálható. A fémek elválasztását nagymértékben segíti a változatos stabilitású komplex ionok képződési lehetősége:



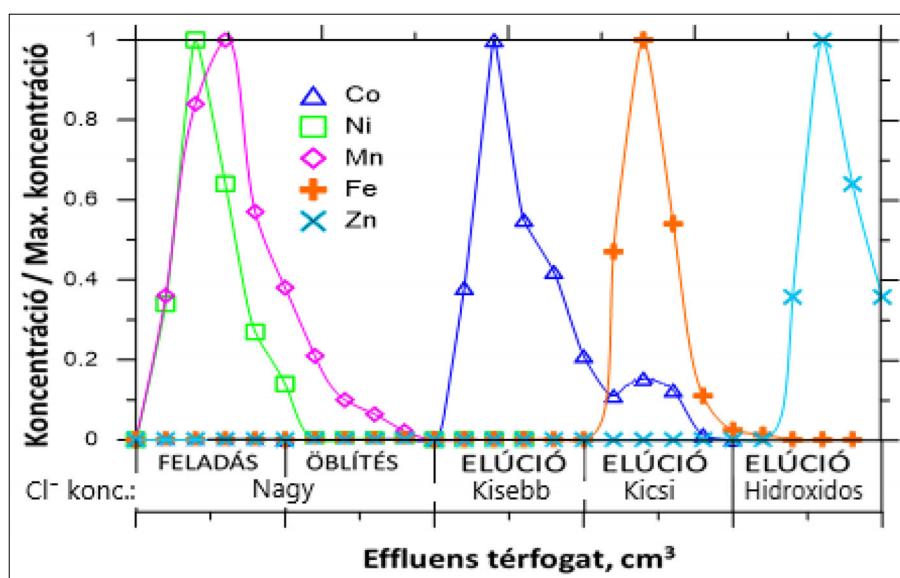
ahol  $z$  a fém- (Me-) ion töltésszáma és  $x$  a komplex koordinációs száma. A kioldás szempontjából ez előnyös, hiszen az oldódás során elsődlegesen keletkező aquoion aktivitása jelentősen lecsökken, így a reakció termodinamikai és kinetikai szempontból is előnyösebben képes lejátszódni. A fém-kloro-komplex ionok a kloridion koncentráció függvényében negatív töltést is nyerhetnek, így alkalmassá válnak az anioncserélő gyanta fázisban történő megkötésre, illetve a kationcserélő gyanta fázisból történő gyors elúcióra. A kloro-komplexalódás az átmenetifémek esetében változatos mértékű. A különböző töltésű komplex ionok jellemző stabilitási állandói [19] és az ezeknek is megfelelő anioncserés megoszlási függvények [20] már jól ismertek, de az értékeket az újabb kutatások tovább is korrigálták [21]. Az anioncserés megoszlási hányadosok a komplexképző reagens koncentrációja szerint minden fém esetében eltérő módon változnak. Erre mutat példát a 7. ábra.

Ugyanakkor a Ni esetében nincs számottevő anioncserés kötődés. A kloridos közegben tapasztalható anioncserés megoszlások előnyösen kihasználhatók

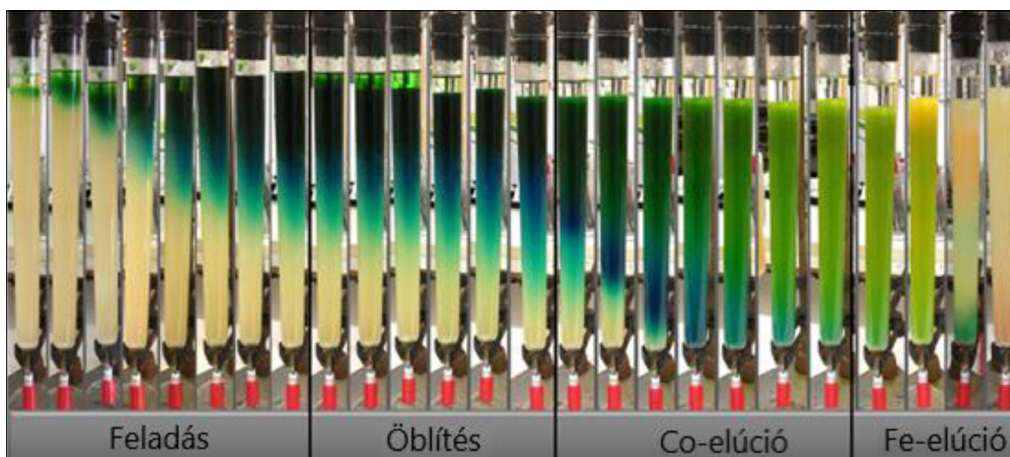
akár kémiai tulajdonságaikban hasonló elemek elválasztására és tiszta oldatok előállítására [22].

Erősen bázikus anioncserélő gyantával töltött oszloppal végeztünk kromatográfias elválasztásokat erősen vegyes (LCO, NMC811 és LFP) Li-ion akkumulátorok kézi bontásából származó nyersanyaggal. Az aprítás, szitálás, osztályozás és hevítés után kapott black mass keverék sósavas kioldása után az oldatot beállított Cl<sup>-</sup>-ion-koncentráció mellett adtuk fel az oszlopra. A kobalt megkötését a feladott oldatból biztosító, valamint a további lépésekben a megfelelő komponensek tervezett elúcióit eredményező influens oldatok Cl<sup>-</sup>-ion-koncentrációit az anioncserés egyensúlyi megoszlások 7. ábrán bemutatott kísérleti függvényei alapján állítottuk be. Végül hidroxidos közeggel távolítottuk el a maradék fémionokat a gyantából. A laboratóriumi szinten kifejlesztett anioncseres-kromatográfias módszer fő lépéseit a 8. ábra diagramja vázolja, illetve a 9. ábra képsorozata szemlélteti.

A fényképek és a megfelelő elúciós görbék összhangban vannak. A feladásnál és öblítésnél – az anionos komplexeket gyakorlatilag nem képező – Ni és a Mn könnyen eltávozik az effluens oldattal. A sötétzöld sáv a 9. ábrán a vas és kobalt együttes megkötődését jelzi, míg alatta a tisztán kék sáv mutatja a Co elhelyezkedését a gyantaágyban. Mivel a beállított paraméterek mellett a Fe erősebben képes kötődni és anionos komplexeket képezni, így lejjebb tudja szorítani a viszonylag gyengébben kötődő kobaltot. Viszonylagos hiányosság csak a Co-elúció tekintetében létezik, hiszen a Fe(III) visszatartása érdekében nem lehet a kloridkoncentrációt tetszőlegesen változtatni. A módszer tovább is finomítottuk a megfelelő lépéseknél NaCl-, illetve HCl-adagolással beállított kloridkoncentrációt tovább változtatva, illetve a fő elú-

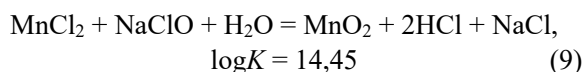


8. ábra. NMC–LCO–LFP black mass kloridos oldataiból a Co(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II) és a Fe(III) elválasztása anioncsere-kromatográfiával egyszerű kloridos közegben



9. ábra. NMC–LCO–LFP black mass kloridos oldatainak anioncsere-kromatográfás tisztítása egyszerű kloridos közegben

ciónál a komplex formát is megváltoztatva. Ezáltal a tiszta kobaltkihozatal tovább is javítható volt. Az első effluátumba került Ni mellől a mangán oxidatív precipitációval eltávolítható:

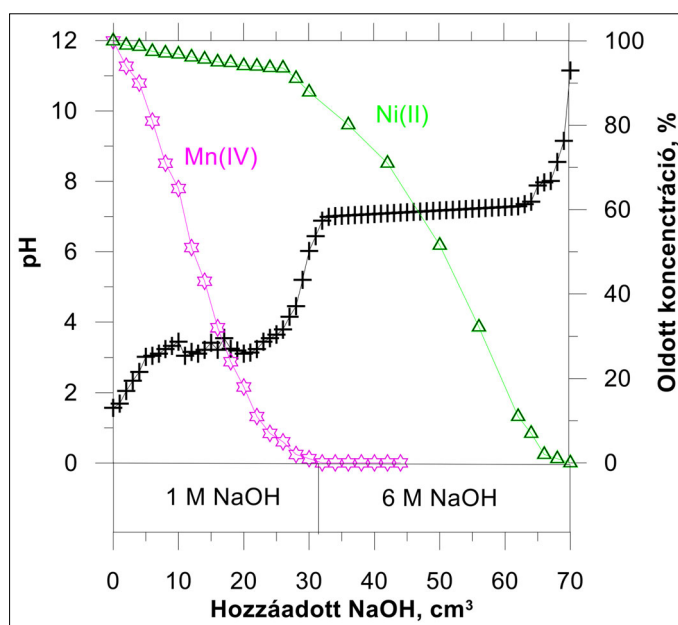


Ez esetleg jelentős savtartalom semlegesítését igényli, ami csak olcsó semlegesítőszerrel (pl. mésztejjel) és az ezzel járó végoldat-hasznosítással (pl.  $\text{CaCl}_2$ -oldat közüti jégmentesítésre) lehet gazdaságosan megoldható. Továbbá, az oxidációs reakciók során keletkező savat is folyamatosan le kell kötni, erre a hipós NaOH-reagens alkalmazása kézenfekvő. Az ennek megfelelő laboratóriumi precipitációs eljárás során nagy érzékenység volt tapasztalható a kinetikai jellemzők iránt. Ahogyan azt a 10. ábra szemlélteti, a nikkelt precipitációja igen szelektív és hatékony ezen a módon.

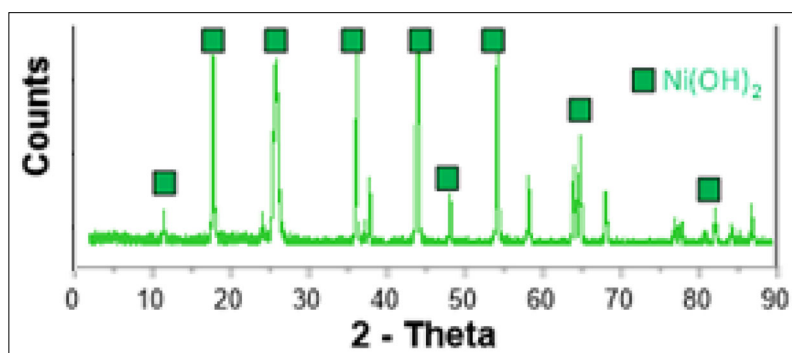
A Mn-kicsapás viszonylag szűk pH-tartományban lehet csak hatékony. Erősebben savas közegben ( $\text{pH} < 2$ ) a hipokloritonok távozó klórgázzá alakulnak, így nem képesek számottevő oxidációt végezni. Az anioncsere kromatográfia lassabb módszer, mint a szakaszos (kevert) eljárás, de a tisztább elválasztások miatt érdemes megfontolni az alkalmazását. Azonban a kromatográfás eljárás gyakorlati hátránya a nem elhanyagolható mennyiségű átmeneti összetételű effluens oldattérfogatok keletkezése. Ugyanakkor, a kloridos közegben a Ni és Mn kötődése olyan gyenge, hogy a Co képes a kiszorítás módján segíteni az eltávolításukat.

### 3.2.3. Szilárd termék kinyerése

A mangán és a nikkelt kinyerése az anioncsere elválasztás első effluens oldatából egyben az oxid, illetve hidroxid alakú szilárd termék kinyerését is jelentette.



10. ábra. A Mn elválasztása oxidatív precipitációval, valamint a Ni lecsapása



11. ábra. A kinyert Ni-vegyület XRD-spektruma

A két szelektíven kicsapott anyag tisztaságát röntgendiffrakciós technikával igazoltuk. Erre példa az értékes nikkel-hidroxid kristályok 11. ábrán látható diffrakciós spektruma, míg a szintén tiszta  $\text{MnO}_2$  inkább csak mellékterméket jelent.

Az anioncserélő gyantából elulált tiszta kobaltoldat egyszerű hidroxidos precipitációval  $\text{CoO}(\text{OH})$ , illetve  $\text{Co}(\text{OH})_2$  összetételű értékes szilárd terméket ad. Az így kinyert csapadékok tisztaságát a vákuumos szűrésük után még kétszeres öblítő szűrés is biztosította, így eltávolítva a tapadó oldatrészt. Az XRD-analízis nem mutatott ki semmilyen szennyező elemet egyik oxidos/hidroxidos termékben sem. Azonban ez az analitikai módszer csupán 1–3% felett képes szennyező elemeket detektálni, ezért a mintákat sósavban történő feltárás után atomabszorpciós spektrometriai (AAS) módszerrel is elemeztük. Az eredmények a 4. táblázatban láthatók.

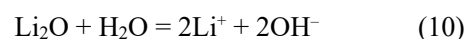
A legnagyobb tisztaságú termék a  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , ami kedvező, hiszen a modern NMC-akkumulátorok molárisan 8-szor több Ni-t tartalmaznak, mint Co-ot. Ugyanakkor a Co-hidroxid 99,44%-os tisztasága is jónak tekinthető ilyen célú visszajátásra, sőt az ioncserés eljárás optimalizálásával akár tovább is növelhető.

Még nem tartozik a Li-ion akkumulátorhulladékok hasznosításánál az elsődleges célok közé a

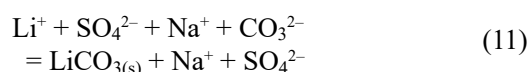
4. táblázat. Az előállított Co-, Ni- és Mn-vegyületek kémiai oldást követő AAS elemzése alapján kapott összetételek

Elem	Koncentráció, %		
	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{MnO}_2$
Co	99,44	0,031	0,78
Ni	0,301	99,94	0,11
Mn	0,259	0,029	99,11
Fe	<0,001	–	–
Zn	–	–	–
Li	–	<0,001	0,007
Al	–	<0,001	–

Li-tartalom kinyerése. Ezt indokolja a katódanyagban csupán kb. 7% körüli kis koncentráció, valamint a Li viszonylag energiaigényes kinyerhetősége a vizes oldatokból. A lítium a szelektív leválasztásokat megvalósító oldatkezelő lépéseknél zömében az anyoldatban marad, noha tisztább Li-terméket a black mass előzetes Li-kioldó kezelésével lehet kapni. Ha a black mass erősen savas kioldása előtt egy gyakorlatilag neutrális vizes közeggel történik egy előzetes kezelés, akkor a Li szelektíven kerül egy tiszta oldatba:



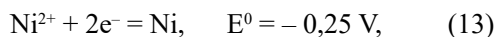
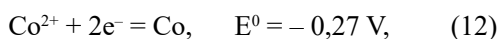
Mivel a Li standard elektródpotenciálja kiemelkedően negatív ( $\leq -3$  V), vizes oldatból csak vegyület alakban lehet kinyerni. A hidroxidja még nagyobb pH mellett is viszonylag jól oldható. Azonban a karbonátjának a hőmérséklet növelésével rendhagyóan csökkenő oldhatósága kihasználható. A megfelelő oldhatóságú  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -ot alkalmazó módszer [23–26] bruttó kinyerési reakciója az alábbi ionos formában felírt egyenlettel foglalható össze:



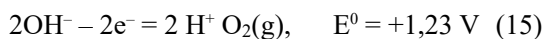
Az oldat Li-tartalmát a kristályosításig történő dúsítása – energiaigényes – bepárlással érhető el. A végoldatban ennek megfelelően  $\sim 60$  g/dm<sup>3</sup> Li-koncentráció mindenképpen visszamarad. Így a Li kinyerésénél alacsony az oldathatékonyság, valamint a karbonátos termék további kezelésével alakítható át a katódanyaggyártást szolgáló alapanyaggá. Továbbá, kellemetlen az általában Na-sót, Na-hidroxidot és még Li-sót is tartalmazó maradékoldat elhelyezése. A tiszta  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  kinyerése az oldatból közvetlen, vagy a karbonátos oldat meszes kausztifikálása utáni kristályosítással több energiát és technikai nehézséget igényel, mint a karbonáté, de maradéktalanul megvalósítható. Sőt, ioncserés kromatográfiával egy anionkonverziós módszer is kialakítható tiszta  $\text{LiOH}$ -oldat előállítására.

Az anioncserével, valamint szelektív precipitációval kapott tiszta Co-, illetve Ni-oldatokból fémes terméket is elő lehet állítani. Erre az inert anóddal

végzett katódos redukciót lehet alkalmazni [27]. Az ipari gyakorlatban a szulfátos oldatok használatosak a Co- és a Ni-elektrolízises kinyerésénél, ahol a:



illetve a:



folyamatok zajlanak a katódon, illetve az anódon. Azonban kloridos oldatokból közvetlenül is leválasztható ez a két igen értékes fém. Ebben az esetben viszont figyelembe kell venni az anódon esetleg fellépő klórgáz fejlődés lehetőségét:



A katódos reakciók esetében a kevésbé negatív, az anódosak esetében pedig kevésbé pozitív standard elektródpotenciálok a kedvezőbbek. A reakciók azonban nem standard körülmények között zajlanak, figyelembe kell venni a reagáló ionok transzportja miatt fellépő koncentráció gradienseket – amelyek diffúziós túlfeszültségeket okoznak –, és főleg a gáz fejlődésénél fellépő aktiválási túlfeszültségeket is. A fémionok katódos redukcióját – az elektrolízis paramétereitől függő mértékű – hidrogéngáz-fejlődés mindenképpen kísérheti. A  $\text{H}_2$  leválás kedvezőtlen folyamat az áramhatásfok, a katódmorfológia és az üzemcsarnok levegőjének savkoncentrációja szempontjai szerint is. Éppen ezért a Co és a Ni eseteiben megfelelően nagy fémkoncentrációt kell biztosítani az elektrolitban. Azonban a Co és a Ni felületén a hidrogén viszonylag kis túlfeszültséggel képes leválni. Szerencsére a Co és

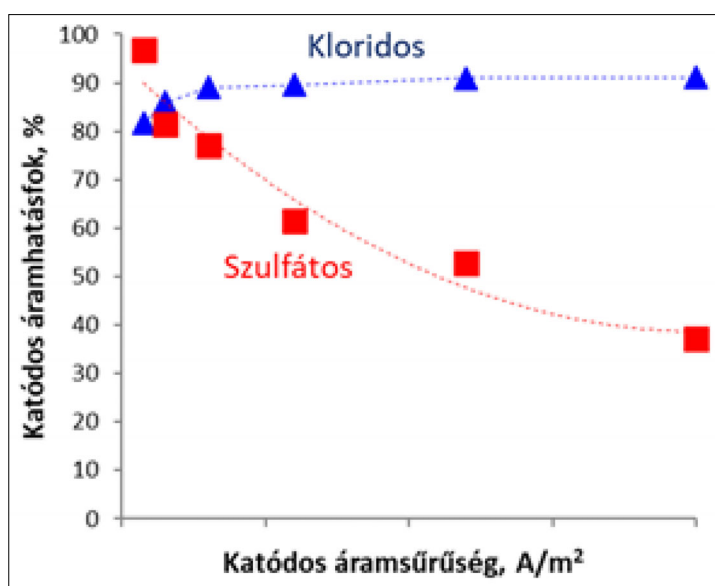
a Ni még semleges közegben is stabilan oldatban marad, így lehetséges kisebb  $\text{H}^+$ -ion-koncentráció mellett is elektrolizálni.

A kloridos elektrolitok tisztaságban és energiafogyasztásban, valamint termelékenységben elérhető előnyei nem elhanyagolhatók, de a létező – kevés – ipari referencia a nehézségekre utal [28, 29]. A kobalt elektrolitok kinyerése tekintetében alig található részletes gyakorlati információ a folyamatok jellegéről. Laboratóriumi körülmények között DSA (nemesfémoxidokkal bevont Ti-alapú) inert anód és nyílt cella használatával vizsgáltuk az áramsűrűség hatását az áramhatásfokra enyhén savas kloridos és szulfátos elektrolitok eseteiben. A 12. ábrán látható eredmény a kloridos közeg elektromos energiaigény tekintetében megmutató előnyös tulajdonságát mutatja.

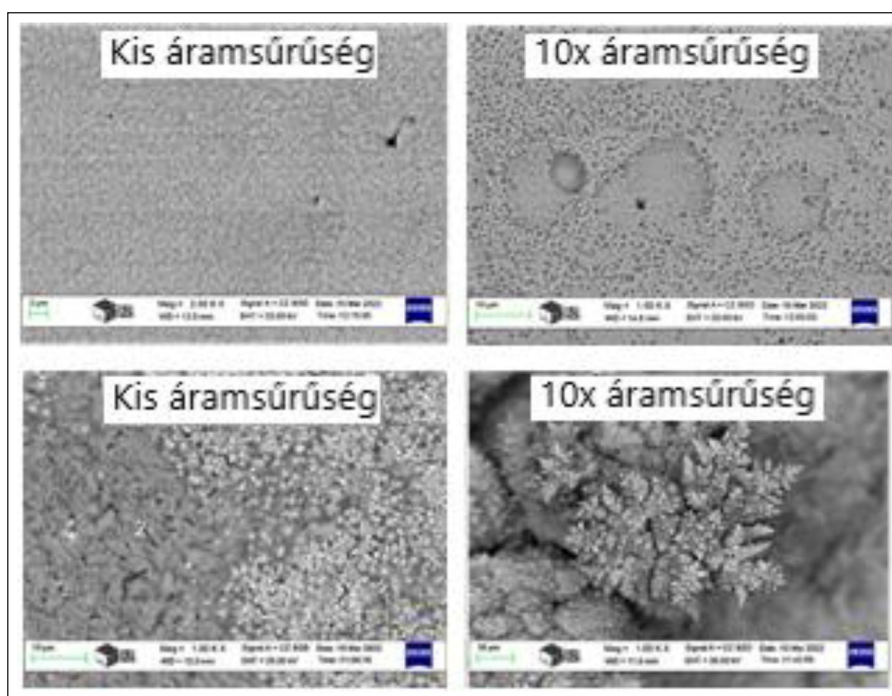
A szulfátos oldat esetében az áramsűrűség növelésével – erősebb katódos polarizáció mellett – nő a hidrogénleválás üteme, míg a kloridos oldatból durvábban leváló kobalt nagyobb fajlagos felülete kisebb túlfeszültségek mellett képes ugyanazt a látszólagos áramsűrűséget fenntartani.

A 13. ábrán láthatók a különböző áramsűrűségek mellett leválasztott katódok pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) készített felvételei.

A nagyobb dendrites kinövések a katód felületén károsak, hiszen akár rövidzárlatot is képesek okozni, valamint erősen torzítják az árameloszlást, de a kloridos esetben is csak a szokásosnál jelentősen nagyobb áramsűrűségek esetén látható a már káros szerkezeti durvaságot jelentő dendrites kristályosodás. Továbbá, a Co-elektrolízis során nehézséget okozó katód-fém-lehasadás a kloridos fürdőből kisebb mértékben következett be a szulfátos elektrolittal szemben. Amennyiben a katódon nem alkalmazunk maszkolást,



12. ábra. Az áramsűrűség hatása az áramhatásfokra kloridos és szulfátos elektrolitokban (Ti-katód alaplemezzel, pH ~ 3, 100 g/dm<sup>3</sup> Co)



13. ábra. A szulfátos (fent) és kloridos (lent) fürdőből leválasztott katód-Co-minták SEM-képei

hanem a Ti-lemezt teljesen körül képes nőni a Co, a réteg leválása elkerülhető, és akár nagy áramsűrűségeken is dendrites kinövések nélküli jó minőségű katódfelet nyerhető. Mivel a kloridos fürdők optimalizálása és fejlesztése nagyobb áramsűrűségek alkalmazásával termelékenységi növekedést és a kisebb cellafeszültségből eredően kisebb elektromos energiafelhasználást eredményezhet, valamint a katódfelet megfelelő morfológiája mellett tisztasági előnyöket jelenthet, a gyakorlatban is érdemes lehet ezt az irányt fejleszteni.

#### 4. Összefoglalás

Várható a Li-ion akkumulátorokból származó hulladékok nagy tömegű felhalmozódása. A környezeti veszélyesség mellett, a tartalmazott fémek kiemelkedő értéke is jellemezi ezt a hulladékanyagot. Egyelőre csak az értékes átmenetifémek (Co, Ni és esetleg a Mn) kinyerése jelenti a feldolgozás fő motivációját, de a direktívák egyre növekvő mértékben írják elő a Li-tartalom hasznos formában történő kinyerését is. A feldolgozási lehetőségek a különböző típusú aktív katódanyagok összetételi jellemzőin alapulnak. A legértékesebb LCO-típus mellett jellemzően a kobaltot nagymértékben nikkellel kiváltó NMC811 katódanyagok feldolgozása jelenti a perspektívát, noha a hagyományos – és számottevő értéket csak a Li formájában hordozó – LFP-típus sem zárható ki a feldolgozásra kerülő anyagalmazból. Az áttekintett módszerek között a termikus, illetve pirometallurgiai eljárások előkészítési fázisként alkalmazhatók, a szerves anyag eltávolítására egyszerű megoldást is

adnak, de tiszta eljárást és nagyobb értékű terméket jó kihozatalokkal csak a hidrometallurgiai módszerek biztosítanak. Noha a kénsavas közeget alkalmazó ipari módszerek a jellemzőek, a laboratóriumi kísérletek eredményei kedvezőbb kioldási és oldattisztítási lehetőségeket igazoltak a sósavas közeg alkalmazásával. A Cl<sup>-</sup>ionok szerepe nemcsak a kioldásnál, hanem a kloridos komplexek elválasztásán keresztül az anioncserés oldattisztításnál jelent különleges előnyöket. Kromatográfiai módszerrel tiszta Co-oldat kapható, valamint a Ni-Mn effluens egy viszonylag egyszerű oxidatív precipitációval kezelhető a szintén értékes Ni-oldat előállítására, miközben a Mn csapadékként kinyerhető. Az értékes átmenetifémek tiszta oldataiból az új katódok gyártására alkalmas nagy tisztaságú hidroxid vegyületek voltak kinyerhetők. A hidrometallurgiai eljárás fontosságát nemcsak ezek piaci értéke, hanem a kritikus fémek globális készleteinek, valamint a környezetnek a kímélése is indokolja.

#### IRODALOM

- [1] T. Yamahira, H. Kato, M. Anzai. Nonaqueous Electrolyte Secondary Battery. Szabadalom száma: U.S. Patent No. 5,053,297, 1 October 1991.
- [2] D. Werner, T. Mütze, U. A. Peuker. Influence of cell opening methods on organic solvent removal during pretreatment in lithium-ion battery recycling, Waste Manag. Res., 10, pp. 316–337, 2021.
- [3] X. Huang. Separator technologies for lithium-ion batteries, Journal of Solid State Electrochemistry, 15, pp. 649–62, 2011.
- [4] X. Zeng, J. Li, N. Singh. Recycling of Spent Lithium-Ion Battery: A Critical Review, Critical Rev. in Environ. Sci. and Techn., 44, p. 1129–1165, 2014.

- [5] E. Gerold, T. Nigl, A. Jandric, M. Altendorfer, B. Rutrecht, S. Scherhauser, H. Raupenstrauch, R. Pomberger, H. Antrekowitsch, F. Part. Recycling chains for lithium-ion batteries: A critical examination of current challenges, opportunities and process dependencies, *Waste Management*, 138, pp. 125–139, 2022.
- [6] M. Grütze, X. Mönninghoff, F. Horsthemke, V. Kraft, M. Winter, S. Nowak. Extraction of lithium-ion battery electrolytes with liquid and supercritical carbon dioxide and additional solvents, *RSC Advances*, 5, pp. 43209–43217, 2015.
- [7] W. Honggang, B. Friedrich. Development of a highly efficient hydrometallurgical recycling process for automotive Li-ion batteries, *Journal of Sustainable Metallurgy*, 1, pp. 168–178, 2015.
- [8] Z. Takacova, T. Havlik, F. Kukurugya, D. Orac. Cobalt and lithium recovery from active mass of spent Li-ion batteries: Theoretical and experimental approach, *Hydrometallurgy*, 163, pp. 9–17, 2016.
- [9] C. L. T. X. et al. Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries, *Hydrometallurgy*, 108, pp. 80–86, 2011.
- [10] M. P. P. B. D., M. T. R. Recovery of valuable metals from cathodic active material of spent lithium-ion batteries: Leaching and kinetic aspects, *Waste Management*, 45, pp. 306–313, 2015.
- [11] B. S. P. P. G. et al. Leaching and separation of Co and Mn from electrode materials of spent lithium-ion batteries using hydrochloric acid: Laboratory and pilot scale study, *Journal of Cleaner Production*, 147, pp. 37–43, 2017.
- [12] X. Zheng, W. Gao et al. Spent lithium-ion battery recycling – reductive ammonia leaching of metals from cathode scrap by sodium sulphite, *Waste Management*, 60, pp. 680–688, 2017.
- [13] P. Meshram, Abhilash, B. D. Pandey et al. Comparison of different reductants in leaching of spent lithium ion batteries, *Journal of Metals*, 68, 2016.
- [14] J. M. L. R, B. E. Hydrometallurgical process for the recovery of high value metals from spent lithium nickel cobalt aluminium oxide based lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 247, pp. 551–555, 2014.
- [15] statista.com, [Online]. Available: <https://www.statista.com/statistics/675828/average-prices-sugar-worldwide/>
- [16] alibaba.com, [Online]. Available: <https://www.alibaba.com/showroom/glucose-price-per-ton.html>
- [17] echemi.com, [Online]. Available: [https://www.echemi.com/productsInformation/pid\\_Rock20578-hydrogenperoxide.html](https://www.echemi.com/productsInformation/pid_Rock20578-hydrogenperoxide.html)
- [18] alibaba.com, [Online]. Available: <https://www.alibaba.com/showroom/sodium-bisulfite-price.html>
- [19] L. G. Sillén, A. E. Martell, *Stability Constants of Metal-ion Complexes*, London: The Chemical Society, 1964.
- [20] T. Kékesi, M. Isshiki. Anion Exchange Behavior of Copper and Some Metallic Impurities in HCl Solutions, *MATER. TRANS. JIM*, 35(6), pp. 406–413, 1994.
- [21] M. Uchikoshi. Determination of the Distribution of CobaltChloro Complexes in Hydrochloric Acid Solutions at 298 K, *Journal of Solution Chemistry*, 47(1), pp. 2021–2038, 2018.
- [22] T. Kékesi, M. Isshiki. Anion Exchange for the Ultra-High Purification of Transition Metals, *Erzmetall*, 56(2), pp. 59–67, 2003.
- [23] Z. S. G, H. W. Z. et al. Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries by combination method of acid leaching and chemical precipitation., *Trans. Non-ferrous Met. Soc. Chine*, 22, pp. 2274–2281, 2012.
- [24] T. W. J, C. X. P. et al. Recovery of Ti and Li from spent lithium titanate cathodes by a hydrometallurgical process, *Hydrometallurgy*, 147, pp. 210–216, 2014.
- [25] C. X. P, C. Y. B. et al. Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries, *Waste Management*, 38, pp. 349–356, 2015.
- [26] S. M. A., K. A. Hydrometallurgical recovery of metals from spent lithium-ion batteries, *Am. J. Mater. Eng. Technol.*, 1, pp. 8–12, 2013.
- [27] F. K. Crundwell, M. S. Moats G. Davenport, *Extractive metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals*, Elsevier, 2011.
- [28] J. Lu, D. Dreisinger, T. Glück. Cobalt electrowinning – A systematic investigation for high, *Hydrometallurgy*, Vol. 178 p. 19–29. DOI:10.1016/j.hydromet.2018.04.002, 2018.
- [29] K. G. Fisher. COBALT PROCESSING DEVELOPMENTS, The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 6th South African Base Metals Conference, pp. 237–258, 2011.
- [30] E. Commission. Eur-lex, [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:52020PC0798>.
- [31] EU. EUR-Lex, [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32006L0066>.
- [32] L. Brückner, J. Frank, T. Elwert. Industrial Recycling of Lithium-ion Batteries - A Critical Review of Metallurgical Process Routes, *Journal of Metals*, %1. kötet10, %1. szám1107, 2020.
- [33] H. Wang, M. Vest, B. Friedrich. Hydrometallurgical processing of Li-ion battery scrap from electric vehicles, in Aachen University, Proceedings of EMC, 2011.
- [34] E. H, K. G. R. et al. Preparation and kinetic modelling of B-Co(OH)<sub>2</sub> nanoplates thermal decomposition obtained from spent Li-ion batteries, *Adv. Powder Technol.*, 28, pp. 2779–2786, 2017.
- [35] T. Or, S. W. Gourley et al. Recycling of mixed cathode lithium-ion batteries for electric vehicles: Current status and future outlook, *Carbon Energy*, 2, 2019.
- [36] I. Samarukha. Recycling strategies for end-of-life Li-ion batteries from heavy electric vehicles, 2020. [Online]. Available: <http://kth.diva-portal.org/smash/get/diva2:1464977/FULLTEXT01.pdf>.
- [37] T. Kékesi, *A kémiai metallurgia alapjai*, Miskolc: Miskolci Egyetem, 2018.
- [38] M. Uchikoshi, K. Shinoda. Determination of structures of cobalt(II)-chloro complexes in hydrochloric acid solutions by X-ray absorption spectroscopy at 298 K, *Structural Chemistry*, 30(3), 945–954, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11224-018-1245-7>

# Alumíniumötvözetek anodizálása (eloxálása) – kihívások és megoldások

## Anodizing surface treatments of aluminium alloys – Challenges and solutions

DR. TÖRÖK TAMÁS ISTVÁN

professor emeritus

Miskolci Egyetem, Anyag- és Vegyészmérnöki Kar,  
Fémelőállítási és Öntészeti Intézet



*A mintegy 6–12 tömeg% szilíciumtartalmú alumíniumötvözetekből készült öntvények eloxálással történő felületkezelése során az egyéb ötvözőelemek, különösen a vas és a réz anyagszerkezeti hibákat is okozó hatását saját (GD OES vizsgálat) és friss irodalmi forrásokból vett kísérleti eredmények alapján elemizzük. Emellett említésre kerülnek az anodizálással felületoxidált alumíniumötvözetek olyan újszerű utókezelési eljárásai (pórustömítés, passziválás), amelyek a REACH előírásai szerint már nem minősülnek veszélyes, toxikus hatású kezelőanyagoknak.*

*The aluminum processing industry in Hungary works with a great variety of malleable and casting aluminum alloys where anodizing of the aluminum products is usually done by service providers who surface finish (i.e. anodize or anodize/pre-treat and powder paint) the aluminum parts. For anodizers, still the greatest challenge is the proper electrochemical surface oxidation of the aluminum castings containing high amounts of silicon (~6–12 mass%), as well as copper, iron, magnesium, etc. Moreover, there is another challenge, namely the increasingly stringent environmental and health regulations, therefore, most anodizers are working with sulfuric acid base electrolytes and trying to introduce new (e.g. Cr(VI)-free) sealing chemicals.*

*Aluminium alloys used in most pressure die casting factories are primarily alloyed with silicon, which is a chemical element relatively resistant against oxidation, but improves the fluidity of the melts prepared for metallurgical casting the parts. Such alloys usually also contain a few percent of copper, iron and zinc, etc., which all have significant influence also on the phase composition, microstructure, and many other important physical, mechanical and chemical properties (thickness distribution, homogeneity, porosity, hardness, corrosion resistance, etc.) of the anodized oxide layer. In our case, while applying the GDOES technique, in depth distribution of all the original alloying as well as the later embedded elements, like S, O, and H could be detected with high accuracy. By supplementing the GDOES technique with SEM-EDS, XRF, XRD measurements, also the microstructure and phase composition (grain size, porosity, precipitates, inclusions, intermetallic compound phases, etc.) of the relatively thin anodized layers could be well explored, which help explain the causes of surface defects often observed on such casting alloys, especially when the surface of the as-cast parts are not properly cleaned (de-greased, abrasive blasted and/or machined) before anodizing. In the case of the most widely used pressure/die casting alloys, for example, those of AlSi9Cu3(Fe), AlSi11Cu2(Fe) and AlSi12Cu1(Fe) often must be pre-treated by removing several times 10 µm (up to 1 mm approx.) surface layers. In particular, it is of utmost importance, when the surface of pressure cast objects is subjected to sand/grit blasting, then oxidized with the so-called hard anodizing process, where the structure of the anodized layer is denser and much less structured than the normal/soft anodized ones. Nevertheless, most of the observed defects in the anodized layers can be traced back to the actual compositional characteristics of the aluminum alloy at its outermost surface region, because this produces a particular type of the anodized layer during the electrochemical surface oxidation.*

*Post-treatment operations (so-called hot or cold sealing) of the anodized parts also throw up challenges both for the operators and the developers. Although, by now there are many new post-treatment sealants (Na-acetate, Ce-acetate, Ce-nitrate, Ce-chloride, Na-silicate, Na-aluminate, LiOH, Mg-acetate and Ca-acetate, sol-gel treatments, etc.) and sealing processes described and evaluated in many scientific articles; unfortunately, there are only very few data currently available on the practical testing and accelerated corrosion resistance testing of these newly developed post-treating materials.*

*Therefore, further developments, i.e. solving the many pre-treatments then anodizing and post-treatment challenges, are highly needed and for sure must and will be driven by the many users and producers of the different anodized aluminium products from the cutlery makers to the high-tech aerospace industries.*



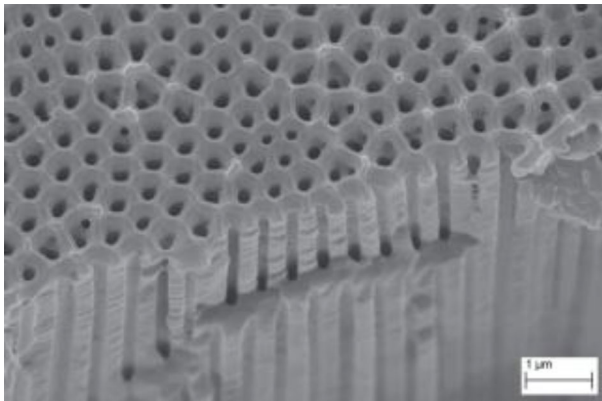
## 1. Bevezetés

A magyarországi alumíniumfeldolgozó ipar meglehetősen sokféle alakítható és öntészeti alumíniumötvözetekkel dolgozik. A hazai üzemekben gyártott alumíniumtermékek eloxálása többnyire a termékgyártóktól független szolgáltatóknál történik, amelyek többsége az anódos felületmódosítás (ún. eloxálás) után leggyakrabban porfestéssel készíti ki a hozzájuk beszállított alumínium alkatrészeket és késztermékeket. Közismert, hogy az eloxáló üzemek számára a legnagyobb kihívást a nagy mennyiségben (~6–12 tömeg%) szilíciummal, továbbá rézzel, magnéziummal stb. erősen ötvözött alumíniumöntvények, különösen a nyomásos öntéssel készült darabok anódos elektrokémiai felületeoxidálása jelenti [1]. Az alumínium ötvözőinek az eloxálhatóságra gyakorolt hatását a régebbi kiadású alumíniumipari kézikönyvek (pl. [2]) is röviden tárgyalják, ugyanakkor érdemesnek tartottuk néhány újabb aktuális kihívásra ráirányítani az alumínium felületkezelésében érdekeltek figyelmét.

## 2. Az alakítható, illetve az öntészeti alumíniumötvözetek eloxálása

Az anodizálással történő felületeoxidálás közel egy évszázados fejlődése során sokféle eljárásváltozat és elektrolit-összetétel került ipari bevezetésre, ugyanakkor részben az egyre szigorodó környezet- és egészségvédelmi előírások miatt napjainkban a legelterjedtebb eljárásokban kénsvavas elektrolitoldatokkal (ún. eloxáló fürdőkkkel) dolgoznak, melyekben a veszélyes (toxikus) adalékok köre és mennyisége egyre csökken. Színalumínium tiszta kénsvavas elektrolitban történő eloxálása során az 1. ábrán szemléltetett, sajátos pórusos szerkezetű vékony, áttetsző alumíniumoxid (többé-kevésbé amorf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) réteg képződik.

Az anódos oxidálás során az alumínium elektronleadás (oxidáció:  $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$ ) után a vizes kénsvoldatból oxigénionokkal ( $\text{O}^{2-}$ ) reagálva építi fel



1. ábra. Eloxált alumínium sajátos oszlopos, nyitott pórusos felületi oxidrétege pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételen [3]

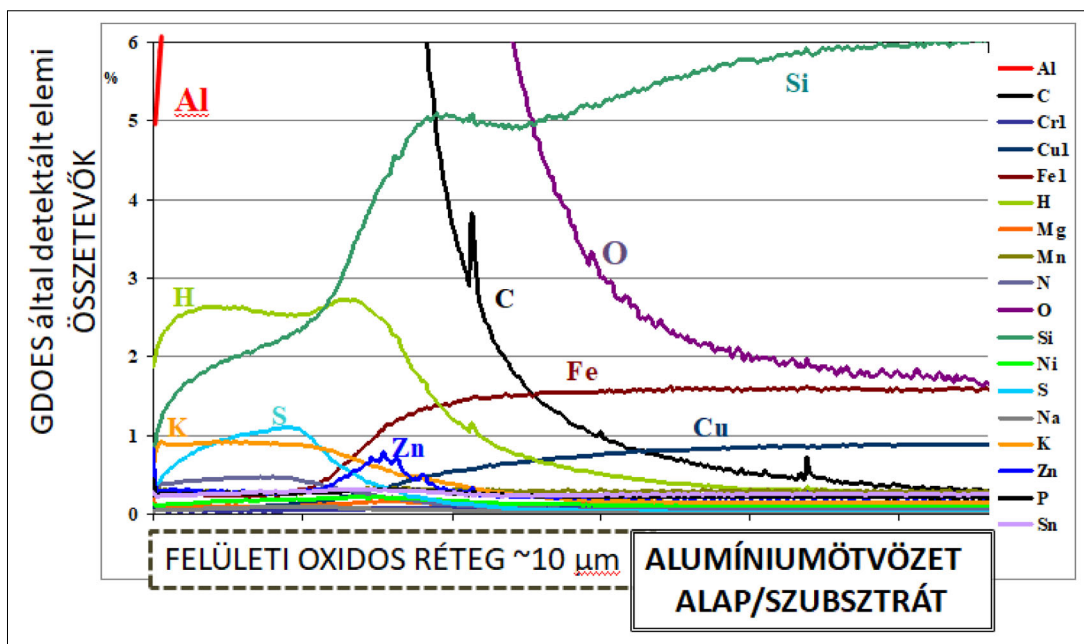
az 1. ábrán látható szerkezetű és elektromosan szigetelő  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -réteget, miközben a másik elektródon a leadott elektronokkal ekvivalens mennyiségben a vizes oldatból hidrogéngáz fejlődik (redukció:  $3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow 3/2\text{H}_2$ ). Színalumínium eloxálása során tehát többé-kevésbé homogén és egyenletes rétegvastagságú oxidbevonat kiépülésére (a bruttó elektrokémiai folyamatban:  $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$ ) lehet számítani, mely bruttó reakciónak a hajtóerejét a külső áramforrás biztosítja (megfelelő feszültségbeállítás és szabályozás mellett!). Mivel vizes kénsvoldatban a fémalumínium és a frissen képződött alumíniumoxid is képes (kémiaiilag) oldódni, ezért a színalumínium eloxálása során is számolni kell a fürdő oldott alumíniumsulfát- ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -) tartalmának a növekedésével. Mivel a tiszta fém Al és tiszta vegyszerek alkalmazása esetén egyéb mellékreakciókkal nem kell számolni, ezért innen közelítve is elfogadható és helytálló az a gyakorlati tapasztalat, hogy az ötvözetlen alumínium általában „könnyen és jó minőségben” eloxálható. Meg kell azonban jegyezni, hogy az anodizálás üzemi paramétereinek (hőmérséklet, fürdőösszetétel stb.) megfelelő változtatásával az 1. ábrán látható „normális” rétegszerkezettől jelentős mértékben eltérő, például tömörebb és kevésbé pórusos, ún. keményelox réteg is kialakítható, az adott felhasználási célhoz igazodva.

A mai ipari gyakorlatban a kisebb ötvözet-tartalmú, ún. alakítható alumíniumötvözetek jó részénél már nem jelent túl nagy kihívást ezekből az ötvözetekből készült darabok (többnyire sajtolt és hengerelt termékek) eloxálása, noha a veszélyes anyagok, vegyszerek használatára vonatkozó egyre szigorúbb előírások (REACH rendelet) és az energiatakarékosság kényszere ezen a területen is folyamatosan ad feladatot az üzemeltetőknek és a kutató-fejlesztő mérnököknek.

## 3. Nyomásos öntéssel készült termékek eloxálása

Elsősorban a megolvasztott alumínium folyékonyságának a javítása (viszkozitásának a csökkentése és ezáltal a könnyebb és jobb formatöltés) érdekében ötvözik az alumíniumot szilíciummal, de emellett az öntészeti alumíniumötvözetek általában pár százalékban egyéb ötvözőket (Cu, Fe, Zn, ...) is tartalmaznak. Ezen ötvözők pedig jelentős hatással vannak az anodizálás közben kiépülő felületi oxidos (elox-) réteg elemi kémiai összetételére, mikroszerkezetére és sok meghatározóan fontos fizikai, mechanikai és kémiai tulajdonságára (vastagságeloszlás, homogenitás, porozitás, keménység, korrózióállóság stb.).

Egyfajta másodlagos öntészeti alumíniumötvözetből készült darab kénsvavas fürdőben végzett és mintegy 10 μm vastag oxidos rétegvastagságig eloxált felületi GD OES [4] mélységprofilján (2. ábra) jól látható, hogy az Al-ötvözet Si-tartalma teljesen az



2. ábra. Egyfajta öntészeti (Al-Si(Cu, Fe)) alumíniumötvözet felületi alumíniumoxid (elox-) rétegében kisebb (max. pár százalékos) mennyiségben detektált kémiai elemek (Si, Fe, Cu, S, H, K, Zn) mélységprofiljai

eloxált darab külső felületéig kimutatható volt, de az eloxréteg és az alumíniumötvözet hordozó közötti „átmeneti/kapcsolódási” tartományban a Fe, Cu és Zn összetevők is detektálhatók voltak. Az alumíniumoxidos eloxrétegben kimutatott kén (S) pedig bizonyosan a kénsavas vizes oldatból épült be az elektrokémiai oxidálás során. Mivel a GD OES spektrometriás vizsgálat a szilárd minták közel átlagos és kémiai elemi összetevőinek mélység szerinti eloszlásáról ad információt, ezért ezt az elemanalitikai módszert gyakran ki szokták egészíteni optikai és elektronmikroszkópos (SEM), továbbá többféle „röntgenes” (pl. XRF, XRD, EDS) és egyéb vizsgálatokkal, amennyiben a viszonylag vékony eloxrétegek finomszerkezetét és fázisösszetételét (szemcsézet, pórusok, kiválások, zárványok, intermetallikus vegyületfázisok stb.) is szükséges pontosabban feltérképezni.

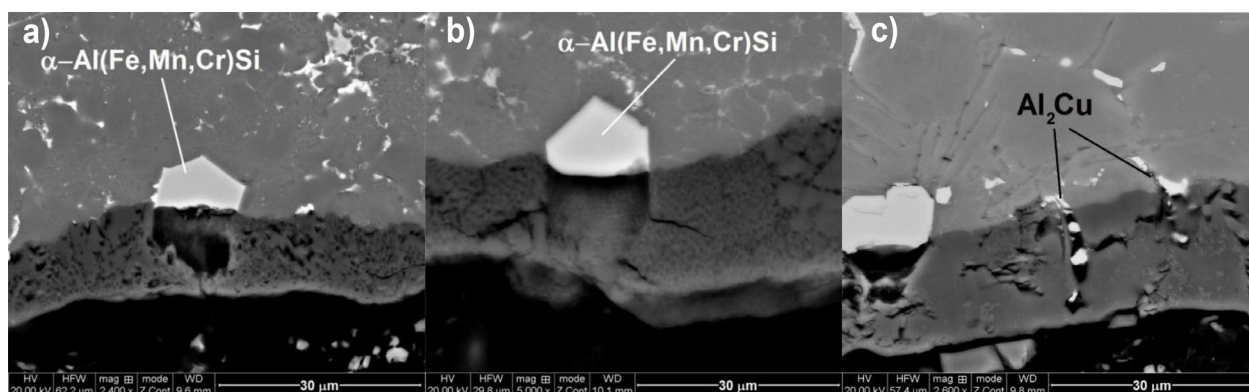
*Caliari és munkatársai* [1] éppen abból a célból végeztek el számos nagyműszeres vizsgálatot, hogy az elterjedten használt (AlSi9Cu3(Fe), AlSi11Cu2(Fe) és AlSi12Cu1(Fe) anyagminőségű) öntészeti ötvözetekből nyomásos öntéssel készült, majd eloxált darabok felületközeli tartományaiban az eloxálás közben kialakuló hibák (vékonyabb vagy hiányos/szakadozott eloxréteg, repedések, zárt vagy nyitott pórusok, beépült zárványok stb.) főbb kiváltó okaira rámutathassanak.

A nyomásos öntészeti gyártástechnológia sajátoságaiból (olvasztás, olvadékezelés, segédanyagok, adagolás, formatöltés, egyéb üzemviteli beállítási paraméterek, hőmérséklet-szabályozás, az olvadék-szilárdulás körülményei stb.) adódóan a nyomásos

öntéssel készült darab „nyers” felületállapota megfelelő felület-előkészítési műveletek nélkül általában nem alkalmas az anodizáló felületmódosító művelet jó minőségben történő elvégzésére. Ezért eloxálás előtt az öntvényből gyakran lekopatnak (pl. szemcse-szórással) vagy lemunkálnak (pl. esztergálással vagy marással) néhányszor 10 μm (legfeljebb 1 mm körüli) réteget [5]. Különösen a koptató igénybevételnek is kitett nyomásos öntéssel készült darabok felületét ezt követően gyakorta ún. keményelox eljárással oxidálják, mely eloxréteg szerkezete tömörebb és sokkal kevésbé „struktúrált” megjelenésű, mint az 1. ábrán szemléltetett „normálox”-réteg. Mindamelllett az eloxált rétegekben észlelhető hibák jó része mind a kétféle típusú (az amerikai MIL-A8625 specifikáció [6] szerint Type II, illetve Type III) eloxálás esetében visszavezethető az alumíniumötvözet felületközeli tényleges összetételi jellemzőire, hiszen ebből alakul ki az elektrokémiai oxidálás során a fentebb már bemutatott sajátos struktúrájú eloxréteg.

### 3.1. Az intermetallikus vegyületfázisok hatása

*Timelli és munkatársai* több közleményükben [1, 5, 7] is foglalkoztak a ~9–12 tömeg% Si-tartalmú öntészeti ötvözetek eloxálásának kérdéskörével, széleskörűen tanulmányozva az eloxált felületek minősítő jellemzőit és a befolyásoló tényezők hatását. Ez utóbbiak közül szükségesnek véljük kiemelni az öntészeti alumíniumötvözetek fentebb már említett főbb ötvözőinek a hatását. Az AlSi12Cu1(Fe), az AlSi9Cu3(Fe) és az AlSi11Cu2(Fe) ötvözeteknél például a 3a–c ábrán külön is megjelölt vegyületfázisok környeze-



3. ábra. Az  $AlSi_{12}Cu_1(Fe)$  ötvözet a), az  $AlSi_9Cu_3(Fe)$  ötvözet b), továbbá az  $AlSi_{11}Cu_2(Fe)$  ötvözet c) felület eloxrétegeinél azonosított intermetallikus vegyületfázisok miatt kialakult hibahelyek. (Az ábrák engedéllyel lettek átvéve az [1] közleményből)

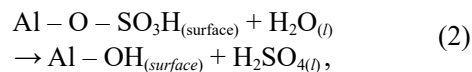
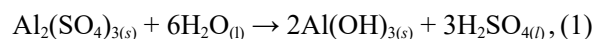
tében a keresztmetszeti csiszolatokról készült elektronmikroszkópos (SEM) képeken nagyon jól kivehető az eloxréteg anyaghiányos (pórusos) szerkezete, melyet a jelölt intermetallikus fázisoknak a mátrix alumíniumtól jelentősen eltérő kémiai oxidációs hajlamával lehet magyarázni. Elsődlegesen a vizsgált öntészeti alumíniumötvözetek vastartalmából adódóan, az alumíniumolvadékból nagyobb kristálméretű (primér, rögzös) és vasban dúsabb  $\alpha-Al_x(Fe, Mn, Cr)_ySi_z$  fázisok is képződhetnek (3a,b ábra), melyek körül gyakran nem alakulhat ki összefüggő eloxréteg. Ezzel szemben az ilyen típusú öntészeti ötvözetek eutektikus fázisának apróbb szilícium (Si) kristálykái zömében képesek beépülni az eloxrétegbe úgy, hogy anodizálás közben legfeljebb a felületük oxidálódik csekély mértékben [7].

Természetesen a 3. ábrán látható, mintegy 10–25  $\mu m$  vastag eloxréteg inhomogén struktúrájú kiépülését nem csak a példaként bemutatott „idegen” fázisok/kiválások/zárványok akadályozhatják, de az ilyen intermetallikus fázisoknak az anodizálásra gyakorolt hatásával valamennyi alumíniumötvözetnél számolni kell. Természetesen a kénsavas eloxáló fürdő (elektrolitoldat) legnagyobb koncentrációjú összetevőjéből ( $H_2SO_4$ ) is beépülnek elemek az eloxrétegbe, például a kén is, ahogy a 2. ábrán a kén (S) mélységprofil-görbéjéből ez egyértelműen látható.

### 3.2. Eloxált darabok utókezelése (pórustömítés)

Alumíniumötvözetek eloxálásának egyik fontos célja az alumínium korrózióval szembeni védelme [8]. Az anodizált alumíniumtermékek felületi eloxrétege sohasem tömör (lásd pl. az 1. és 3. ábrát), ezért a pórusok lezárása (ún. tömítése) céljából nagyon gyakran alkalmaznak valamilyen alkalmas utókezelést. Ezek közül a legelterjedtebb a növelt hőmérsékleten ( $\sim 95^\circ C$ -on) tiszta forró vízben történő kémiai átalakítása (hidrolízis reakcióval) a pórusok felületén az alumíniumoxidnak alumíniumoxid-hidroxidokká ( $Al(OH)_3$  és

$AlO(OH)$  vegyületekké), melyekkel – nagyobb térfogatuk lévén – a kicsinyke nyitott pórusok lassan fel(ki) töltődnek és eltömődnek [9]. Eközben természetesen az eloxrétegbe beépült egyéb összetevők is részben átalakulhatnak, mint például ahogy az eloxréteg kötött kéntartalma az alábbi reakciók szerint [10, 11]:



Hasonló vizes oldatos vegyszeres utókezelésekkel az eloxált alumíniumtermékek színezhetők is [9], de a pórustömítés ez utóbbi esetben is gyakorta alkalmazott eljárás.

Kifejezetten a pórustömítés és korrózióvédelmi passziváláscélú utókezelések köre egyébként napjainkban sok kutató érdeklődését felkeltette, részben az egyre szigorodó környezet- és egészségvédelmi előírások miatt [12]. A légi járműgyártásban használt alumíniumötvözetek felületkikészítésére régtől használt és jól bevált utókezelés a kromátos vizes oldatos eljárás. A króm(VI) vegyületeket tartalmazó oldatok  $pH \leq 6$  esetén az eloxált darab pórusainak falát alkotó  $AlOOH$  réteggel például az alábbi reakció szerint:



míg a semlegeshez közelebb,  $pH \geq 6$  esetén, a (4) reakció szerint képződik vízben többé-kevésbé oldhatatlan csapadék a pórusokban [12]:



A (3) és (4) reakciókban tehát kromát- (Cr(VI)-tartalmú) vegyületek keletkeznek, melyek kiváltása egyre sürgetőbb feladat, lévén a kromátok erősen rákkeltő hatásúak. Emellett az ún. hidegtömítő ( $< 35^\circ C$ -os vizes oldatokkal történő) eljárásokhoz használt nikkelsók (nikkel-acetát, nikkel-fluorid) ugyancsak eny-

hén toxikusnak minősítettek nikkeltartalma miatt, ez utóbbi alternatív utókezelő eljárás is várhatóan kiváltásra kell kerüljön az ipari gyakorlatból. *Ofoegbu és szerzőtársai* [12] kéttucat, a közelmúltban megjelent tanulmányban megjelent alternatív utókezelő tömítőanyagot (Na-acetát, Ce-acetát, Ce-nitrát, Ce-klorid, Na-szilikát, Na-aluminát, LiOH, Mg-acetát és Ca-acetát, szol-gél kezelések stb.) és eljárást kritikusan elemezték; továbbá *Peltier és Thierry* a még ennél is frissebb összefoglaló közleményükben [13] az alternatív megoldások előnyeit és hátrányait is bemutatják, megemlítve, hogy ezek az újabban kidolgozott utókezelő anyagok gyakorlati kipróbálásáról és a gyorsított korrózióállósági vizsgálatokról egyelőre nagyon kevés adat áll rendelkezésre.

### Összefoglalás

Elsődlegesen a kémia összetételükből adódóan, az öntészeti alumíniumötvözetek megfelelő minőségű felületi elektrokémiai oxidálása (anodizálás = eloxálás) még napjainkban is számos kihívást jelent az üzemeltetőknek és a kutató-fejlesztőknek egyaránt. Az anyagvizsgálatban ma már egyre elterjedtebben rendelkezésre álló nagyműszeres technikák (GD OES, SEM, EDS XRF, XRD stb.) alkalmazásával sok olyan részfolyamat részleteit és mechanizmusát felderítették a kutatók, amelyek összetételei és szerkezeti hibákat okozhatnak az eloxrétegben. A bemutatott esetekben kifejezetten nagy, mintegy 9–12 tömeg% mennyiségű szilíciumot tartalmazó öntészeti ötvözeteknél gyakran nem is elsődlegesen az anodizáláskor egyébként alig oxidálódó Si, hanem az egyéb, különösen a Fe és a Cu ötvözők szerepe a meghatározó a felületi hibák kialakulásában. Az alumíniumoxidos eloxréteget tekintve, a Si részleges beépülése mellett, az eloxáló fürdőből beépülő egyéb összetevőkkel is számolni kell, ami a legelterjedtebben használt kénsavas eloxáló fürdők (*Type II* és *Type III* típusú anodizálás) esetén a S, például az Al–O–SO<sub>3</sub>H jellegű oxidos kötött formában. A sajátságosan nagy belső porozitású eloxréteg kifelé nyitott pórusai falának anyagát tehát nem tekinthetjük tiszta Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-vegyületnek, s ez a tény is szerepet játszik a különféle vegyszeres vizes oldatos utókezelő eljárások eredményességében, melyek elsődleges célja ezen nanopórusok nyílásainak a lezárása, ún. tömítése. Ezen a területen ugyancsak adódnak új kihívások a kutatók és fejlesztők számára, mivel például a Cr(VI)-tartalmú vegyszeres passzíváló utókezeléseket az eloxáló üzemeknél hamarosan még a védelmi és repülőipari területeken is előbb-utóbb ki kell váltani.

### Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom *Fehér Imre* úrnak, az Alumínium Felületkezelők Magyarországi Szövetsége (AFMSZ) titkárának a kéziratához fűzött értékes szakmai tanácsaiért.

### IRODALOM

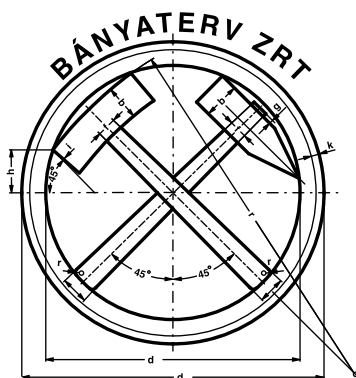
- [1] *D. Caliani, G. Timelli, T. Salata, G. Cavagnini, S. Maestri*: Surface defects of anodized HPDC Al alloy components, *La Metallurgia Italiana* (2016) n. 6 69–72.
- [2] Alumínium kézikönyv, Főszerk.: Dr. Domony András, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1967, 592–593.
- [3] „Anodizing – functional and decorative refinement of aluminum parts”, Aalberts surface treatment BRIEF INFORMATION, p. 10 <https://www.aalberts-st.com/uploads/2021/04>
- [4] *Török T., Szirmai G., Orosz V.*: Plazmagerjesztésű (GD) optikai emissziós spektroszkópiás mélységprofil-elemzés alkalmazási lehetőségei bevonattechnikai és korróziós területeken, *Korróziós Figyelő* (2011) 51(5) 99–105.
- [5] *D. Caliani et al.*: Microstructural and tribological investigations of diecast and hard anodized AlSiCu alloys, *Surface and Coatings Technology* 352 (2018) 462–473.
- [6] Military Specification – Anodic Coatings For Aluminum And Aluminum Alloys, 1993.
- [7] *G. Scampone, G. Timelli*: Anodizing Al-Si Foundry Alloys: A Critical Review, *Advanced Engineering Materials* 2022, 2101480 [www.aem-journal.com](http://www.aem-journal.com)
- [8] *Lichtenbergerné dr. Bajza E., Komjáti Imre, dr. Vértes Katalin*: Alumínium korrózió, Műszaki Könyvkiadó 1983.
- [9] *Dömölki Ferenc*: Az alumínium eloxálása, II. 3. fejezet (313–346 o.), Korszerű fémipari felületkezelési és hulladékgazdálkodási módszerek, Szerk.: Török Tamás, Miskolci Egyetem, 2004
- [10] *E. Rocca et al.*: Chemical reactivity of self-organized alumina nanopores in aqueous medium. *Acta Mater.* 59 (2011) 962–970.
- [11] *E. Rocca et al.*: Structural evolution in nanoporous anodic aluminium oxide. *Mater. Chem. Phys.* 134 (2012) 905–911.
- [12] *S. U. Ofoegbu et al.*: The Sealing Step in Aluminum Anodizing: A Focus on Sustainable Strategies for Enhancing Both Energy Efficiency and Corrosion Resistance, *Coatings* 2020, 10, 226; DOI: 10.3390/coatings10030226 (55 pages)
- [13] *F. Peltier, D. Thierry*: Review of Cr-Free Coatings for the Corrosion Protection of Aluminum Aerospace Alloys, *Coatings* 2022, 12, 518. <https://doi.org/10.3390/coatings12040518>



## BÁNYÁSZATI ÉS KOHÁSZATI LAPOK

Az Országos Magyar Bányászati és  
Kohászati Egyesület lapja  
ALAPÍTOTTA PÉCH ANTAL 1868-BAN

„Lektorált lap” – MTA Magyar Tudományos Művek Tára  
Indexeli az EBSCO Publishing, Inc.



## Bányaterv Mérnökiroda Zrt.

- Bányászati tervezés
- Földtani szakértői,  
hites bányamérői,  
felelős műszaki  
vezetői szolgáltatás

Cím: 1054 Budapest,  
Honvéd utca 8. I. em. 2.  
Telefon: +36-20-4897781  
E-mail: [drvigh@banyaterv.hu](mailto:drvigh@banyaterv.hu)

HIVATALOS MAGYARORSZÁGI  **metso** KÉPVISELET



3B Hungária Kft.

H-8900 Zalaegerszeg, Wlassics Gyula u. 13. • Tel.: +36 92/549-033  
[info@3bh.hu](mailto:info@3bh.hu) • [www.3bh.hu](http://www.3bh.hu)

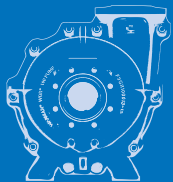


## WEIR Minerals Sand Wash Plant

A global market leader providing trusted technology and services  
which make your operations more productive and profitable



# Hat vezető iparági termék.



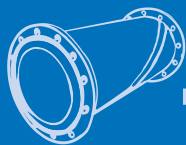
Warman®  
zagszivattyúk

+



Cavex®  
hidrociklonok

+



Linatex®  
tömlők

+



Enduron®  
rosták

+



Linatex®  
gumi

+



Isogate®  
szelepek

=



## Egy Megbízható Forrás.

A Weir nagy szakértelemmel megtervezett homokmosó berendezései kis helyigényűek és a Weir saját világ színvonalú gépegységeiből épülnek fel melyek igen magas kopásállóságú anyagokból készülnek ezért hosszú élettartam mellett maximális kinyert hasznos homok mennyiséget garantálnak.

Mindez kiegészül a Weir elkötelezett terméktámogatás csapatával, projekt mérnökeivel, szervíz hálózatával, egyszerű kopóalkatrész hozzáféréssel nem csak Magyarországon, de a világ 170 pontján...

**A döntés az Ön kezében van.**

Tudjon meg többet weboldalunkon: [sandwashplant.weir](http://sandwashplant.weir)

Copyright © 2020, Weir Minerals Australia Limited. All rights reserved. 202003/AU1114

**WEIR**  
Minerals

# Applicability of mineral raw materials in the food industry and agriculture as nanomaterials – A review

## Az ásványi nyersanyagok nanoanyagként való alkalmazhatósága az élelmiszeriparban és a mezőgazdaságban – áttekintés

RENÁTA ZÁKÁNYINÉ MÉSZÁROS<sup>1</sup>, BALÁZS ZÁKÁNYI<sup>2</sup>,  
MÁTYÁS KRISZTIÁN BARACZA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Senior Research Associate, University of Miskolc, Research Institute of Applied Earth Sciences

<sup>2</sup>Associate Professor, University of Miskolc, Institute of Water and Environment Management

<sup>3</sup>Senior Research Associate, University of Miskolc, Research Institute of Applied Earth Sciences

*There are thousands of minerals on Earth, and some of them are used in various fields of industry. Nanomaterials have unique application properties, mainly related to their dimensional properties. These materials have a much larger surface area than the full-size version of the same materials. Clay minerals can change their physical and chemical properties through adsorption and desorption of various ions. Because of these properties, nanomaterials are widely used in industry and agriculture. The food industry and agricultural sector are increasingly using these materials. Bentonite, zeolite and illite are already used in the cosmetics industry and are also widely used as packaging materials. On the other hand, the direct application of nanomaterials in the food industry isn't yet widespread; rather, these materials are used to facilitate one stage of the processing process. Nanomaterials, including clay minerals, are likely to play an important role in the development of the food industry. With this in mind, the aim of our work was to review and summarize the current applications. In the first part of our study, we summarize the main features of dispersed systems and the characteristic properties of clay minerals that can be considered significant from the point of view of applicability in agriculture and the food industry. We present the main types of nanoclays used in food and their typical uses, and finally summarize the possible future directions of use.*

*Több ezer ásványi anyag létezik a Földön, és ezek egy részét az ipar különböző területein hasznosítják. A nanoanyagok egyedi alkalmazási jellemzőkkel rendelkeznek, amelyek elsősorban méretbeli tulajdonságaikhoz köthetők. Ezek az anyagok sokkal nagyobb felülettel rendelkeznek, mint ugyanezen anyagok normál méretintervallumú változata. Az agyagásványok különböző ionok adszorpcióján és deszorpcióján keresztül képesek megváltoztatni a fizikai és kémiai tulajdonságaikat. E tulajdonságok miatt a nanoanyagokat széles körben használják az iparban és a mezőgazdaságban. Az élelmiszeripar és az agrárszektor egyre nagyobb mértékben használja ezeket az anyagokat. Bentonitot, zeolitot és illitet már használnak a kozmetikai iparban és csomagolóanyagként is elterjedt. Másrészt a nanoanyagok közvetlen alkalmazása az élelmiszeriparban még nem elterjedt, inkább a feldolgozási folyamat valamely szakaszának elősegítése érdekében alkalmazzák ezeket az anyagokat. Valószínűleg a nanoanyagok, köztük az agyagásványok, fontos szerepet fognak játszani az élelmiszeripar fejlődésében. Mindezeket figyelembe véve, munkánk célja a jelenlegi alkalmazások áttekintése és összefoglalása volt. Tanulmányunk első részében összefoglaljuk a diszperz rendszerek főbb jellemzőit, továbbá az agyagásványok jellegzetes tulajdonságait, melyek az agrár és élelmiszeripari alkalmazhatóság szempontjából jelentősnek mondhatók. Bemutatjuk a nanoanyagok élelmiszerben alkalmazott főbb típusait és a jellegzetes felhasználásokat, végül összegezzük a jövőbeli lehetséges felhasználási irányokat.*

### Introduction

The term 'nano' itself refers to the particles in the  $10^{-9}$  m interval. However, practically particles below 100 nm can be considered nanomaterials. The exact

particle size restrictions can be regionally different and vary in different fields of science. The European Commission accepted the recommendation about the definition of nanomaterials on 18 October 2011 [1]. According to this recommendation, nanomaterials are:

- ❑ Natural or unintentionally synthesized or produced materials which contain particles in the unbound state, as an aggregate or agglomerate, where at least 50 per cent of the particles are in the 1–100 nm size interval.
- ❑ In special cases and when concerns regarding the environment, health, security or competitiveness make it reasonable, the 50 per cent of the number particle size distribution threshold value can be replaced by a threshold value between 1 and 50 per cent.
- ❑ Besides, fullerenes, graphene platelets and single-wall carbon nanotubes, if one or more dimensions are under 1 nm, can also be considered nanomaterials.

### Short characterization of dispersed systems

A dispersed system is a material system in which one component is distributed in the other component. The distributed component, which is present in a smaller amount, is called dispersed material, while the other component, the matrix, is called continuous medium. In colloid or submicroscopic systems, the particle size of the distributed material ranges from 1 nm to 500–1000 nm, while in coarse dispersed or microheterogeneous systems, the particle size is over 1  $\mu\text{m}$ : they can be seen with a microscope. The degree of dispersion is an important property of the disperse system. There is no sharp boundary line between the three size intervals: the detergents, colouring matters, and humic substances are at the lower limit of the colloid dimension, while the upper limit is the size of the soil particles. The fine disperse systems contain particles between 1  $\mu\text{m}$  – 1 nm. They are called colloid solutions or sols. While coarse solid particles are dispersed in the liquid medium, the system is called coarse dispersion or suspension. The main difference between the two types of systems is that in coarse dispersions, the phase separation takes place by gravitational forces, and the particles are sedimenting.

### Stability of dispersed systems

There are differences between the sedimentation (kinetic) and aggregative stability of a dispersed system. Sedimentation stability is the stability against gravitational force, i.e. a system is stable if the particles are not sedimenting in time. The fine dispersions with a high degree of dispersion are kinetically stable; they can be characterized by a diffusion–sedimentation equilibrium. Cease of the kinetic stability can be attributed to a) the sedimentation of particles in coarse dispersions, b) the phenomenon that the light particles (droplets) are buoying up to the interface, c) the isothermic evaporation of the small particles onto the

surface of the bigger particles (which also causes sedimentation) d) it can also be the consequence of the cease of the aggregative stability (bigger aggregates are formed and sedimentation occurs then).

Aggregative stability is the stability against association and compaction. The particles tend to stick to each other during their motion and collision if the attractive forces are higher than the repulsive forces. Therefore, aggregates are formed, and this process is called coagulation. It can be perikinetic (as a result of Brownian motion) and ortokinetic (enhanced by stirring, flowing or sedimentation). If the particles can partially maintain their separateness, the droplets grow together slowly; the process is called coalescence.

The stability of a colloid system is determined by the magnitude and resultant of the repulsive and attractive forces of the particles. During the Brownian motion, the following forces act between the particles.

Attractive forces are:

1. van der Waals attractive forces (universal forces, they are present between all particles),
2. attraction of hydrophobic surfaces (for instance, as a result of surfactant molecule adsorption),
3. polymer bridge type bonding between particles.

Repulsive forces are:

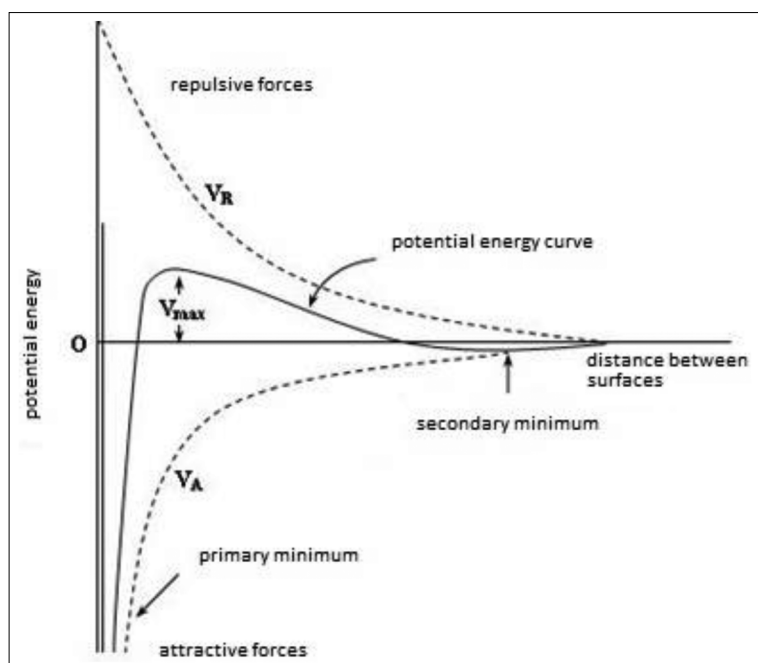
1. electrostatic repulsion (as a result of the overlapping of electric double layers),
2. formation of sub-surface hydrate layers (their overlapping results in repulsion),
3. steric stabilization (the macromolecules adsorbed on the surface of the particles interact, and repulsion evolves).

In the classic case (hydrophobic, charged particles), the main interacting forces are the van der Waals forces and the electrostatic repulsive forces [2–5]. The magnitude of the van der Waals forces depends on the particle size and the nature of the particles. The magnitude of the electrostatic repulsive forces depends on the effective Hamaker constant of the particles. The electrostatic repulsive forces evolve as a result of the overlapping of the electric double layer on the surface. Their magnitude is determined by the structure of the electric double layer, mainly by their thickness (which can be controlled by adding electrolytes), but also by their surface or Stern potential.

For these systems, the physical theory of colloid stability developed by Derjaguin–Landau–Verwey–Overbeek [2–4] is valid (DLVO theory). According to this, the distance dependence of the resultant of the repulsive and attractive forces between the particles is shown in *Fig. 1*.

As the magnitude of the van der Waals attractive forces are inversely proportional to the square or the





**Fig. 1.** Potential energy curve of two colloid particles,  $V_R$  – repulsive forces,  $V_A$  – attractive forces,  $V_{max}$  – change of their results as a function of the distance between surfaces [6]

cube of the distance between the surface of the particles and the electrostatic repulsive forces are decreasing exponentially as a function of the distance, at medium distances, a barrier appears on the interaction forces vs distance function. This energy barrier prevents the particles from approaching each other (by Brownian motion) to distances where the attractive forces are dominant. Calculation of these forces takes place by several methods in the scientific literature [2–5, 7, 8].

By adding electrolytes, the electric double layer can be shrunk, which results in the drop of the surface potential, and the potential barrier can be lowered; at a specific concentration, it can be abolished. At this condition, the particles aggregate fast. The critical coagulation concentration (ccc) is the concentration where this fast aggregation occurs, or more precisely, the minimum concentration whose increase does not accelerate the aggregation. If this aggregation results from the shrinking of the EDL, the process is called concentration coagulation (1-1, 2-1 electrolytes), ccc is inversely proportional to the sixth power of the valence of the counterions ( $z$ ), while if it is caused by the decrease of the Stern potential (in the presence of high valence cations or surfactant ions),  $ccc \sim 1/z^2$ .

In the case of hydrophilic particles and if surfactant or polymer adsorption also occurs, so-called non-DLVO forces are also present (listed above, attractive and repulsive forces 2–3). The effect mechanism of these are discussed in the scientific literature [2–5, 7–9]. The destabilization of the hydrophilic colloids occurs if the surface hydrate layers are destructed (for

instance, the rise of the temperature) or if dehydrolyzing ions (for instance, sulphate) or organic solvents (alcohols) are added.

### Role of colloidal stability in food industry applications

In order to capitalize on the beneficial effects of nanoparticles used in the food industry, their colloidal state should be retained, or in other words, their colloidal stability is of utmost importance.

There are several recent studies in the scientific literature where the aim of the research is to keep or increase the colloidal stability of the system. Nanoscale zein (a protein extracted from maize) particles can be used as carriers. It has high coating capacity, biocompatibility and biodegradability. Therefore, it can be used to enhance the delivery of enzymes, drugs and essential oils. However, low colloidal stability of such dispersions was reported. In order to increase their colloidal stability, the encapsulation of zein nanoparticles was found to be an effective solution [10].

There is a similar concern regarding resveratrol, a polyphenolic compound used in pharmacology due to its anti-cancer, anti-inflammatory, and antioxidant effects. Poor solubility and low colloidal stability hinder its application in the industry. However, it was found that the clinical effectiveness of resveratrol can be improved by encapsulating it into a food industry product, namely into soy protein isolate nanoparticles: their solubility, stability and bioavailability can be improved by this method [11].

The colloidal stability of whey protein concentrate was investigated [12] in the presence of green tea polyphenols. It was found that polyphenol concentration and pH play an important role in the colloidal stability of the mixture. Over a threshold concentration, the complexes become insoluble, and precipitation is formed. Green tea polyphenols can be considered protein cluster size modifiers. Moreover, they can affect not only the colloidal stability of the mixture but also the gelation process of the whey protein concentrates. At a proper polyphenol concentration, both the colloidal stability of the mixture and the health-promoting effects of green tea can be preserved.

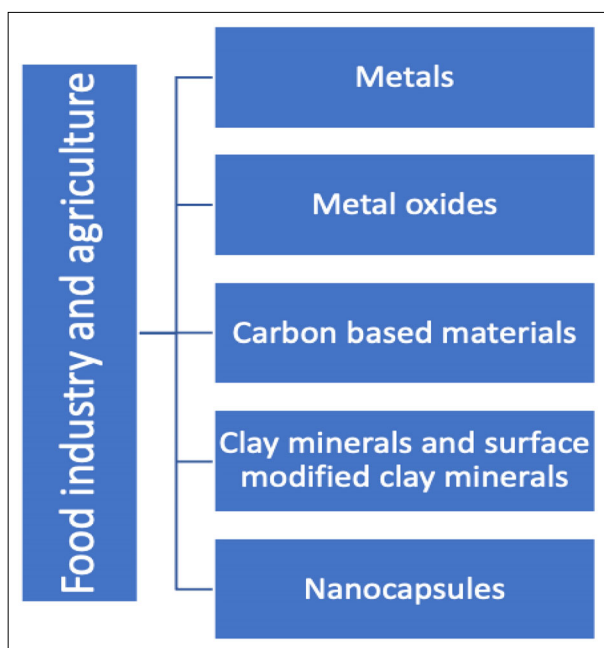
A recent study [13] summarized the beneficial effects of the nanoencapsulation of bioactive compounds (polyphenols, carotenoids, vitamins) used in nano-delivery systems for agriculture. Chitosan, gum arabic, soya bean polysaccharides, zein, starch, whey

protein isolates, soy protein and fish oil, were mentioned as potential nature-derived polymers for encapsulation. It is stated that the polymer nanoencapsulation of most of the bioactive compounds improves solubility, cell uptake and bioavailability. In some cases (curcumin encapsulated in chitosan and gum arabic, lutein encapsulated in starch, folate B9 encapsulated in whey protein isolate and resistant starch), the nanoencapsulation also resulted in the improved stability of the bioactive compound.

Food industry nanoemulsions also occur: an ultrasound-assisted water-in palm oil nanoemulsion was developed [14], and the optimized composition was determined by taking the effects of polyglycerol polyricinoleate and sodium chloride on the stability into account.

### Application of nanoparticles in food and products related to food

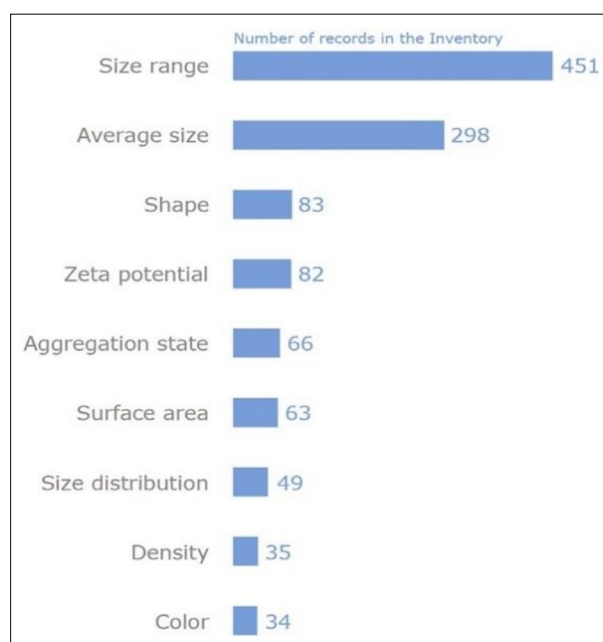
Nanoparticles have several food and agriculture application fields. The food industry and the agrarian sector are using these materials to an increasing extent [15, 16]. The development of nanocomposite pesticides, chemical fertilizers and other agrochemical materials takes place in the field of primary production (agriculture). The application of nanoparticles led to innovative packing materials, which improved the safety and storability of the products. Nanoparticles are developed to prevent the microbial decay of packed food, improve the colours, tastes, and texture and enhance the biological availability of vitamins and minerals [17].



**Fig. 2.** Types of nanomaterials used in the food industry and agriculture

Generally, nanoparticles can be divided into three categories: inorganic nanoparticles and combined organic/inorganic (surface-modified) nanoparticles. Inorganic nanoparticles are usually metals and metal oxides; they are mainly used due to their antimicrobial characteristics [18–20]. Surface-modified nanoparticles add some functionality to the matrix, for instance, antimicrobial activity or preservative (as a result of oxygen absorption) – they are generally clay minerals, which are a subject of interest nowadays. Groups of nanomaterials used in the food industry are shown in Fig. 2.

Evaluation of the overview of the scientific literature showed that more than two third of the publications are related to the usage in foods, and only a small percentage discusses agricultural or forage applications. Only a few (6) nano-products are identified in the agricultural sector. Many nano-products are currently being developed. However, only a few exist at the moment [21]. Approximately half of the applied nanomaterials are inorganic, including metals, metal oxides, completely carbon-based materials (mainly carbon nanotubes, some fullerenes and soot) and clay. The nanocomposites are mainly (bio) polymers containing clay or other surface-modified materials. Another huge part of the publications deals with the application of nanocapsules [22–24], which can be called nanocapsules, nanocarriers, nanoemulsions or micelles [25]. In summary, it can be stated that a few nanomaterials give the majority of the materials applied in this field: silver, titanium dioxide and silicon dioxide are most frequently used in nanocapsules.



**Fig. 3.** Physical-chemical characteristics of NM types in the agriculture/forage/food sector. The number indicates the number of uses in the collected scientific literature [26]

Most of the analyzed studies focus on the application in the products. *Figure 3* summarizes the most important physical-chemical characteristics which are contained in these papers. The size interval or the average particle size of the nanomaterials is the most frequently examined. Only a small part of the publications describe other important physical-chemical properties like shape, zeta potential, aggregation state and particle size distribution.

### Clay minerals

Out of the above-listed nanomaterials, the surface characteristics of the clay minerals are summarized in this chapter. Besides, the typical parameters of the Hungarian bentonite and kaolin occurrences are introduced. Studying the surface properties introduced here can affect the applicability of these clay minerals as nanomaterials to a great extent, among others, in the fields of the agrarian economy and the food industry.

Clays are consolidated or unconsolidated sedimentary rocks, while rocks which contain more than 25–30 per cent of grains under 1 micron and whose carbonate content does not exceed 15 per cent are called clay [27].

The structure of clay minerals can be characterized by the following. The size of the silicate tetrahedron (T) unit is  $0.456 \text{ nm} \times 0.795 \text{ nm}$ . The silicate tetrahedron sheets are connected by sheets of octahedra (O) between them, with cations located in their centre. The octahedral structures can be trioctahedral or dioctahedral, depending on the valence (divalent or trivalent) of the cation in the centre of the octahedra. Thus, the fundamental unit of the structure is the tetrahedral and octahedral sheets, where the tetrahedra are usually  $\text{SiO}_4$  tetrahedra, in which often  $\text{Si} \rightarrow \text{Al}$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ) substitution occurs, while in the octahedral layers, the cation is usually Al, Mg, Fe ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), or rarely: Li, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn; the anion: at two vertices  $\text{OH}^-$ , at other vertices  $\text{O}^{2-}$ . The tetrahedra are connected to each other via a mutual  $\text{O}^{2-}$  ion. The T and the O sheets, along with the mutual  $\text{O}^{2-}$  ion, construct a profile which is of the hexagonal cross-section. The divalent cations are connected to the silicate tetrahedron chains with  $\text{MgO}_4(\text{OH})_2$  octahedra. The octahedra continuously fill the octahedron sheet there. These are the trioctahedral structures. On the contrary, in the case of trivalent cations, in the tetrahedron and octahedron sheets, every third octahedron is empty in the octahedron chains that construct the sheets. These structures are called dioctahedral structures. Thus, the general structure of layer silicate minerals is the alteration of tetrahedron and octahedron sheets. The structure order can be categorized into two types: TO and TOT.

In TO(1:1) structures, the alteration of tetrahedron and octahedron sheets occurs. In TOT(2:1) type structures, there is an octahedron sheet between two tetrahedron sheets, and this three-unit block is the main unit of the lattice.

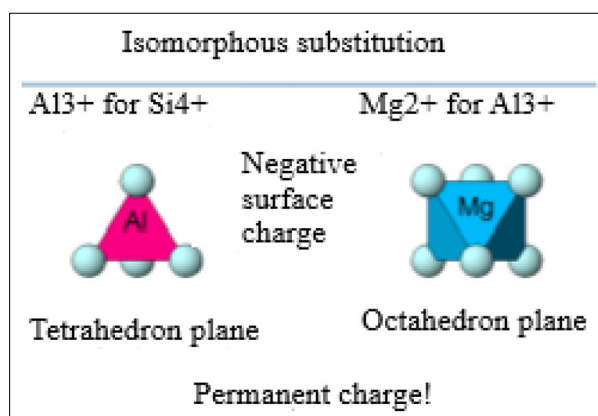
Their general feature is that the Si:Al and Al:Mg ratio in the lattice and their substitution are altering. Their other characteristics are water intrusion between the layers, good adsorption properties, ion exchange in the surface, in the inner layers and along the edges, low permeability, huge specific surface, and swelling capacity.

### Formation of surface charges

Solid surfaces can bear charges in two different ways:

- ❑ permanently: the solid structure itself contains lattice charge defect sites,
- ❑ temporarily: as a result of the surface functional groups reaction (for instance,  $\text{vH}^+$  association or dissociation) [6].

The charges of the permanently charged particles (for instance, montmorillonite, illite, zeolite) are the charge defect sites, which are at fixed spots in the lattice. Thus, there is a permanent charge density on the surface. In the crystal lattice of the  $\text{Al}^{3+}$  and the  $\text{Si}^{4+}$  ions, the surface charge density, which can be associated with a non-stoichiometric charge deficit originating from isomorphous substitution, evolved during the formation of the particles, is constant (*Fig. 4*).



*Fig. 4. Scheme of isomorphous substitution in silicates* [28]

The formation of temporary charges (*Fig. 5*) implies chemical reactions occurring at solid/water interface layers. Therefore, for each system, the unique material characteristics, i.e. the chemical properties of the potentially charged solid and dissolved materials, should be taken into account. Besides the chemical quality of the surface (for instance, the quality and density of the active spots), on temporarily charged particle surfaces, the solution's composition also de-

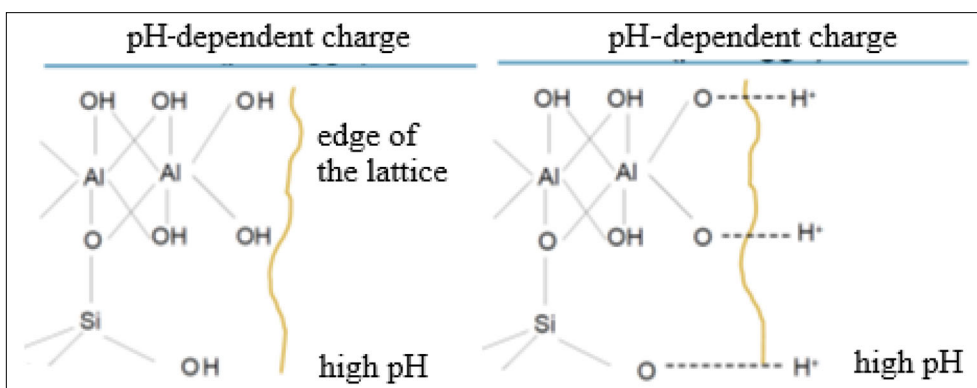


Fig. 5. Mechanism of formation of surface charges between clay mineral particles besides the formation of changeable (pH-dependent) charges [28]

terminates the charges' formation. An electric double layer evolves around the particles due to the ion distribution between the charged solid/water interface and the aqueous bulk phase.

In the studies of Tombácz and Szekeres [29] and Tombácz et al. [30], the effect of pH change on the surface charge of particles in the case of montmorillonite 2:1 and kaolin 1:1 suspensions was studied. It was found that the point of zero charges (PZC) is at pH ~ 6.5 for OH groups located at the edges of montmorillonite lamellae. According to calculations made for protonation and deprotonation reactions of different OH groups, it can be said that this PZC value is less basic than Al-OH and less acidic than Si-OH. At the edges of montmorillonite pHPZC ~ 6,5, while at the surface of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pHPZC ~ 8 and in the case of SiO<sub>2</sub> pHPZC < 4. Therefore under pH = 6.5, as a result of the protonation of the Al-OH groups located at the edge of clay minerals, positive charges appear. On the basis of these, it was assumed that these charges, which are oppositely charged sites related to the surface, can only appear in an acidic medium, and approximately under pH = 4, the number of positive charges at the edges can reach as much as 1 per cent of the total charge of the surface. There are also similar results obtained for kaolin during comparative investigations [31].

#### Kaolin

Kaolin consists mainly of kaolinite and illite. Kaolinite belongs to the group of clay minerals within the class of phyllosilicates. It consists of two sheets: a hydrargillite structured, octahedral Al(OH)<sub>3</sub> sheet

Table 1. Data of bentonite and kaolin suspensions [32]

	Bentonite	Kaolin
Concentration	1.3 g/L	1.4 g/L
pH (at 23 °C)	7.8	6.4
Electric conductance	93.9 mS/cm	2.54 mS/cm

is bound to a tetrahedral [Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>] silicate plane. The altering sheets are bound by a hydrogen bond (via O<sup>-</sup> and OH<sup>-</sup> ions), which leads to different structural variations (kaolinite, dickite, nakrite).

#### Bentonite

Bentonite is a mineral formed via weathering of silicates whose montmorillonite content is a minimum of 75 per cent [27]. Montmorillonite is a dioctahedral structure, where from each of three octahedral positions, two are occupied by trivalent cations (primarily Al<sup>3+</sup>), while the remaining uncompensated negative charge is occupied by cations with ion exchange potential [27]. An important characteristic of bentonites is the fine grains and their dimensions. The size of bentonite particles is in colloidal, i.e. they are between

Table 2. Data for bentonite from Mád [32]

Colour	Ochre
Chemical composition after drying at 140 °C	%
SiO <sub>2</sub>	62.53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5-2.34
TiO <sub>2</sub>	0.23
CaO	1.57
MgO	1.77
Na <sub>2</sub> O	0.54
K <sub>2</sub> O	1.09
Lost of ignition (LOI)	8.15
Cation exchange capacity	mg eq./100 g
Ca <sup>2+</sup>	37.5
Mg <sup>2+</sup>	24.3
Na <sup>+</sup>	3
K <sup>+</sup>	2.7
H <sup>+</sup>	1.7

Table 3. Data for kaolin from Mád [32]

Colour	White
Chemical composition after drying at 140°C	%
SiO <sub>2</sub>	72.23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.53
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2
TiO <sub>2</sub>	0.19
CaO	1.37
MgO	1.22
Na <sub>2</sub> O	0.37
K <sub>2</sub> O	0.62
Lost of ignition (LOI)	0.13

the 500 nm – 1 µm interval. The thickness of the bentonite lattice sheets is between 1.5–100 microns, while their diameter is around 30–200 microns. There are significant differences in size, which fact explains the differences between the basic characteristics of bentonites. Thus, it is very important to know the grain dimensions of bentonites before investigations.

The suspension of bentonite from Mád can be characterized by the following data (Tables 1–3) measured earlier by [32].

By studying Fig. 6, it can be observed that the particle size of bentonite ranges between 1–100 µm, with most of the particles in the 5–100 µm interval.

## Applications in the agricultural production

Nano pesticides and other nanosize agrochemical materials are applied during agricultural production to improve their effectiveness [34]. It can be reached by reducing the particle size of the chemical agents to the nano interval; they are mixed into nanoemulsions or nanodispersions or built into solid lipid or polymer capsules [35]. The chitosan-based nanocapsules (polysaccharides from chitin) have multiple agrochemical uses. Solid lipid and polymer capsules filled with carbendazim and tebuconazole are considered to be novel fungicides. According to the scientific literature, the nanocapsules have good endurance, the fungicide agents are released from them gradually, and their harmful effects on the growth of plants are lower than those of present commercially available products [36]. Porous silicon oxide of the cavernous structure was investigated in the aspect of controlled release of validicine and 2,4-dichloro-phenoxyacetate herbicide. The surfactant-based nanoemulsions were investigated as beta-cipermetrin insecticide penetration systems [37]. Nanogels containing pheromone-methyl-eugenol are proved to be cheap solutions as much less amount was needed than the dosage at normal application. Natural nanosized ashes and inorganic metal nanoparticles were investigated as an insecticide, antimicrobial or antifungal agents. Apart from the protection of plants and food industry products from pests, nanotechnology also improves the quality of

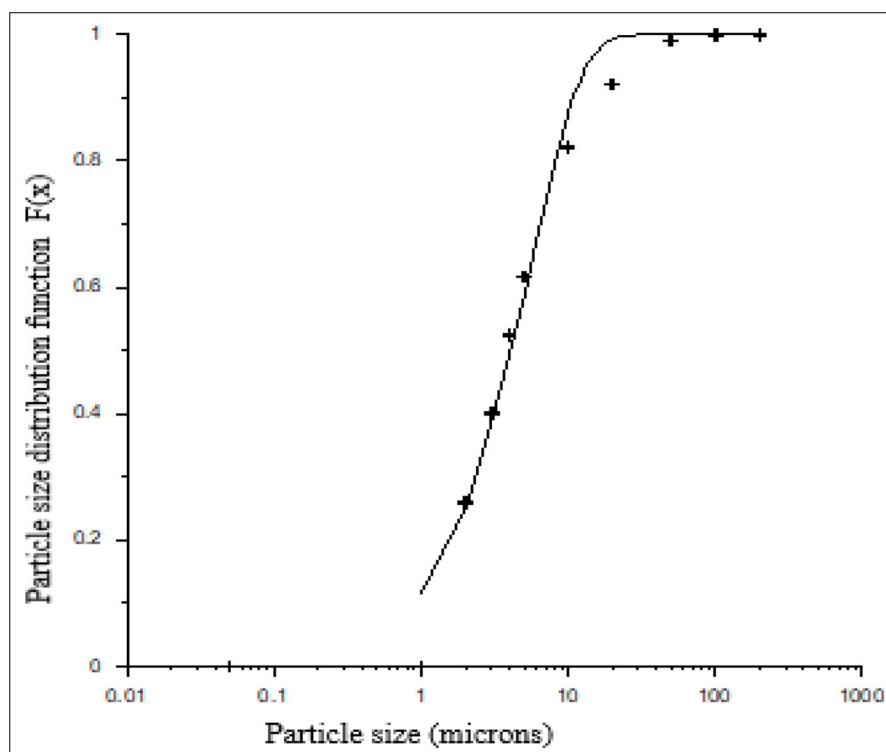


Fig. 6. Particle size distribution of commercially available bentonite from Mád, Hungary, where  $F(x)$  is the cumulative mass fraction [33]

plant production, potentially decreasing the amount of the needed chemical fertilizer as it influences both the nutrition uptake of the root and the water transport in the soil [38].

### Forage applications

Only a few nanomaterial applications are available as forage additives; they are rather under development. Besides, there is no significant information about the applicability of some food additives like vitamin or nutrient capsules as forage additives. Most development and tests aim to enhance the digestion of forage by the adsorption of bacteria and toxins. Probably the antibacterial nanomaterials act like conventional antibiotics and can be added to the drinking water of animals [39]. The mycotoxin pollution of animal forage is a worldwide problem; it can cause serious illnesses in livestock. It was found that clay minerals (like montmorillonite-based nanomaterials) or other nanomaterials (for instance, polystyrene-based particles) adsorb mycotoxins [40]. Decreasing particle size to nanosize may increase the absorption of nutrients, as was shown by iron [41] and selenium: they improved the forage digestion of sheep substantially. Nano forms of selenium as micro-nutrients also showed increased bioavailability in fish [42] and livestock [43]. When no forage was used, the addition of copper nanoparticles or injection of copper sulphate into chicken eggs increased the conversion rate of forage as a result of muscle growth in the end period of breeding, and it also decreased the mortality [44]. Finally, bioconjugated nanoparticles (capsules) were investigated in forage and animal medicine products in the aspect of slow release of used nutrients or active substances [45].

### Applications in the food industry

#### *Applications in food additives and food supplements*

Nanotechnology applications in food production involve food additives which improve the stability of food during processing and storage, improve the product characteristics or enhance the bioavailability of the nutrients. There are several such food additives in the scientific literature; the most important of them is synthetic amorphous silicon dioxide (SAS). It can be used as a cleaning agent for beverages or an anti-caking and texturing agent in many powdered food products (E551), in which they are at least partially in nano size [46]. Other anti-caking agents are used as well, including calcium silicate, sodium aluminosilicate, calcium phosphate, sodium ferrocyanide and microcrystalline cellulose. In the scientific literature, there is no available information on whether these materials are (partially) in the nanosize interval.

Another important food additive is titanium dioxide (E171). It is used as pigments in some foods to enhance their white colour, for instance, in dairy products and sweets. TiO<sub>2</sub>, known for its whitening effect, cannot be considered a novel material, but it can contain nanosized particles during production [47]. It is also used as a flavour enhancer in different foods like dried vegetables, nuts, seeds, leaves and mustard, but also in beer and wine. TiO<sub>2</sub> in foods is of growing interest, and one recent study reports that 5–36 per cent of the titanium dioxide in ordinary foods is in the nanosize interval [48]. Nano-form titanium dioxide is also used as an antimicrobial agent to inactivate the disease-causative agents, sometimes combined with other compounds like nickel oxide or cobalt [49].

Iron oxide is mainly used as a food colourant. There is no information about the size of the particles. However, it can be assumed that they are in the micrometre size interval as they are produced by the grinding of larger particles. Iron nanoparticles are considered as health preserving food supplements since iron deficiency is one of the most frequent micronutrient deficiencies throughout the world. Solubility and bioavailability of the iron compounds can be improved by decreasing the primary particle size, which also results in the growth of the specific surface. The nanostructured iron compounds can also be useful in increasing the iron content of some foods [50].

Apart from the additives which improve the food itself or the taste of the product, nano-injection systems are also applied to increase the bioavailability of the nutrients. Nano-encapsulating involves the infiltration, absorption or dispersion into the vesicles or their surface, preserving the bioactive substances from biodegradation and improving the stability and solubility (for instance, solubilization of a hydrophilic substance into hydrophobic matrixes and vice versa).

#### *Applications in materials in contact with food*

Nano additives and nanotechnology have applications in different materials which are in contact with food. These are food packaging, food storage boxes, cooking machines, dishes, panels of devices, and nano sieves/membranes.

In the food industry, the application of nanomaterials in packages and food storage boxes is the most important type of application of nanotechnology to increase the storage time while the products can remain fresh [51]. The so-called nanocomposites decrease the oxygen permeability of the food packaging materials and also the carbon dioxide emission [52]. There are thermosoftening polymers containing nanosize inclusions. These inclusions are primarily clay minerals (2 wt%) added to polypropylene-based nanocomposites or polyamide plastic foils (for instance,

Durethan® meat package) [53]. Other examples of filling materials are carbon nanotubes, metals, metal oxides, cellulose, polymer resins or nanoparticles of fibres. The clay minerals also improve the ultimate tensile strength and thermal properties. Therefore, polymer-clay nanocomposites can be considered new food package materials. The polyamides layered by silicate barriers can have other beneficial characteristics like thermal buffering [54]. In low-density polyethylene foils, the hybridization of nano-clays contributes to the lowering of the diffusion rate. Thus, it might be capable of retaining the antibacterial and antimycotic volatile oils as well [55]. Nanocomposite films enriched with silicate nanoparticles or nanocrystals can be used for plastic beer bottles, for instance, Nanocor [56], as it was reported in the USA. Carbon nanotubes can be used to improve heat and mechanical characteristics and to introduce antimicrobial effects. Nanomaterials can be built into packages of biodegradable food. For instance, TiO<sub>2</sub> nanoparticles in biodegradable polylactide (PLA) composite foils improved the heat and mechanical properties; on the other hand, they increased the photo degradability of the package as a result of UV adsorption. Phase shift agents built-in nano and micro-size polycaprolactone or polystyrene beads contribute to the thermal buffer capacity increase of the food package systems, and they also improve the cold chain preservability [26].

### Summary, future trends

The application of nanotechnology has been attracting more and more attraction in the food industry as well. Therefore, it is useful to summarize the recent trends regarding this topic.

It is very important that a nanomaterial should be colloidally stable to preserve its beneficial properties. In our review paper, first, the fundamentals of colloidal stability are discussed. Subsequently, the possibilities of enhancing colloidal stability are introduced with some recent examples from the food industry. It can be said that the nanoencapsulation method of less soluble compounds is the most frequently used stability enhancement in the food industry. Concentration, pH and salt content can also influence the stability of the nanosystem.

Research of new products and application of nanomaterials in agriculture/forage/food are of growing interest and variety.

Although nanotechnology offers great possibilities for developing vegetable fertilizer products, only a few have been patented so far [57]. On the other hand, several companies (for instance, Syngenta, Bayer, Monsanto, Sumitomo, BASF and Dow Agro Sciences) issued patents for the manufacturing and application of encapsulated products available for

producing nano pesticides. Some nano-products are already in the market (mainly in the USA), like Nanocid®-based pesticides and Chitosan. In the EU, there are only a few reported nano-products. Thus, it can be expected that the nano-agrochemical materials emerging in the EU market will not be based on new nanomaterials; they will be composed primarily of nanoemulsions/dispersions of earlier registered agents.

Nanomaterial applications in animal forages are mainly aimed at enhanced (selective) bioavailability of micro-nutrients, and it also ensures a treatment possibility of harmful levels of mycotoxins. Though it can be expected that some food processing agents would be applied in forage production [15], we could not find any paper focusing exactly on this application. Titanium dioxide, which can also have nanosize fractions, has become a forage and food additive in the EU [58].

### Aknowledgements

The research was carried out in the framework of the GINOP-2.3.2-15-2016-00010 “Development of enhanced engineering methods with the aim at utilization of subterranean energy resources” project of the Research Institute of Applied Earth Sciences of the University of Miskolc in the framework of the Széchenyi 2020 Plan, funded by the European Union, co-financed by the European Structural and Investment Funds.

We would like to thank Ákos Pintér, who contributed greatly to the publication of the work in English.

### IRODALOM

- [1] EC (2011): Commission recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial (2011/696/EU). EC. (Ed.) Vol. Official Journal L 275, 38-40.
- [2] Friedriksberg, D. A. (1986): A Course in Colloid Chemistry, Mir Publisher, Moscow
- [3] Shaw, D. J. (1986): Bevezetés a kolloid és felületi kémiába (Introduction to Colloidal and Surface chemistry – a book), Budapest, Műszaki Könyvkiadó. (in Hungarian)
- [4] Szántó, F. (1987): Kolloidkémia alapjai (Basics of Colloid Chemistry), Debrecen, Gondolat. (in Hungarian)
- [5] Liang Y., Hilal N., Langston P. and Starov V. (2007): Interaction forces between colloidal particles in liquid: Theory and experiment. *Advances in Colloid and Interface Science*. Vol. 134–135, 151–166.
- [6] Bárány, S. (2014): A kolloidkémia alapjai (Fundamentals of colloidal chemistry). II. Rákóczi Ferenc Kárpátaljai Magyar Főiskola (Rákóczi Ferenc II Transcarpathian College of Higher Education). Beregszász (Beregovo), 2014. ISBN 978-966-2303-12-4 (a book). (in Hungarian)
- [7] Hough D.B. and White L.R. (1980): The calculation of Hamaker constants from Lifshitz theory with app-

- lications to wetting phenomena. *Advances in Colloid and Interface Science*. Vol. 14, Issue 1., 3–41.
- [8] Bowen, R. and Jenner F. (1995): Theoretical descriptions of membrane filtration of colloids and fine particles: An assessment and review, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 56, 141–200, ISSN 0001-8686, [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(94\)00232-2](https://doi.org/10.1016/0001-8686(94)00232-2).
- [9] Zapolskii A.K. and Bárány S. (1987): *Koaguljanti i flokkuljanti v processah ochistki vodi*, Khimiya (Coagulants and flocculants in the process of water cleaning, Chemistry) Publisher, Leningrad. (in Russian)
- [10] Pascoli, M., de Lima, R. and Fraceto L. F. (2018): Zein Nanoparticles and Strategies to Improve Colloidal Stability: A Mini-Review. *Frontiers in Chemistry*. Volume 6, Article 6. DOI: 10.3389/fchem.2018.00006, <http://www.frontiersin.org>
- [11] Pujara, N., Jambhrunkar, S., Wong, K. Y., McGuckin, M. A. and Popat, A. (2017): Enhanced colloidal stability, solubility and rapid dissolution of resveratrol by nanocomplexation with soy protein isolate. *Journal of Colloid and Interface Science* 488, DOI: 10.1016/j.jcis.2016.11.015, 303–308.
- [12] von Staszewski, M., Rosa, J. and Pilosof, A. (2011): Influence of green tea polyphenols on the colloidal stability and gelation of WPC, *Food Hydrocolloids*. 25 (5), 1077–1084, DOI: 10.1016/j.foodhyd.2010.10.004.
- [13] Sampathkumar K., Tan, X. T., Loo and S. C. J. (2020): Developing Nano-Delivery Systems for Agriculture and Food Applications with Nature-Derived Polymers. *iScience*, Volume 23, Issue 5, <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101055>
- [14] Raviadaran, R., Ng, M. H., Manickam, S. and Chandran, D. (2019): Ultrasound-assisted water-in-palm oil nanoemulsion: Influence of polyglycerol polyricinoleate and NaCl on its stability. *Ultrasonics Sonochemistry*. Vol. 52., 353–363, DOI: 10.1016/j.ultrsonch.2018.12.012
- [15] Chaudhry, Q., Scotter, M., Blackburn, J., Ross, B., Boxall, A. and Castle, L. (2008): Applications and implications of nanotechnologies for the food sector. *Food Additives & Contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 25, 241–258.
- [16] Duran, N., and Marcato, P. D. (2013): Nanobiotechnology perspectives. Role of nanotechnology in the food industry: a review. *International Journal of Food Science and Technology*, 48, 1127–1134.
- [17] Bouwmeester, H., Brandhoff, P., Marvin, H.J.P., Weigel, S. and Peters, R.J.B. (2014): State of the safety assessment and current use of nanomaterials in food and food production. *Trends Food Sci. Technol.* 40(2):200–210
- [18] Rezić, I., Haramina, T. and Rezić, T. (2017): Metal nanoparticles and carbon nanotubes—perfect antimicrobial nano-fillers in polymer-based food packaging materials. In: *Food Packaging (a book)*. Academic Press. 497–532.
- [19] Jafarzadeh, S., Salehabadi, A. and Jafari, S. M. (2020): Metal nanoparticles as antimicrobial agents in food packaging. In: *Handbook of Food Nanotechnology. Applications and Approaches (a book)*. Academic Press. 379–414.
- [20] Nikolic, M. V., Vasiljevic, Z. Z., Auger, S. and Vidic, J. (2021): Metal oxide nanoparticles for safe active and intelligent food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, Vol 116, 655–668.
- [21] Perlatti, B., Luisa de Souza Bergo, P., Fatima das Graças, M., da Silva, F., Batista Fernandes, J. and Rossi Forim, M. (2012): *Polymeric nanoparticle-based insecticides: A controlled release purpose for agrochemicals*. Tech Publisher.
- [22] Zambrano-Zaragoza, M. L., Mercado-Silva, E., Gutiérrez-Cortez, E., Castaño-Tostado, E. and Quintana-Guerrero, D. (2011): Optimization of nanocapsules preparation by the emulsion–diffusion method for food applications. *LWT – Food Science and Technology*, Vol. 44, Issue 6, 1362–1368.
- [23] Sotelo-Boyás, M. E., Correa-Pacheco, Z. N., Bautista-Bañosa, S. and Corona-Rangela, M. L. (2017): Physicochemical characterization of chitosan nanoparticles and nanocapsules incorporated with lime essential oil and their antibacterial activity against food-borne pathogens. *LWT – Food Science and Technology*, Vol. 77, 15–20.
- [24] Granata, G., Stracquandano, S., Leonardi, M., Napoli, E., Consoli, G. M. L., Cafiso, V., Stefani, S., Geraci, C. (2018): Essential oils encapsulated in polymer-based nanocapsules as potential candidates for application in food preservation. *Food Chemistry*, Vol. 269, 286–292.
- [25] de Kruijff, C. G. and Huppertz, T. (2012): Casein micelles: size distribution in milks from individual cows. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 4649–4655.
- [26] Peters, R. J. B., Bouwmeester, H., Gottardo, S., Amenta, V., Arena, M., Brandhoff, P., Marvin, H. J. P., Mech, A., Moniz, F. B., Pseudo, L. Q., Rauscher, H., Schoonjans, R., Undas, A. K., Vettori, M. V., Weigel, S. and Aschberger, K. (2016): Nanomaterials for products and application in agriculture, feed and food, *Trends. Food Science & Technology*, Vol. 54, 155–164, ISSN 0924-2244, <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.06.008>.
- [27] Egerer, F. (1999): *Ásványtan II. Miskolci Egyetemi Kiadó*. (in Hungarian)
- [28] Zákányiné Mészáros, R. (2010): *Agyagásvány szuszpenziók flokkuláltatása hidrolizáló sókkal, tenzidekkel, polimerekkel, ezek elegyeivel, és a képződött aggregátumok szilárdsága (Flocculation of clay mineral suspensions with hydrolyzing salts, tensides, polymers and their mixture, strength of the formed flocs)*. University of Miskolc. (Doctoral Dissertation, In Hungarian)
- [29] Tombác, E. and Szekeres, M. (2004): Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Applied Clay Science*, 27, 75.
- [30] Tombác, E., Nyilas, T., Libor, Zs. and Csanaki, Cs. (2004): Surface charge heterogeneity and aggregation of clay lamellae in aqueous suspensions. *Progress in Colloid and Polymer Science*, 125, 206.
- [31] Tombác, E. and Szekeres, M. (2006): Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite. *Applied Clay Science*, 34, 105.
- [32] Bárány, S. and Mészáros, R. (2006): *Alumínium sók hidrolízis termékeinek nanorészecskéi és alkalmazá-*



- suk a víztisztításban (Hydrolysis product nanoparticles of aluminium salts and their application in water treatment). *Magyar Kémiai Folyóirat*, 112, 65. (in Hungarian)
- [33] Bárány, S. (1987): Vízközegű diszperz rendszerek flokkulálása polimerekkel (Flocculation of aqueous dispersions by polymers). *Magyar Kémikusok Lapja*, XLII., 410. (in Hungarian)
- [34] Gogos, A., Knauer, K. and Bucheli, T. D. (2012): Nanomaterials in plant protection and fertilization: Current state, foreseen applications, and research priorities. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60, 9781–9792.
- [35] Frederiksen, H. K., Kristensen, H. G. and Pedersen, M. (2003): Solid lipid microparticle formulations of the pyrethroid gamma-cyhalothrin e incompatibility of the lipid and the pyrethroid and biological properties of the formulations. *Journal of Controlled Release*, 86, 243–252
- [36] Campos, E. V. R., De Oliveira, J. L., Da Silva, C. M. G., Pascoli, M., Pasquoto, T. and Lima, R. (2015): Polymeric and solid lipid nanoparticles for sustained release of carbendazim and tebuconazole in agricultural applications. *Scientific Reports*, 5, 13809.
- [37] Wang, L. J., Li, X. F., Zhang, G. Y., Dong, J. F. and Eastoe, J. (2007): Oil-in-water nanoemulsions for pesticide formulations. *Journal of Colloid and Interface Science*. 314, 230–235.
- [38] Martínez-Fernandez, D., Barroso, D. and Komarek, M. (2016): Root water transport of *Helianthus annuus* L. under iron oxide nanoparticle exposure. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 1732–1741.
- [39] Pineda, L., Chwalibog, A., Sawosz, E., Lauridsen, C., Engberg, R. and Elnif, J. (2012): Effect of silver nanoparticles on growth performance, metabolism and microbial profile of broiler chickens. *Archives of Animal Nutrition*, 66, 416–429.
- [40] Kuzma, J., Romanchek, J. and Kokotovich, A. (2008): Upstream oversight assessment for agrifood nanotechnology: A case studies approach. *Risk Analysis*, 28, 1081–1098.
- [41] Mahler, G. J., Esch, M. B., Tako, E., Southard, T. L., Archer, S. D. and Glahn, R. P. (2012): Oral exposure to polystyrene nanoparticles affects iron absorption. *Nature Nanotechnology*, 7, 264–271.
- [42] Sarkar, B., Bhattacharjee, S., Daware, A., Tribedi, P., Krishnani, K. K., and Minhas, P. S. (2015): Selenium nanoparticles for stress-resilient fish and livestock. *Nanoscale Research Letters*, 10, 1–14.
- [43] Selim, N. A., Radwan, N. L., Youssef, S. F., Salah Eldin, T. A. and Abo Elwafa, S. (2015): Effect of inclusion inorganic, organic or nano selenium forms in broiler diets on: 2-Physiological, immunological and toxicity statuses of broiler chicks. *International Journal of Poultry Science*, 14, 144–155.
- [44] Mroczek-Sosnowska, N., Łukasiewicz, M., Wnuk, A., Sawosz, E., Niemiec, J. and Skot, A. (2015): In ovo administration of copper nanoparticles and copper sulfate positively influences chicken performance. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1–5.
- [45] Verma, A. K., Singh, V. P. and Vikas, P. (2012): Application of nanotechnology as a tool in animal products processing and marketing: An overview. *American Journal of Food Technology*. 7, 445–451.
- [46] Dekkers, S., Krystek, P., Peters, R. J. B., Lankveld, D. P. K., Bokkers, B. G. H. and Van Hoeven-Arentzen, P. H. (2011): Presence and risks of nanosilica in food products. *Nanotoxicology*, 5, 393–405.
- [47] Peters, R.J.B., Van Bommel, G., Herrera-Rivera, Z., Helsper, H. P. F. G., Marvin, H. J. P. and Weigel, S. (2014a): Characterization of titanium dioxide nanoparticles in food products: Analytical methods to define nanoparticles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62 (27), 6285–6293.
- [48] Weir, A., Westerhoff, P., Fabricius, L., Hristovski, K. and Von Goetz, N. (2012): Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products. *Environmental Science and Technology*. 46, 2242–2250.
- [49] Amna, T., Hassan, M. S., Yousef, A., Mishra, A., Barakat, N. A. M. and Khil, M. S. (2013): Inactivation of foodborne pathogens by NiO/TiO<sub>2</sub> composite nanofibers: A novel biomaterial system. *Food and Bioprocess Technology*, 6, 988–996.
- [50] Zimmermann, M. B. and Hilty, F. M. (2011): Nanocompounds of iron and zinc: Their potential in nutrition. *Nanoscale*, 3, 2390–2398.
- [51] Donatella, D., Clara, S., Marilena, P., Sossio, C. and Antonella, M. (2013): Polypropylene and polyethylene-based nanocomposites for food packaging applications. *Ecosustainable polymer nanomaterials for food packaging*. CRC Press, 143–168.
- [52] Silvestre, C. and Cimmino, S. (2013): *Ecosustainable polymer nanomaterials for food packaging*. New York: CRC Press.
- [53] Brody, A. L., Bugusu, B., Han, J. H., Sand, C. K. and McHugh, T. H. (2008): Innovative food packaging solutions e scientific status summary. *Journal of Food Science*, 73, pp. 107–116.
- [54] Johnston, J. H., Grindrod, J. E., Dodds, M., and Schimitschek, K. (2008): Composite nanostructured calcium silicate phase change materials for thermal buffering in food packaging. *Current Applied Physics*, 8, 508–511.
- [55] Shemesh, R., Krepker, M., Goldman, D., Danin-Poleg, Y., Kashi, Y. and Nitzan, N. (2015): Antibacterial and antifungal LDPE films for active packaging. *Polymers for Advanced Technologies*. 26, 110–116.
- [56] Nanocor (2016): URL: <http://www.nanocor.com/> Access date: 16 February 2016.
- [57] Peters, R. J., Brandhof, P., Weigel, S., Marvin, H., Bouwmeester, H. and Aschberger, K. (2014b): RIK-ILT and JRC. Inventory of Nanotechnology applications in the agricultural, feed and food sector. EFSA supporting publication EN-621. (pp. 125).
- [58] EFSA. (2016): European food safety authority panel on food contact materials, Enzymes, flavourings and processing aids), 2016. Scientific opinion on the safety assessment of the substance zinc oxide, nanoparticles, for use in food contact materials. *EFSA Journal*, 14 (3), 4408–4416.

# A kohásztól a nanotudományokig

## Interjú Kaptay Györggyel, aki 2022 májusában lett az MTA rendes tagja

### From metallurgy to nanosciences

#### Interview with George Kaptay, who was elected a member of the Hungarian Academy of Sciences in May 2022



*Prof. dr. Kaptay György kohómérnököt 2022 májusában választották a Magyar Tudományos Akadémia rendes tagjává. Ennek a ritka eseménynek a megünneplésére szerkesztőnk interjút készített Kaptay professzorral. Az interjúban a következő témák kerültek szóba:*

- i) Hogyan lehet a Magyar Tudományos Akadémia tagjává válni, mik a formai, szcientometriai feltételek és mikorra számíthatunk a következő kohómérnök tagságára?*
- ii) Melyek Kaptay professzor főbb tudományos eredményei, amelyek e magas elismeréshez vezettek?*

*Prof. dr. George Kaptay, a metallurgical engineer by education was elected in May 2022 as an ordinary member of the Hungarian Academy of Sciences. To celebrate this rare event, our Editor made an interview with professor Kaptay. In the interview the following subjects are discussed:*

- i) how to become a member of the Hungarian Academy of Sciences, what are the formal scientiometric conditions and when we can expect the next metallurgical engineer to become a member,*
- ii) what are the major scientific achievements of professor Kaptay that lead to this high recognition?*

**BKL:** Kohómérnökből kis hazánkban viszonylag ritkán lesz akadémikus. Miért van ez?

**KGy:** Ez valóban így van, de mielőtt azt hinnénk, hogy „nyomják Krahácsot”, gondoljunk bele a mennyiségi korlátokba. Az MTA-nak egy időben maximum 365 rendes vagy levelező (hazai) tagja lehet, kvázi minden napra jut egy akadémikus. Akadémikusválasztás 3 évente van, ekkor az időközben elhunytak helyére választanak új tagokat. Elsőre mindenki „levelező” tag lesz, majd ha 6 év után még mindig él, és mind a tudományos közéletben, mind a tudományos eredményeiben (publikációiban) tartja, vagy növeli az addigi szintet, akkor általában „rendes” taggá választják. Ez a maximum 365 tag összesen 11 tudományos osztály között oszlik meg, azaz nagy átlagban egy osztályra 30 tag jut. A Műszaki Tudományok Osztályán három szakcsoport működik, ezek egyike a „gépész-kohász” szakcsoport, akikre átlagban 10 tag jut. Azt, hogy ehhez képest sok vagy kevés az, hogy ketten vagyunk kohómérnök akadémikusok Roósz Andrással, nehéz megítélni. Egy lehetséges viszonyítási alap: a Miskolci Egyetemre a 2022 szeptemberében induló tanévre felvettünk összesen 101 gépészmérnök-hallgatót, 9 anyagmérnök-hallgatót és 3 kohómérnök-hallgatót

(www.felvi.hu), azaz összesen 12 potenciális „kohász”, akik tehát a felvett „gépész-kohász” alapanyag kb. 10%-át adják. Ebből a szempontból a jelenlegi 20%-os kohász arány az MTA tagok „gépész-kohász” tagjai között már szinte felülreprezentálnak tűnik.

**BKL:** Ez azt jelenti, hogy addig nem lesz új kohász akadémikusunk, amíg a jelenlegiek „ki nem halnak”?

**KGy:** Remélem, hogy nem ezt jelenti. Ráadásul, ha ez megtörténne, akkor már igen nehézkesé válna a következő kohász akadémikus sorsa, hiszen az ő megválasztásához három gépész akadémikusnak kéne egyszerre úgy gondolnia, hogy a kohászok nélkül már az MTA sem a régi. Én például szinte biztos, hogy nem lettem volna akadémikus, ha Roósz András kohász akadémikus először 2013-ban, majd 2016-ban nem jelöl levelező tagnak, sőt, ha nem beszél rá még két gépész akadémikust a jelölésemre, sőt, ha nem érvel mellettem minden választási fordulóban. Nekem is az a kötelességem (Roósz Andrással szövetségben), hogy minél előbb legyen egy harmadik kohász akadémikusunk is. Kettőnk megválasztása között azonban 7 (azaz hét) választási ciklus telt el, ami némi türelemre int bennünket.

**BKL:** Mit kell teljesítenie a következő kohász akadémikusnak ahhoz, hogy megválasszák?

**KGy:** Ez egy jó kérdés, de nem könnyen megválaszolható. Ugyan a tudományometriát a tudományos közéletben és az akadémián is nagyon különbözőképpen ítélik meg, de a gépész-kohász szakcsoport az új évezred kezdetétől azt egyre komolyabban veszi: kimutatható, hogy legalábbis a 2000. év óta az új levelező tagok egyre jobb nemzetközi publikációs és független, nemzetközi hivatkozási eredményekkel kerülnek megválasztásra [1]. A következő kohász akadémikusnak minden bizonnyal jobb tudományometriai paraméterekkel kell rendelkeznie gépész versenytársaihoz képest ahhoz, hogy őt a szavazásnál többségben lévő gépész akadémikusok gépészjelölt társuk elé rangsorolják. Ez azonban csak a beugró szint, ennél több kell. Ekkor jön a nehezen megfogható „habitus” kérdése, ami főleg a tudományos közéleti szerepvállalást és a „nyilvánvaló tudományos nagyságot” jelenti, azaz azt, hogy vajon a magyar gépész-kohász tudományos közösség látja-e az illetőben a jövő „nagy akadémikusát”, a jövő nemzedékének kutató példaképét?

**BKL:** Ön milyen, mennyiségileg is megfogalmazható eredményekkel lett 2016-ban levelező tag és 2022-ben rendes tag?

**KGy:** A levelező tagságra való jelölésem évétől (2015) számítva a mostani jelölés (2021) közötti időszakban tudományos cikkeim száma 184-ről 228-ra nőtt (+23,9%), az egy szerzőre jutó kumulatív impakt faktoraim 82,6-ról 150,3-ra nőttek (+82,0%), független hivatkozásaim száma 1 700-ról 3 600 fölé nőtt (+112%), innen számolt h-indexem pedig 20-ról 30-ra nőtt (+50%), azaz az elmúlt hat évben a mennyiségben (cikkek száma) túl a minőségben (egy cikkre jutó független hivatkozások száma) is továbbléptem. Tíz olyan eredményem van, amelyre legalább egy alkalommal a „Kaptay-x” jelzős szerkezettel hivatkoztak, ahol x = modell, equation, theory, method, statement, formalism, development, formula, school, ezen túl van egy „Bárczy–Kaptay-modell”-ként és egy „Budai–Benko–Kaptay y”-ként hivatkozott eredményünk is, ahol y = modell, equation, approach. Eddig összesen 14 kolléga nyert PhD-fokozatot tudományos vezetősemmel, egyikük már az egyetemi tanári rangot is elérte. Több mint 10 elfogadott szabadalmam van, ezek fele más országokra is ki van terjesztve, vagy eleve ott lett bejelentve. Arról sajnos nem tudok beszámolni, hogy valaha is szabadalmi jogdíjban részesültem volna, de reménykeltő, hogy egyik szabadalmunkat már ellopták. Fenti eredményesorból a rossz hír az, hogy a jövő kohász akadémikusainak ezeket az eredményeket minden bizonnyal túl kell majd teljesíteniük ahhoz, hogy az illető jobb legyen minden párhuzamos gépész akadémikusjelölnél. Nem tartom

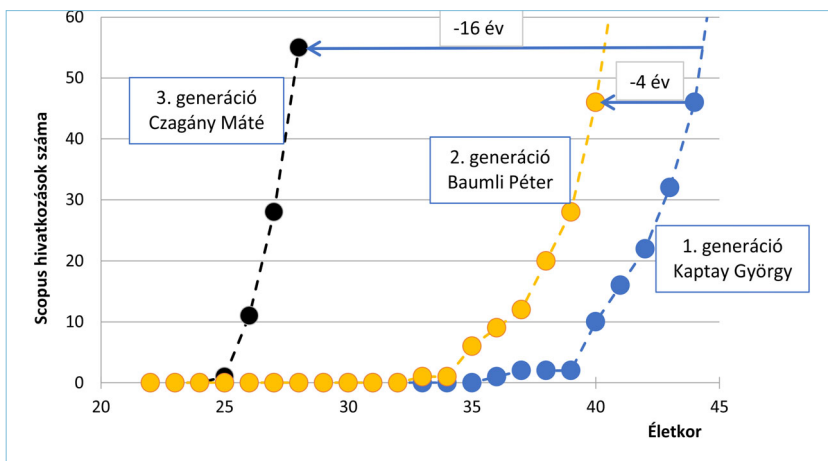
például valószínűnek, hogy a jövőben a független hivatkozásokból számolt 20-as h-index alatt kohász levelező tagot válasszon az MTA, és ez persze csak a belépő feltétel. Megjegyzem, hogy nemcsak nekem, hanem saját megválasztásakor Roósz akadémikusnak is sokkal jobbnak kellett lennie gépészjelölt társainál, és jobb is volt náluk. Egyébként ugyanis egyikünket sem választották volna meg, helyettünk – teljes joggal – egy nálunk jobb eredményekkel rendelkező gépész kolléga került volna megválasztásra. Más szóval az MTA-n „kohászkvóta” nincs, egyesével (bár egymást segítve) kell megküzdenünk az akadémikus helyekért.

**BKL:** Ha jól értjük, a fenti eredményeket az MTA kicsit belterjesen méregeti. Van-e a nemzetközi tudományos kiválóságnak nemzetközi (nem magyar) rangsora?

**KGy:** Se az impakt faktor, se a h-index nem magyar találmány, ezeket a mérőszámokat nemzetközileg is használják, mi csak átvettük azokat. Ebből a szempontból az MTA belső mérései is tekinthetők nemzetközinek. Létezik azonban egy egyéni kutatói kiválósági világsorrend is (lásd [2]), amiben Ioannidis és munkatársai a Scopus nemzetközi tudományos adatbázis alapján nevezik meg „a világ legjobb 100 000 kutatóját”, ami a világ legjobb 0,1–1%-át jelenti, amennyiben nagyságrendileg 10–100 millió kutató van világszerte. Ezen a listán az MTA Műszaki Tudományok Osztályának 30 tagja közül öt kolléga szerepel, közülük sorrendben én a 3. helyen állok. Ezen a világranglistán a helyezésem évről évre javul, a legutóbbi, 2021-es lista szerint a 62 880. helyen állok. Ha egyszer lesz majd magyar olyan 60 év alatti kohász, aki erre a százezres világrangsorra felkerül, akkor neki nagyon jó esélyei lesznek az akadémikussá válásra. Bár megjegyzem, hogy könnyebb elérni a fent jelzett 20-as h-indexet, mint erre a listára felkerülni.

**BKL:** Hogyan lehetséges az, hogy a kutatók a fenti tudományometriai eredményekben idővel egyre jobbak lesznek? Nem várható, hogy pl. az akadémikussághoz szükséges minimális h-index értéke idővel elérjen egy konstans értéket?

**KGy:** Elvileg ennek kéne történnie, de csak akkor, ha idővel nem változna minden – de mint tudjuk, minden állandó változásban van. Fokozatosan javul például minden mérhető sportágban a világcúcs is. Ehhez hasonlóan fokozatosan nő minden mérhető emberi teljesítmény is. A tudományban ennek ráadásul objektív okai is vannak: fokozatosan nő az egész világon (házánkban is) a kutatók száma, az ő kiszolgálásukra fokozatosan nő a folyóiratok száma, emiatt fokozatosan nő az évente megjelenő folyóiratcikkek száma, ráadásul folyamatosan nő az egy cikkben idézett cikkek száma is, emiatt dupla sebességgel nő a hivatkozások száma. Ebből pedig az következik, hogy gene-



**1. ábra.** A Scopus-hivatkozások növekedése az életkorral egy kutatócsoport három generációjában. Kaptay György: 27 évesen jött haza a Szovjetunióból, ahol orosz nyelven publikált és nem beszélt angolul. Ezt követően itthon elvitték katonának (angolul ott sem tanult meg), majd 38 éves koráig főleg üzletemberként működött, hogy családjával kitörjön a kollégiumi szobából (időközben legalább megtanult angolul). A publikáláshoz csak a dékáni kinevezését követően tért vissza, illetve látott neki. Tudományos vezetője Leningrádban még volt, de Miskolcon már nem; amit tudományosan elért, azt főleg önerőből érte el. Baumli Péter (Kaptay György első generációs tanítványa) sem egyenes utat járt be, hiszen mielőtt végérvényesen kutatónak állt, megjárta az ipart, és egy másoddiplomát is szerzett. Czagány Máté egyelőre egyenes úton jár, és reméljük, hogy ez így is marad: Ő 2022 májusában szerzett PhD-oklevelet (tudományos vezetői: Baumli Péter és Kaptay György)

rációról generációra nő az adott életkorban elérhető cikkek száma, hivatkozások száma és h-index érték is.

**BKL:** Ez azt jelenti, hogy vannak olyan fiatal magyar kohászok, akik az Ön eredményeit is túlteljesítik?

**KGy:** A jelenlegi eredményemet tudtommal még senki soha nem teljesítette túl, de az adott életkorban elért eredményemet sokat túlteljesítették, sőt, túlteljesítik ma is. A példáért nem is kell túl messze mennem, elég, ha csak saját tanítványaimat említem meg. Az 1. ábrán egyértelműen látszik a kutatói generációváltás – az új generáció olyan életkorban ér el Scopusban jegyzett nemzetközi tudományos hivatkozásokat, amikor tudományos vezetői Scopusban jegyzett folyóiratokban még nem is publikáltak (sőt, a Scopus még nem is létezett). Az 1. ábráról nem csak az látszik, hogy az első 50 Scopus hivatkozást Czagány Máté 16 évvel korábban érte el nálam, hanem az is, hogy 28 évesen a hivatkozásai nagyobb meredekséggel nőnek, mint az enyémeik 44 éves koromban. Visszatérve az akadémikussághoz: már most is több olyan fiatal (értsd: negyvenes éveit elején járó) gépész-kohász-anyagmérnök kutató van hazánkban, aki a fent említett 20-as h-indexet már túlteljesítette, és abban reménykedik, hogy idővel az akadémikus pályatársak majd már a habitusát is megfelelően erőteljesre értékelik ahhoz, hogy őket is akadémikussá válasszák. Az időbeli korlátok viszont azt sejtetik, hogy ezt a megtiszteltetést nem mindenki éri el azok közül, akik ezt megérdemelnék.

**BKL:** Milyen időkorlátokat támaszt az MTA az akadémikussá váláshoz?

**KGy:** Az MTA egyik célja az, hogy ne öregedjünk el teljesen, így az egyik ajánlás úgy szól, hogy 60 éves életkor felett már ne válasszunk levelező tagot (én 56 évesen lettem levelező tag), de persze kivétel az ilyen szabályok alól mindig van. A másik íratlan szabály az, hogy az első jelölésre nem kevesebb, mint 5 évvel az MTA doktori megszerzése után kerülhet sor (ez nálam 8 év volt). A harmadik íratlan szabály az, hogy első jelölésre nem szoktak szinte senkit megválasztani (engem másodsorra választottak levelező taggá). Ha a fenti három szabályt komolyan vesszük, akkor annak van esélye levelező taggá válni, aki legkésőbb  $60 - 5 - 3 = 53$  éves korában szerzi meg az MTA doktoriját. A jó hír az, hogy az elmúlt években

két kohász kollégánk is éppen 53 évesen lett MTA doktor. A kevésbé jó hír az, hogy az elmúlt években több gépész kolléga szerzett MTA doktorit 35 és 40 életkora között.

**BKL:** Ezek után már szinte mindent tudunk arról, hogy a formális mutatók alapján kinek van esélye kohómérnök társaink közül akadémikussá válni. Térjünk most át a lényegre: kohómérnökként mit tart ön a legfontosabbnak egy kutatónál?

**KGy:** Egy barátom kedvenc mondása szerint „a sas nem kapkod legyek után”. Egy kutatónál ez azt jelenti, hogy a konkrét műszaki rész kérdéseket feszegető cikkein túl (kvázi pihenésképpen) mindig foglalkozzon globális kérdésekkel is. A műszaki tudományok véleményem szerint az egymásra épülő emberi tudásnak csak az ötödik szintjén helyezkednek el, felhasználva a nyelvtudomány (1. szint), a matematika (2. szint), a mennyiségek és mértékegységek rendszere (3. szint) és a természettudományok (4. szint) „minden” felhalmozott tudását. Én három nyelven (magyar, angol, orosz) tudom egyértelműen kifejezni gondolataimat, elsajátítottam a matematika alapjait és elolvastam „szinte mindent” a 3. ... 5. szinteken, de a 3. szinttől kezdve már a magam útját jártam. Minden elődömet tisztelem, de tekintély alapon nem voltam hajlandó semmit sem elfogadni, se az SI mértékegységrendszer (hibás) 7 alapegységét, se a nanotudományok (hibás) Kelvin egyenletét stb.

**BKL:** Ha jól tudjuk, az SI mértékegységrendszert az Ön születésének évében, 1960-ban, nemzetközi konszenzussal fogadták el. Hogyan tudta ebben a kérdésben is a „maga útját járni”?

**KGy:** Igen, az SI-t valóban 1960-ban fogadták el és emiatt én sokáig nem tudtam hozzászólni a témához se a bölcsődében, se az óvodában, de még az általános iskolába se, ahol szolgálai megtanultam majdnem mindent abból, amit ott tanítottak nekünk. Ezen azonban egy kutatónak idővel túl kell lépnie, hiszen csak így válhat kritikus, önálló gondolkodóvá, aki már senkinek nem hisz el semmit, de tisztelet minden elötte megszólalót. Az SI hat alapmennyisége közé pl. 1960-ban valami tragikus félreértés okán bekerült a fényerősség is, ami egy tipikus képzett mértékegység, hiszen azt fejezi ki, milyen teljesítményű, adott (az ember által érzékelt) hullámhosszúságú fény jut adott szög alatt a szemünkbe. Ráadásul az SI-t 1974-ben „továbbfejlesztették” (szerintem inkább tovább rontották), mivel oda a kémikusok beerőltették az anyagmennyiséget, mint 7. alapmennyiséget. Ez nyilván nem alapmennyiség, mivel 1 mol anyagban definíció szerint annyi atom van, amennyi a tetszőlegesen kiválasztott Avogadro-számmal egyenlő. Ez utóbbit úgy választották ki, hogy az innen következő atomtömegek g/mol mértékegységben megegyezzenek a XIX. századtól mért mértékegység nélküli relatív atomtömegek értékeivel. A relatív atomtömegek pedig azzal kezdődnek, hogy a legkönnyebb atom (a hidrogén) relatív atomtömegét önkényesen 1-nek választották, így ma az 1 g/mol körüli érték. Ezen az sem változtat sokat, hogy a kémikusok csavartak egyet a történeten és ma hivatalosan 1 mol annyi anyagot jelent, amennyi atom van 12 grammnyi C-12-es izotópban. Fentiek miatt véleményem szerint a természetben nem 7, hanem 5 alapmennyiség és a hozzájuk tartozó 5 alapmértékegység van. Véleményem szerint se a fényerősség, se az anyagmennyiség nem alapmennyiségek [3].

**BKL:** Ezt értjük, de miért fontos ez, hiszen ettől még van értelme fényerősségről és anyagmennyiségről beszélni?

**KGy:** Természetesen van értelme fényerősségről és anyagmennyiségről beszélni, csak nem kell úgy csinálni, mintha azok alapmennyiségek lennének. A különbségtétel akkor fontos, ha valaki (mint pl. én), meg akarja érteni, hogy hogyan működik a természet, sőt, modellezni akarja a természet működését. Ekkor már nem mindegy, hogy a természet énszerintem 5-dimenziós (idő + hossz + tömeg + hőmérséklet + elektromos töltés), vagy az SI szerint 7-dimenziós (idő + hossz + tömeg + hőmérséklet + elektromos áram + fényerősség + anyagmennyiség). Gondoljunk bele: a képzett mennyiségek általában az alapmennyiségek  $n$ . hatványon vett szorzatai, ahol  $n$  általában – 3 és

+ 3 közötti egész szám. Tehát a 7-dimenziós természetben  $7^7 = 823\,543$  képzett mennyiség definiálható, míg az általam 5-dimenziósnak tekintett természetben csak  $5^7 = 78\,125$ . Az 5-dimenziós természet sokkal egyszerűbben képzelhető el és modellezhető, mint a 7-dimenziós. Arról nem is beszélve, hogy évente 100 millió gyereket tévesztünk meg az iskolákban a 7-dimenziós természetről szóló történettel. Ezt az „új” gondolatot persze én próbáltam publikálni az SI hivatalos lapjában, de „természetesen” elutasították a cikkemet azzal, hogy amit írok (a nem 7, hanem 5 alapmennyiség), az „nyilvánvaló és mindenki által közismert”, és ők (a büszke SI) nyilvánvaló és közismert dolgokat nem publikálnak. Ebbe a válaszbba én átmenetileg belenyugodtam, és azóta is várom, hogy az SI mikor korrigálja saját rendszerét. Egy évtized elteltével úgy tűnik, hogy soha. Ehelyett inkább azóta is folyamatosan (és cikkem elutasítása óta már azt is tudjuk, hogy tudatosan) megtevesztik az egész emberiséget a 7 al-alapmennyiséggel. Persze csak addig, amíg ez a vélemény meg nem jelenik a *BKL*-ben és ők el nem szégyellik magukat.

**BKL:** Ebből a történetből úgy tűnik, mintha a tudományos előrelépéshez nem lenne elegendő, hogy valaki valamit felismer, ha a tömeg az eredeti utat követi.

**KGy:** Ez valóban így van. A tudományos igazság nem eldönthető nemzetközi szavazással, hiszen ha így lenne, akkor a katolikus egyház vezetésével még mindig azt hinnénk, hogy a Föld van a világegyetem közép-pontjában és minden más (pl. a Nap) a Föld körül kering, és hogy az égi szférákat a Jóisten csak a mi éjszakai szórakoztatásunkra találta ki. Ezen szerencsére már túlléptünk, de mint minden emberi hitnek, szokásnak és fél-tudásnak, az emberi tudománynak is hatalmas a tehetetlensége, hiszen „a kutya ugat, a karaván meg halad”. Valójában főleg nem a hivatkozások hajkurászása miatt, hanem azért kell arra törekedni, hogy gondolatainkat a világ legjobb tudományos folyóirataiban publikáljuk, hogy nagyobb eséllyel tudjuk megváltoztatni a világ tudományos felfogását a saját új eredményeinkkel. Egyes bölcsek szerint egy profétának először meg kell halnia ahhoz, hogy tanításait a tömegek követni kezdjék, de ez az egyik olyan dolog, ami miatt én biztosan nem fogok meghalni. Az élet szép ... még akkor is, ha a világon az idén is megtanítottak (hibásan) a szorgos tanítók újabb 100 millió fiatalat a természet 7 nem létező alapmennyiségére.

**BKL:** Ha jól tudom, kedvenc tudományterületén, a kémiai termodinamikában is sikerült már felborzolni a nemzetközi kedélyeket egyes meglátásaival.

**KGy:** Valóban. Alapképzétségem szerint ugyan alumíniumelektrolízis szakirányon végzett kohómérnök vagyok, de már a Leningrádi Műszaki Egyetemen kiderült számomra, hogy a nagy hőmérsékletű kohászati

technológiák megértéséhez a legbiztosabb kapaszkodó a kémiai termodinamika. Ezért próbáltam ezt minél mélyebben megérteni és minél gyakrabban használni is. A 2000-es évek elején olvastam egy cikket arról, hogy a termodinamikai alapon kiszámolt fázisdiagramok (ez az ún. Calphad-módszer) bizonyos esetekben elvileg is hibás eredményekre vezetnek nagyobb hőmérsékleteken [4]. Ennek nagyon megörültem, mert ez volt az első eset, hogy a kémiai termodinamikában valami hibásnak bizonyult, és egy kutató számára az ellentmondás drága kincs: az ugyanis olyan tudáshiányra utal, amelyet potenciálisan új tudással lehet kitölteni, és ezzel továbbfejleszteni a tudományt. Ezért foglalkoztam egy kicsit a kérdéssel, és rájöttem, hogy az ellentmondást egy túlegyszerűsített modellrészlet okozza [5]. Az természetes, hogy egy kutató elsöre minden paramétert konstansnak tekint, majd ha ez a hipotézis (nagyon) nem működik, akkor feltételez egy lineáris összefüggést, és csak ha az sem működik (nagyon), akkor kezd el gondolkodni azon, hogy ennek mi lehet az oka. A szilárd és folyékony oldatok termodinamikai leírásában van egy „kölsönhatási energia” nevű mennyiség, amely a komponensek közötti vonzó-taszító kölsönhatás erősségét írja le, és a Calphad-ban ennek hőmérsékletfüggését általában egy lineáris függvénnyel írják le. Én első körben kimutattam, hogy ez a lineáris függvény a fő oka a fent említett ellentmondásos eredményeknek [5].

**BKL:** Egy probléma okának felismerése nyilván az első lépés a probléma megoldásának útján. De hogyan lehet innen előrelépni?

**KGY:** Való igaz, amíg nem ismerjük fel a probléma okát, addig csak a sötétben tapogatózunk, rosszabb esetben vagdalkozunk. Amikor például nemrég a Kedvesem azt kérte tőlem, hogy szüntessem meg „azt a kattogást az ágy alatt”, először Putyin után szabadon arra gondoltam, hogy ha szétbombázom a hálószo-bát, azzal biztos megszűnik az az idegesítő kattogás is, de aztán zsigeri ösztönömön erőt vett kohómérnöki énem: részletekbe menő kutatómunkával azonosítottam a kattogó gyerekjátékot, majd egy könnyed mozdulattal megnyomtam rajta a „kikapcs” gombot és learattam a „hőstetemért” járó összes elismerést, mivel végre megszűnt „az a kattogás”. Visszatérve a tudományra, ha egy új függvényt keresünk a rosszul működő lineáris helyett, akkor az én első kérdésem az, hogy léteznek-e olyan peremfeltételek, amelyeknek a kölsönhatási energia hőmérsékletfüggése meg kell, hogy feleljen? Mert ha igen, akkor meg kell keresni azt a legegyszerűbb függvényt, amely ezeknek megfelel.  $T = 0$  K-en ez a peremfeltétel egyszerű: a kölsönhatási energia véges értékkel kell, hogy bírjon. A lineáris függvény ennek a feltételnek megfelelt. A gond nyilván nem itt van, hiszen az ellentmondásos eredmények nagy hőmérsékleten jelentkeztek. Ezért

szükség volt egy másik peremfeltételre végtelen hőmérsékleten: nem azért, mintha szilárd és folyékony oldatok léteznének végtelen hőmérsékleten, hanem azért, mert ha létezik ilyen természettörvény, akkor az oldatok már közepes hőmérsékleten is kell, hogy „hallgassanak rá”. Ezt a peremfeltételt könnyű megtalálni akkor, ha tudatosan keressük, és ha tudjuk, hogy a fázisok a hőmérséklet növelésével tágulnak, ezért az atomok közötti távolság növekszik, és ha azt is tudjuk, hogy mindenfajta kölsönhatás (elektromos, mágneses, gravitációs, szexuális stb.) gyengül a kölsönhatásban részt vevő testek távolodásával. Határesetben (végtelen hőmérsékleten) tehát az oldat komponenseinek vonzását/taszítását leíró kölsönhatási energiának a nullához kell tartania. Más szóval, az alacsony és közepes hőmérsékleteken reális oldatként viselkedő oldatok a hőmérséklet növelésével az ideális oldat állapot felé tartanak.

**BKL:** Ez nagyon meggyőzően hangzik, de hogyan lehet ezt bizonyítani?

**KGY:** A szó szerinti bizonyítás nem lehetséges, mivel a végtelen hőmérséklet nem érhető el, ott mérések nem végezhetőek, ráadásul ott se szilárd, se folyékony oldat nem létezhet. Szerencsére azonban egyes fémek rendszerek kellően nagy hőmérséklet-intervallumban stabilak szilárd-folyékony állapotban ahhoz, hogy moláris többlet Gibbs-energiájuk és moláris oldáshőjük mérésén keresztül információt szerezzünk a hőmérséklet növelésével jellemző trendekről. Nagyszámú irodalmi forrás analízise után kiderült számomra, hogy szinte minden mért rendszerre igaz két empirikus szabály: egyrészt az oldatok moláris oldáshője és moláris többlet entrópiája különböző előjelű, másrészt az oldatok moláris oldáshője és moláris többlet-hőkapacitása azonos előjelű. Ez – ha nem is szó szerinti bizonyíték – arra utal, hogy a moláris oldáshő, a moláris többletentrópia és ezért a moláris többlet-Gibbs-energia is a nulla felé tart a hőmérséklet növelésével, ami a fenti hipotézis kísérleti megerősítése. Azokat a „szabályokat”, amelyek általánosan érvényesek a kémiai termodinamikában, de kísérleti bizonyításuk nem lehetséges, a „termodinamika fő-törvényeinek” nevezzük. Emiatt én elkereszteltem a fenti szabályt („a reális oldatok a hőmérséklet növelésével az ideális oldatállapot felé tartanak”) a termodinamika 4. fő-törvényének [6].

**BKL:** Mit szölkak mindehhez a pályatársak?

**KGY:** Való igaz, okoztam ezzel némi értetlenséget kortársaim körében 2010-ben egy Japánban rendezett Calphad-konferencián, ahol a 4. fő-törvényt először ismerttettem. A kollégák ugyanis felhánytorgatták, hogy „hogyan jövök én ehhez” ahhoz képest, hogy Nernst 1906-ban jutott el a 3. fő-törvényig, miszerint „a tökéletes és egykomponensű kristályok entrópiája

nulla”. Véleményem szerint azonban a fenti állítás vagy hibás, vagy főtörvény. És arról nem én tehetek, hogy 1906 és 2010 között azt nem ismerte fel a Tisztelt Jelenlévők közül senki. Ennek persze az lett a következménye, hogy a cikket 2 éven át 10 folyóiratból utasították el, míg végül a 11.-ben megjelent. Azóta az állítást a nemzetközi világirodalomban nem kritizálták, bár az is igaz, hogy a „4. főtörvény” elnevezést sem használják még elterjedten. Viszont több cikk jelent meg arról, miszerint ugyanez az állítás nemcsak a fémekre, hanem a különböző sókra is igaz [7, 8], tovább erősítve annak „főtörvény” jellegét. Ezen elvi előkészületek után már nem volt nehéz azt kimutatni, hogy a fent említett lineáris összefüggés ellentmond a 4. főtételnek. Sőt, publikáltam azt az exponenciális hőmérsékletfüggést is [5], amely mindkét peremfeltételnek és minden ismert mérésorozatnak megfelel, és nem vezet ellentmondáshoz a fázisdiagramok számításánál sem. Ez utóbbi cikkre 100 feletti független hivatkozásom van. Ezek többsége kínai vagy fejlődő országokból származik, negatív hivatkozás főleg német kutatóktól érkezett [9], de ők nyilvánvalóan és tudatosan félremagyarázták az állításaimat (az ezt feltáró 2017-es cikkemre [10] az elmúlt 5 évben nem érkezett cáfolat). Ezzel a dolog kvázi nyugvópont-ra került, leszámítva persze azt, hogy a világ vezető Calphad-kutatói többségükben még mindig a hibás lineáris függvényt használják („nehogy már a George függvényét használjuk” felkiáltással), erősen rontva ezzel saját publikációik hitelességét. Nekem meghalnom azonban ezért sem érdemes.

**BKL:** Ha jól tudjuk, nemcsak a térfogati fázisok, hanem a nanofázisok termodinamikáját is megreformálta, de ma még ez az állítása sem teljesen elfogadott.

**KGy:** A határfelületi jelenségekkel (= „a nedvesítés tudományával”) Miskolcra érkezésemkor kezdtem foglalkozni, Roosz András és Bárczy Pál professzorok biztatására, akik jól látták, hogy a mikrogravitációs térben zajló folyamatok megértéséhez szükség van erre a tudásra is [11]. Amikor az űranyagtudomány mellé presztízisében fokozatosan felzárkózott (sőt, be is előzött) a nanoanyag-tudomány, akkor örömmel ismertem fel azt, hogy az addigra általam már nemzetközi szinten művelt határfelületi tudományok [12] talán leginkább a nanoanyagok megértéséhez szükségesek – így lettem kohómérnökből nanoanyag-kutató. Nanoanyagnak definíció szerint azt nevezzük (helyesebben azt nevezem [13]), amelyik tartalmaz legalább egy nanofázist. Nanofázisnak pedig azokat a fázisokat nevezem, melyek legalább egyik dimenziója kisebb 100 nm-nél. A nanofázisok attól különlegesebbek, hogy a bennük lévő atomok szignifikáns hányada van a határfelületükön, ahol az összes tulajdonságuk különbözik a térfogati tulajdonságuktól, ezért a nanofázisok (és az azokat tartalmazó nanoanyagok) összes

tulajdonsága méretfüggő (szemben a makroanyagokkal, melyek minden tulajdonsága méretfüggetlen). Ahogy a makroanyagok tervezésének és a bennük zajló folyamatok értelmezésének egyik alappillére az egyensúlyi fázisdiagramok, úgy logikusan a nanoanyagok tervezését is illene a nano-fázisdiagramoktól kezdeni. Illene, ha lennének ilyenek, illetve, ha az irodalomban publikált fázisdiagramok korrektek lennének, de többségükben véleményem szerint nem azok [14]. A nano-fázisdiagramokon egyébként méretfüggő egyensúlyi vonalakat képzelünk el, melyek a nanofázis méretének csökkenésével egyre inkább eltérnek a normál fázisdiagramok egyensúlyi vonalaitól. Legalábbis így képzelem az egyszerű kutató. Én azonban azt is felismertem, hogy ha a tulajdonságok a nanotartományban méretfüggőek, akkor a nanotartományban a méret egy új állapotjelölő (kiegészítve a szokásos hőmérséklet – nyomás – átlagos összetétel állapotjelölőket) és emiatt a Gibbs-féle fázisszabályt is korrigálni kell a nanoanyagokra [15]. Ha azonban azt korrigáljuk, akkor minden, amit a normál fázisdiagramokról a klasszikus fázisszabály ismeretében eddig tudtunk, megváltozik. Tehát a nano-fázisdiagramok nemcsak egyszerű kiterjesztései a normál fázisdiagramoknak, hanem minőségileg kell, hogy különbözzenek azoktól. Közismert például, hogy egy egykomponensű fém egyensúlyi olvadási és kristályosodási hőmérsékletei megegyeznek, azaz különálló szolidusz és likvidusz vonalak csak két- és többkomponensű rendszerekben értelmezhetőek. Ezzel szemben Végh Ádám doktoranduszommal kimutattuk, hogy a nanoméretű egykomponensű fémeknek is van különálló szolidusza és likvidusza [16] és ez a korrigált fázisszabály miatt van így.

**BKL:** Hogyan kapcsolódik mindez a jól ismert Kelvin-egyenlethez?

**KGy:** Kelvin 1871-ben publikált egy cikket, amelyben azt állította a Laplace-egyenletre hivatkozva, hogy a nanofázisok egyensúlyi tulajdonságai azok nagy görbülete miatt különböznek a makrofázisok egyensúlyi tulajdonságaitól (lásd [17]). Ennek az elvnek a kiterjesztése egyébként az a „Gibbs–Thomson-egyenlet” is (ahol William Thomson = Sir Kelvin), amelyre a fémtanban hivatkozni szoktak, amikor a szemcsedurvulást magyarázzák. A Kelvin-egyenletet és annak kiterjesztéseit először a kémia, majd onnan a biológia és a kohászat (anyagtudomány) is átvette, és ezekben a tudományágakban a mai napig a Kelvin-egyenlet határozza meg a nanoegyensúlyokról szóló gondolkodást. Figyelmeztető jel lehetett volna (ha valaki olvasott volna fizikai folyóiratokat), hogy a fizikában a Kelvin-egyenletet senki nem használja, de a dolog ennyire nem egyszerű, mert a fizika az anyagmenyiséget sem használja, következésképpen a moláris Gibbs-energiát sem, így a nanofizika összehasonlítja-

sa a nanokémiával, vagy a nano-Calphad-dal bonyolultabb, mint azt elsőre gondolnánk. Véleményem szerint a Kelvin-egyenlet és annak összes következménye (pl. a Gibbs–Thomson-egyenlet is) hibás. Ehelyett én Gibbs termodinamikájának kiterjesztéseként bemutattam, hogy a nanofázisok egyensúlyi tulajdonságai valójában azok fajlagos felületétől (és nem azok görbületétől) függenek. Egy gömb esetében ugyan mind a görbület, mind a fajlagos felület fordítottan arányos (bár különböző koefficiensekkel) a gömb sugarával, de egy kocka esetében már nem ez a helyzet: a nanokockáknak ugyan nagy a fajlagos felülete, de zérus a görbülete. Innen származik a Kelvin-egyenlet tarthatatlanságát bemutató egyik legegyszerűbb gondolat kísérlet, amely a következő kérdésre keresi a választ: „vajon milyen alakúak az egyéb fázisoktól független és az erőterektől mentes közegben lévő egyensúlyi nanocseppek”? A logikus (és helyes) válasz: gömb. Igen ám, de Kelvin szerint a nagy görbületű nanogömbnek nagyobb a moláris Gibbs-energiája, mint a makrogömbnek, szemben a nanokockával, amelynek zérus görbülete miatt azonos a moláris Gibbs-energiája a makrokockáéval, azaz a nanokockának kisebb a moláris Gibbs-energiája az azonos térfogatú nanogömbhöz képest, tehát a Kelvin-egyenlet szerint egy csepp egyensúlyi alakja a nanokocka. Ha azonban az én elméletem szerint vizsgálódunk, akkor könnyű belátni, hogy egy nanokockának a sarkai miatt nagyobb a fajlagos felülete, mint a vele azonos térfogatú nanogömbnek, ezért a nanokockának pozitívabb lesz a moláris Gibbs-energiája is a nanogömbhöz képest, tehát a nanocseppek egyensúlyban nanogömb alakúak. A Kelvin-egyenletet lecserélő elméletemre érkező pozitív hivatkozások száma ugyan fokozatosan nő, és negatív hivatkozás erre még nem érkezett, de az én véleményem ma még erőteljes kisebbségben van azokhoz képest, akik még mindig Kelvin-hívők, talán azért, mert anno ők így tanulták az egyetemen, vagy talán még nem olvasták az erről szóló cikkeimet. Az idő talán itt is mindent meg fog oldani, de meghalni ezért sem érdemes.

**BKL:** Van-e legalább egy olyan elmélete, amelyet a világirodalomban már ma is széles körben elfogadnak?

**KGy:** Igen, több is van ilyen. A szilárd szemcsékkel stabilizált emulziók stabilitására vonatkozó elméletemre [18] 300 feletti, míg a szilárd szemcsékkel stabilizált habok stabilitására vonatkozó elméletemre [19] 200 feletti független hivatkozás érkezett (a két elmélet rokon egymással). A hivatkozó cikkeket olvasva lassan az az érzésem, hogy a szerzők már rég nem olvassák az eredeti cikkeimet, hanem egymás cikkeiből másolják a hivatkozásokat, de úgy tűnik, hogy ma már nem nagyon van olyan kolloidkémikus, aki ne az én elméletemmel értelmezné ezeket a je-

lenségeket. Ez az elméletem egyébként az optimális nedvesítés esetén fellépő határfelületi kapilláris erővel magyarázza a nagy fajlagos belső felülettel rendelkező gáz/nano-szilárd/folyadék, vagy folyadék/nano-szilárd/folyadék rendszerek stabilitását. Ehhez képest az a forradalmi elméletem, amelyben az elmúlt 220 évben felfedezett összes (8) határfelületi erőt egy közös elméletbe foglalom, általánosítom, és még a határfelületi erők nevezékτανát is megadom, mindössze néhány tucat független hivatkozást ért el [20–21] (magyar nyelven lásd: [22–26]). Tanulság: nem feltétlenül a legjobb és legáltalánosabb érvényű cikkeink a legsikeresebbek, mivel azok felhasználásához az olvasónak/kutatótársnak gondolkodnia is kell. Ennél azért lettek sikeresebbek a fenti cikkek, mert részletesen elmagyarázom bennük az egyik határfelületi erő működését egy konkrét feladat során, no meg azért, mert az adott kérdésre előttem nem volt értelmes válasz, és mert ez a válasz a világon sokakat érdekelt. Az persze más kérdés, hogy a szilárd szemcsékkel stabilizált „Pickering”-emulziók 1902-es felfedezése után miért kellett az én magyarázatomra 100+ évet várni, dacára annak, hogy a határfelületi kapilláris erő (azaz magyarázatom központi eleme) közel 200 éve ismert? Talán ugyanazért, amiért az átfogó elméleti cikkem sokkal kevesebb hivatkozást kapott: az emberek, sőt (lásd csodát) a kutatók is gondolkodásukban lusták, illetve többségükben alkalmazatlanok az elvont, de egyszerű gondolkodásra. Mindenestre aki az én óráimra jár, ez az, amit a leginkább elleshet tőlem (ez most a reklám helye: a Miskolci Egyetem kapui mindenki előtt nyitva állnak, avagy jobb később, mint soha).

**BKL:** Ugyan minden pofonegyszerű, amit professzor úr állít, mégis kezdünk zsibbadni. Levezetéképpen kérem, magyarázza el, hogy miért akarja lecserélni még a tudománytörténetben széles körben elfogadott h-indext is?

**KGy:** Valóban, minden pofonegyszerű, ha valaki azt értelmesen elmagyarázza (Isten mentsen azoktól a professzor kollégáktól, akik nem tudnak mindent értelmesen elmagyarázni, reméljük, hogy ilyen nem is létezik). A tudománytörténet örökzöld kérdése az, hogy vajon X, vagy Y „nagyobb tudós”-e, vajon X-nek, vagy Y-nak kell-e professzori címet és milliárdos állami projekteket adni, arról nem is beszélve, hogy ki a világ legjobb 100 000 kutatója? A klasszikus válasz erre az, hogy el kell olvasni X-nek és Y-nak az összes írását, az ott fellelhető idézett cikkeikkel és az érkezett hivatkozásokkal együtt, és ha valaki ezt megteszi (és meg is érti, amit olvas), akkor a válasz egyértelmű lesz. Én nem akarok pesszimizistának tűnni, de egészen biztos vagyok abban, hogy nincs egyetlen élő ember sem (ideértve saját lelkes tanítványaimat is), akik elolvasták volna minden cikkemet, mindegyik előéleté-



vel és utóéletével együtt. És azt is tudom – bár sok tudományt olvasok – hogy én sem tettem meg ezt még senki életművével. A fenti recept tehát jól hangzik, de kivitelezhetetlen. Ezért lássuk be, szükségünk van egy „mankóra” az egyéni tudományos kiválóság megítélésében, egy olyan mérőszámra, amelyet számítógéppel 10–100 millió kutatóra is ki lehet számolni, majd az eredményül kapott mérőszámokat nagyság szerint sorba lehet rendezni: ezt az eljárást hívják tudomány-metriának.

**BKL.** Ha jól értem, a tudománymetria nem természet-tudomány és nem mérnöki tudomány, hanem humán tudomány, ezért vajon mennyire jól definiált a tudománymetriában az, hogy mit mérünk és azt mivel szorozzuk össze?

**KGy.** Igen, sajnos jól látja: az, hogy a tudománymetria mit mér, sajnos teljes mértékben esetleges, és így esetleges a mérés eredménye is. Ezért is gondoltam úgy, hogy ideje, hogy egy egyszerűen gondolkodó mérnök is hozzászóljon a témához. Kezdetben a kutatók azt gondolták, hogy az a legjobb kutató, aki a legtöbbet publikálja (bocs: a legtöbb mit? könyvet? cikket? oldalszámot? leütésszámot?). Aztán rájöttek, hogy talán az is fontos, hogy ezen írásoknak milyen a visszhangjuk a tudományos irodalomban, azaz mennyi hivatkozás érkezett a szerző műveire? Ez a két tábor (a legtöbbcikkhívők és a legtöbbhivatkozás-hívők) addig vitatkoztak egymással parttalanul a „melyik a fontosabb, a tyúk vagy a tojás?” problémán, amíg egy amerikai-mexikói fizikus (Hirsch) 2005-ben publikált egy komplex mérőszámot, a saját magáról elnevezett h-indexet, melynek definíciója: „egy egyén h-idexe azon cikkeinek maximális száma, melyek mindegyike legalább ugyanannyi hivatkozást kapott” [27]. Tehát az a tény, hogy nekem 2021-ben 30 volt a h-indexem azt jelenti, hogy volt 30 olyan cikkem, melyek mindegyikére legalább 30–30 hivatkozást kaptam, de senkit nem érdekel (Hirschet biztosan nem) az a közel 200 további cikkem, amelyre 30-nál kevesebb hivatkozást kaptam, és azok a hivatkozások sem, melyek a legjobb 30 cikkem többségére érkeztek a 30-as érték felett. Ez a h-index felkavarta az állóvizet, 17 év alatt az ezt ismertető cikk 12 000 feletti hivatkozást kapott, így ez lett Hirsch legsikeresebb cikke. Ennek fő oka, hogy mindenki úgy érezte (egy darabig), hogy végre itt a „végső” megoldás, megoldódott végre a „tyúk-tojás probléma”, ráadásul úgy, hogy a kakasról sem feledkezett meg senki.

**BKL:** Engem ezzel teljesen meggyőzött; ezek után miért kellett még ebbe is belekötnie?

**KGy:** Azóta sajnos kiderült a h-index néhány kellemetlen tulajdonsága. Az egyik ilyen, hogy Hirsch „megfeledkezett” a társszerzők hatásáról. Ennek következtében az is 1-nek tekint egy hivatkozást, aki

egyedül írta a cikkét, meg az is, aki sokezred magával. Így talán nem csoda, hogy a h-index alapján azok tűnnek a legkiválóbb kutatóknak, akik sok ezer cikket írtak sok ezer társszerzővel, bár az talán véletlen, hogy ez főleg a részecskefizikára jellemző, és véletlenül Hirsch is fizikus. Mi azonban nem a világ „legnagyobb kooperálóját”, hanem „legnagyobb tudósát” keressük. A másik gond az, hogy Hirsch „megfeledkezett” arról, hogy illene különbséget tenni az önhivatkozások és a független hivatkozások között. Független az a hivatkozás, amikor a hivatkozó és hivatkozott cikkek szerzői között nincs átfedés. Az ilyen típusú hivatkozás az, amelyről hihető, hogy azért született, mert a hivatkozott cikk valami fontosat ért el, és az nem csak a szerzők önreklámja. Az önhivatkozás persze nem bűn, de nem is érdem: ha valaki sokat publikál ugyanarról, idővel egyre több lesz az önhivatkozása, de ettől nem lesz feltétlenül „nagy tudós” is. Mi ugyanis nem a világ „legserényebb önhivatkozóját” keressük, hanem a „legnagyobb tudósát”. A harmadik probléma a Hirsch-indexszel az, hogy statisztikailag csak a hivatkozások negyedéből számolja a h-indexet, ráadásul a h-indexben figyelembe vett hivatkozások számának és az összhivatkozások számának a hányadosa egyénről egyénre erősen változik. A hivatkozások cikkenkénti eloszlása tehát erősen befolyásolja a h-index értékét, de ennek köze sincs a tudományos kiválósághoz. Mi ugyanis nem a világ „legszerencsésebb hivatkozásmegosztással” rendelkező, hanem a „legkiválóbb” tudósát keressük. Miután fent meghatároztuk a probléma gyökerét, már könnyű jobb indexet alkotni: osszunk el az egyén műveire érkezett minden független hivatkozást a hivatkozott mű szerzőinek számával, majd adjuk össze az így kapott törteket. A végeredmény alapján sorba állíthatjuk a kutatókat, és ezzel a módszerrel sokkal nagyobb valószínűséggel találjuk meg a világ „legkiválóbb tudósát”, mintha őt a h-index alapján keresnénk. Ha a fenti összegnek vesszük a négyzetgyökét, akkor ráadásul egy olyan „hh-indexet” (= „Hungarian h-index”-et) kapunk, amelynek értéke hasonlít a h-indexéhez [28]. Ha ezzel a hh-indexszel értékeljük a kutatókat, akkor nem csupa részecskefizikusból fog állni a lista eleje, hanem közel azonos valószínűséggel kerülnek oda bármely tudományág képviselői. Ezért talán nem csoda, hogy a hh-index nem a részecskefizikusok kedvence. De én várhatóan ezt is túl fogom élni (((-:

**BKL:** Köszönöm a válaszokat.

**KGy:** Köszönöm a jó kérdéseket és a Tisztelt Olvasók figyelmét.

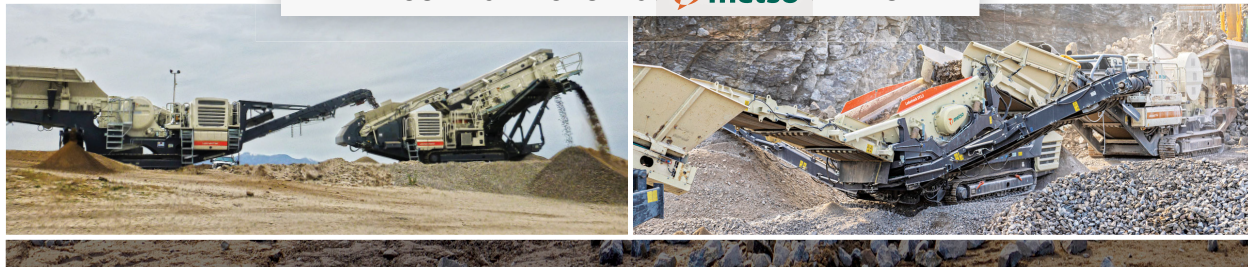
## IRODALOM

- [1] Sasvári P., Kaptay Gy. *Anyagvizsgálók Lapja*, 2019, II. szám, 28–36. o.
- [2] Kaptay Gy. *Anyagvizsgálók Lapja*, 2021, II. szám, 13–34. o.
- [3] Kaptay Gy. *Magyar Tudomány*, 2012, 7. szám, 856–860 o.
- [4] S.-L. Chen, S. Daniel, F. Zhang, Y. A. Chang, W. A. Oates, R. Schmid-Fetzer, *J. Phase Equilibria* 22 (2001) 373–378.
- [5] G. Kaptay. *Calphad*, 28 (2004) 115–124.
- [6] G. Kaptay. *Metall Mater Trans A*, 43A (2012) 531–543.
- [7] Y. S. Cohen, Y. Gabay, Y. Cohen. *Electrochem Lett.* 4 (2015) H1–H4.
- [8] A. A. Redkin, Y. P. Zaikov, I. V. Korzun, O. G. Reznitskikh, T. V. Yaroslavtseva, S.O. Kumkov. *J. Phys. Chem. B* 119 (2015) 509–512.
- [9] R. Schmid-Fetzer et al. *Calphad* 31 (2007) 38–52.
- [10] G. Kaptay. *Calphad* 56 (2017) 169–184.
- [11] A. Roósz, G. Kaptay, I. Máté, I. Teleszky, J. Sólyom, L. L. Regel, A. M. Turchaninov. *Microgravity Sci. Technol.* 4 (1991) 245–253.
- [12] G. Kaptay. *Adv Colloid Interface Sci* 256 (2018) 163–192.
- [13] G. Kaptay. *J Mater Eng Performance*, 27 (2018), 5023–5029.
- [14] G. Kaptay. *J Mater Sci*, 47 (2012) 8320–8335.
- [15] G. Kaptay. *J Nanosci Nanotechnol* 10 (2010) 8164–8170.
- [16] A. Vegh, G. Kaptay. *Calphad* 63 (2018) 37–50.
- [17] Kaptay Gy. *Magyar Kémiai Folyóirat* 124 (2018) 177–182.
- [18] G. Kaptay. *Colloids Surfaces A*, 282–283 (2006) 387–401.
- [19] G. Kaptay. *Colloid Surfaces A*, 230 (2004) 67–80.
- [20] G. Kaptay. *J. Mater. Sci.*, 40 (2005) 2125–2131.
- [21] G. Kaptay. *J Disp Sci Technol*, 33 (2012) 130–140.
- [22] Kaptay Gy. *BKL Kohászat*, 2009, 142/3, 39–46 o. és 142/5, 43. o.
- [23] Kaptay Gy. *BKL Kohászat*, 2009, 142/6, 37–46 o.
- [24] Kaptay Gy. *BKL Kohászat*, 2010, 143/3, pp. 33–38 o.
- [25] Kaptay Gy. *BKL Kohászat*, 2010, 143/5, 45–54. o.
- [26] Kaptay Gy. *BKL Kohászat*, 2011, 144/5, 9–13 o.
- [27] J. E. Hirsch. *Nat Acad Sci* 202 (2005) 16569–16572.
- [28] G. Kaptay. *Heliyon* 6 (2020) e04415.



**3B** | **3B Hungária Kft.**  
 H-8900 Zalaegerszeg, Wlassics Gyula u. 13. • Tel.: +36 92/549-033  
 info@3bh.hu • www.3bh.hu

HIVATALOS MAGYARORSZÁGI  **metso** KÉPVISELET



## Szerzői életrajzok

**PROF. DR. HORVÁTH ZITA** történész, egyetemi tanár, a Bölcsészettudományi Kar dékánja 2009–2013 között, 2017-től 2020-ig felsőoktatásért felelős helyettes államtitkár, a Miskolci Egyetem rektora.

**DR. HAVASI ISTVÁN** a Nehézipari Műszaki Egyetemen 1985-ben szerzett bányamérnöki oklevelet. 1986-tól az egyetem Geodéziai és Bányamérési Tanszékén különböző egyetemi beosztásokban dolgozik, 2000-től tanszékvezető egyetemi docens. 2021-től a Geofizikai és Térinformatikai Intézet igazgatója is. 2010 és 2022 között az OMBKE egyik alelnöke, az Egyetemi Osztály elnöke volt, 2022-től pedig az Egyetemi Szakosztály elnöke. Ugyanezen időszakban az OMBKE Bányamérő Szakcsoportjának a vezetője is volt, jelenleg annak egyik alelnöke. A BKL-ben számos megjelent bányamérési tanulmány szerzője/társszerzője.

**KLEIBER MÁRK** földtudományi mérnök, 2014 januárjában a Miskolci Egyetem Műszaki Földtudományi Karán, földtudományi alapszakon, azon belül bánya- és geotechnika szakirányon szerzett diplomát. Jelenleg szintén ezen a karon bánya- és geotechnika-mérnöki mesterszakon levelező hallgató. Egyetemi tanulmányai mellett 2014 márciusától a Mátrai Erőmű Zrt. Bükkábrányi Bányüzemében a Bányaművelési és Bányamérési Osztályon gyakornokként, decembertől pedig bányatechnológusként dolgozik.

**DR. HÁRI LÁSZLÓ, PHD** 1974-ben metallurgus üzemmérnöki, 1979-ben okl. kohómérnöki oklevelet szerzett, PhD tudományos fokozatát 1989-ben védte meg. Munkahelye 33 évig a Dunaúj városi Főiskola, és 11 évig a Dunaferr volt. Előbbi munkahelyén fizikai-kémia, nyersvasgyártás és acélgártás tárgyakat oktatott, a Dunaferrben műszaki fejlesztéssel és környezetvédelemmel foglalkozott. Jelenleg nyugdíjas. Kutatási területe a fizikai kémia kohászati alkalmazásai, elegy- és betétszámítások, hulladékok felhasználási területeinek vizsgálata.

**PETRICSEK JÓZSEF**, okleveles bányamérnök. 1969 óta dolgozott a Tatabányai Szénbányáknál. A vállalatnál ledolgozott 32 évből 15 évet a Központi Bányamentő Állomás mentőcsapat parancsnokaként teljesített szolgálatot. Ebben az időszakban nemcsak a tatabányai szénmedence élet- és vagyonmentési munkálataiban vett részt személyesen, hanem a medencén kívüli, nagyobb bányabeli (Lyukóbánya, Zobák-akna, Lencsehegy, Márkushegy stb.) és külszíni katasztrófák mentési munkálataiban is.

**ILLÉS ISTVÁN BALÁZS**, doktorandusz, Miskolci Egyetem, Anyag- és Vegyészmérnöki Kar, Metallurgiai Intézet

**PROF. DR. KÉKESI TAMÁS**, okl. kohómérnök (1984), egyetemi tanár, az MTA doktora. Miskolci Egyetem, Anyag- és Vegyészmérnöki Kar, Metallurgiai Intézet

**DR. TÖRÖK TAMÁS ISTVÁN**, a Miskolci Egyetem, Műszaki Anyag tudományi Kar, Metallurgiai Intézet, Kémiai Metallurgiai és Felülettechnikai Intézeti Tanszéke, okleveles kohómérnök (kitüntetéssel), egyetemi tanár, az MTA doktora, az MTA Metallurgiai Tudományos Bizottságának elnöke, a Korábban dolgozott az egyetemen Fizikai Kémiai Tanszékén.

**DR. ZÁKÁNYINÉ DR. MÉSZÁROS RENÁTA** tudományos főmunkatárs, Miskolci Egyetem, Alkalmazott Földtudományi Kutatóintézet

**DR. ZÁKÁNYI BALÁZS** okl. környezetmérnök, PhD, egyetemi docens, Miskolci Egyetem, Műszaki Földtudományi Kar, Környezetgazdálkodási Intézet

**DR. BARACZA MÁTYÁS KRISZTIÁN** tudományos főmunkatárs, Miskolci Egyetem, Alkalmazott Földtudományi Kutatóintézet

**DR. KAPTAY GYÖRGY** kohómérnök, egyetemi tanár, az MTA rendes tagja, Miskolci Egyetem, Fémtechnológiai és Nanotechnológiai Intézet.



**64 éves a Magyar Öntőnapok rendezvény!**

**A Magyar Öntészeti Szövetség  
és az**

**Országos Magyar Bányászati és Kohászati Egyesület  
Öntészeti Szakosztálya  
meghívja az érdeklődő szakembereket a**

**27. Magyar Öntőnapok  
Konferencia és Kiállítás rendezvényre**

\*\*\* \*\*

**The Hungarian Foundry Days event is 64 years old!**

**The Hungarian Foundry Association  
and the**

**Foundry Section of the Hungarian  
Mining and Metallurgical Association  
invite all interested professionals to the**

**27th Hungarian Foundry Days  
Conference and Exhibition**

**Program és regisztráció/  
Registration:**

**[www.foundry.hu](http://www.foundry.hu), illetve/or  
[foundry@foundry.hu](mailto:foundry@foundry.hu)**

**A rendezvény ideje/  
Date of the event:**

**2023. október 13–15.**

**A rendezvény helye/  
Place of the event:**

**Hotel Abacus\*\*\*\* – [www.abacus.hu](http://www.abacus.hu)  
2053 Herceghalom, Hungary**



## Kontúrkövető hűtésinnováció az alumínium nyomásos öntőszerszámokban

Az elektromos autók bevezetésének köszönhetően a következő évtizedben várhatóan emelkedni fog az autógyártásban használt, nyomásos öntészeti technológiával előállított alkatrészek iránti igény. Ami ennél is fontosabb, hogy a funkció-összevonások és a gépjárművek súlycsökkentése miatt az öntvények mérete és komplexitása folyamatosan növekedni fog, melyek előállítására alkalmas bonyolult szerszámok hibamentes gyártása gyakran csak kontúrkövető hűtés alkalmazásával biztosítható. Ilyen típusú szerszámok csak additív technológiával (3D fémnyomtatással) állíthatók elő. Ezen új típusú termékek előállításában a hazai öntödék is jelentős részt vállalnak. Az elkövetkező időkben ez a hazai piacon még csak kis mértékben elterjedt kompetencia a következő években egyre nagyobb teret nyer, egyre inkább versenyképességi tényezővé válik.

A kontúrkövető hűtés egy olyan technológiai újítás, amely által jelentősen javítható az alumínium nyomásos öntőszerszámok hőelvonási képessége, tehát az így készült szerszámok a termelési erőforrások tekintetében jelentős megterhelést jelentenek két szempontból is:

1. Alacsonyabb ciklusidő: egységnyi gépidőre jutó több termék. Százazres darabszámok esetén akár néhány másodperc ciklusidő-csökkentés is óriási kapacitásnövekedést és versenyképesség-növekedést eredményezhet.
2. Hosszabb szerszámélettartam: alacsonyabb szerszámköltség a termék önköltségében.

**A Spinto Hungária Kft. sikeresen pályázott a Pénzügyminisztérium által meghirdetett GINOP Plusz-2.1.1-21 felhívásra „Komplett tervezési és gyártási technológia kidolgozása és tesztelése öntészeti szerszámokra” című projektjével.** A fejlesztésben partnerünk a Csaba Metál Zrt. békéscsabai üzeme és a Miskolci Egyetem Öntészeti Intézete. A pályázatban vállaltuk, hogy valós termelési körülmények között igazoljuk a kontúrkövető hűtés technológiai és gazdasági előnyeit az öntödék számára. Fő projektcélunk, hogy az ehhez szükséges tervezői és gyártói kompetencia bevezetésre kerüljön a Spinto Hungária Kft.-nél, ezáltal megteremtve a hazai tudásbázist.

A projekt indulását követően kiválasztásra került egy megfelelő, nagy szériában futó öntvény: egy komplex nagy motor olajteknője. Az öntéstechnológiai szempontból legtöbb kihívást jelentő öntvényrész hűtésére két szerszámot is elkészült: egy hagyományos és egy kontúrkövető hűtőcsatornát használó, mindkettő független hűtőkörön. Szeptember utolsó napjaiban a kész szerszámkészlet átadásra került a Csaba Metál öntöde részére. A következő hónapokban a termelési adatok gyűjtése és kiértékelése következik. Emellett az Öntészeti Intézet az additív betét gyártására felhasznált és egyéb lehetséges szerszámacél 3D fémnyomtató por alapanyagok hőtechnikai és mechanikai vizsgálatait végzi a legalkalmasabb nyomtatástechnikai paraméterek meghatározása érdekében.

Terveink szerint az eredményeket a *BKL Kohászat* hasábjain és a 2023-as 27. Magyar Öntőnapokon mutatjuk be.

\*\*\* \*\*

## Contour-following cooling innovation in aluminium die casting tools

With the rise of electric cars, the demand for parts produced with HPDC technology used in the automotive industry is expected to grow in the next decade. What is even more important is that the size and complexity of castings will continue to increase due to the combination of functions and the weight reduction of vehicles. The defect-free production of such parts can often only be ensured by the use of complex tools with near-contour cooling. Tool inserts of this type can only be produced using additive technology (3D metal printing). Hungarian foundries also take a significant part in the production of these new types of products. In the years come this competency – which is still only slightly widespread in the domestic market – will gain more and more importance becoming a factor of competitiveness.

Near contour cooling is a technological innovation that can significantly improve the heat removal ability of aluminium die-casting tools. Tools designed with this method imply significant savings in terms of production resources in two respects:

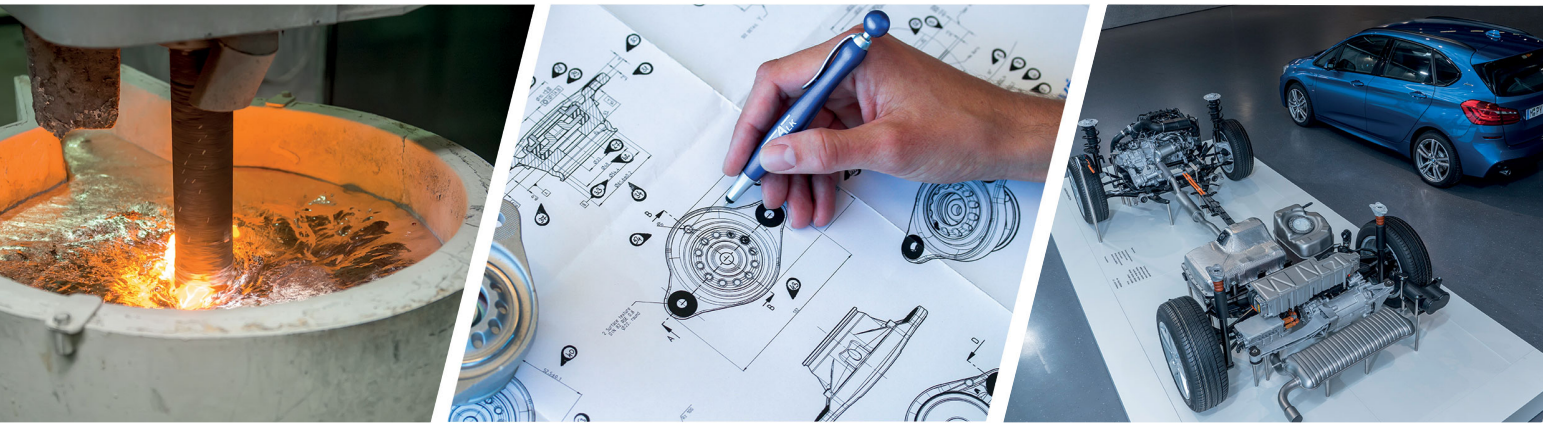
1. Faster cycle time: more products per machine working hours. In case of hundreds of thousands of pieces, a cycle time reduction of even a few seconds can result in a huge increase in capacity and competitiveness.
2. Longer tool life: lower tool costs in the cost of the product.

**Spinto Hungária Ltd. successfully applied for the GINOP Plusz-2.1.1-21 tender announced by the Ministry of Finance with the project “Development and testing of complete design and production technology for casting tools”.** Our partners in the development are the plant of Csaba Metál Zrt. in Békéscsaba and the Institute of Foundry at the University of Miskolc. In the tender, we undertook to prove the technological and economic advantages of near contour cooling for foundries in between real production conditions. Our main project goal is to introduce the essential design and manufacturing competence at Spinto Hungária Ltd. thus creating a domestic knowledge base.

After the start of the project, a suitable large series casting was selected: the oil pan of a complex large size engine. To temper the most challenging zone of the casting two tool inserts have been made: a traditional one and one using near contour cooling channel, both on independent cooling circuits. In the last days of September, the finished tool set was delivered to the Csaba Metál foundry. In the following months, production data will be collected and evaluated. In addition, the Institute of Foundry conducts thermal and mechanical tests of the metal printing powder used for the production of the additive insert and other possible materials in order to determine the most suitable printing parameters.

According to our plans, the results can be presented in the *BKL Metallurgy* and at the 27th Hungarian Foundry Days in 2023.

# FÉMALK



A FÉMALK ZRT. MÁR  
**TÖBB MINT HARMINC ÉVE**  
MEGHATÁROZÓ SZEREPLŐJE  
AZ AUTÓIPARNAK.

**CSATLAKOZZ  
CSAPATUNKHOZ!**

**[WWW.FEMALK.HU/KARRIER](http://WWW.FEMALK.HU/KARRIER)**