

ILLÉS ISTVÁN BALÁZS – NAGY SÁNDOR – SZABÓ LAJOS ÁDÁM – KÉKESI TAMÁS

Ritkaföldfém és színesfém kinyerés lehetősége fehér LED-fényforrás hulladékából

A világítástechnikában már egyeduralgkodóvá váló fehér LED-fényforrások értékes ritkaföldfém másodnyersanyagok lehetnek megfelelő kinyerő technológia alkalmazásával. Vizsgáltuk a ritkaföldfémeket tartalmazó fényporos világító „magoknak” (fénypor bevonatos LED-chipeknek) a fémes tartó alaphéjtól való elkülönítését híg nátrium-karbonátos és kalcium-hidroxidos oldatokkal. Az elválasztott magokból sósav alkalmazásával kioldhatók a ritkaföldfémek. Továbbá, a LED-egységekből az előbbi lépések után visszamaradó színesfém tartalmú alaphéjainak a hasznosítására is találtunk lehetőséget. Ehhez salétromsavas közegben történő kioldás utáni szelektív precipitációs lépésekből álló hidrometallurgiai eljárást vázoltunk fel.

Bevezetés

A világítástechnikai szektor direkt és indirekt úton felelős a klímaváltozást előidéző szén-dioxid-emisszió közel 5%-áért [1]. A nemzetközi energiaügynökség javaslatának hatására a világ számos országában a hagyományos volfrám izzószálát alkalmazó – nem kellően energiatékony – égők árusítása fokozatosan megszűnik, sőt számos országban már teljes mértékben betiltott a használatuk [2]. A LED- (Light Emitting Diode) technológia alkalmazásával az energiafelhasználás jelentősen csökkenthető, mivel az azonos fényerejű LED-ek 80%-kal kevesebb energiafogyasztással és 25-szörös élettartalommal rendelkeznek az izzószálas fényforrásokhoz képest [3]. További előnyük, hogy a világító mag kis mérete miatt a kialakításuk formája tág határok között változhat. Továbbá, dióda alapú fénykibocsátás esetében nincs jelentős hővesztéssel járó infravörös kisugárzás, sőt a LED-égők jobban bírják a melegeket, a hősokkot, valamint a mechanikai rázkódást. Ezért becslések szerint 2025-re a teljes világítástechnikai piac 95%-át a LED-égők fogják kitenni [4].

A hagyományos fehér fény előállításához egy InGaN félvezető réteget tartalmazó zafír alapú chipet alkalmaznak, ami (440–470 nm hullámhosszú) kék fényt bocsát ki, és ezt burkolják egy szilikagél-szerű mátrixba kevert cérium (Ce) és európium (Eu) ionokkal dópolt ittrium-alumíni-

um garnet (YAG:Me³⁺) fényporanyaggal. A dópoló „aktivátorok” képesek a megfelelő hullámhosszú látható fény kibocsátására a LED-chipből érkező sugárzás elnyelése után [5]. Az aktivátor kationok (Eu³⁺, Ce³⁺) az alap kerámiaanyagban néhány kationt helyettesítve épülnek be. Ugyan sok olyan ion létezik, amelyek a garnetrácsba ágyazva képesek lennének foszforeszcenciára, a ritkaföldfémek a legmegfelelőbbek, ugyanis a sűrű elektron-szerkezetüknek köszönhetően az egyes energiaszintek közötti átmenetek hatására létrejövő fénysugárzás keskeny vonalas emissziós színképet eredményez. A legelterjedtebb fehér fényű LED-egységben a ritkafémek mennyisége csekély: 1 mm² nagyságú világító felületre számítva ~3 µg Ce vagy Eu fémet tartalmaz. Az Y – különleges esetekben a Lu, vagy a Gd – nagyobb (90–200 µg) mennyiségben fordul elő, mivel ezek a fénypor alapmátrixát képezik [6]. A primer fényt adó LED-chipben alapvető alkotó a Ga, ami darabonként általában 17–25 µg mennyiségben, mellette az In pedig ~28 µg mennyiségben található meg. Az áram vezetésére használt arany mennyisége ~200 µg [6]. Noha a ritka- és a nemesfémek kis mennyiségben vannak jelen, kinyerésük mégis fontos szempont lehet, hiszen a változatos ásványi mátrixba keveredett geológiai előfordulásuk kedvezőtlen [7]. Ezek egyben az Európai Unió kritikus elemek listáján szerepelnek, hiszen az igényeknek hosszabb távon is megfelelő elérhetőségük az egyéb fémekhez kötött primer for-

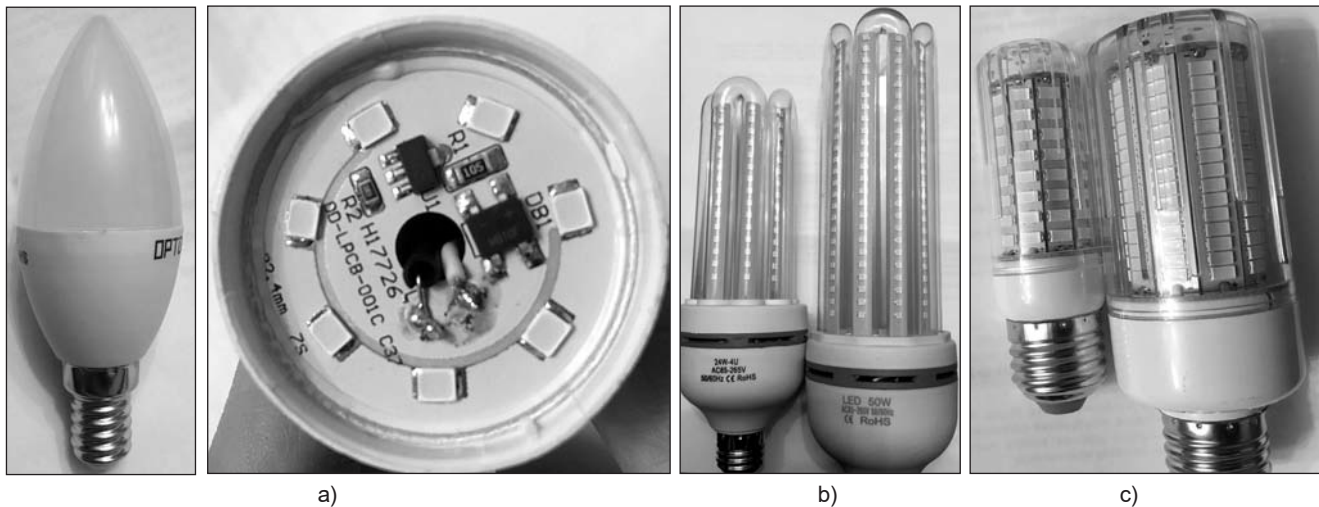
Szabó Lajos Ádám a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Karán szerzett anyagmérnöki BSc-oklevelet kémiai metallurgiai és felülettechnikai szakirányon. Jelenleg az MSc-képzést a kémiai fémtechnológiai szakirányon folytatja. Gyakornoki munkakörben alkalmazásban áll az Ózdi Acélműveknél.

Illés István Balázs a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Karán szerzett anyagmérnöki BSc-oklevelet a kémiai metallurgiai és felülettechnikai szakirányon. Hallgatóként aktív kutatómunkát végzett tudományos segédmunkatársi megbízással a Műszaki Anyagtudományi Karon.

Nagy Sándor Márton PhD, egyetemi docens. A Miskolci Egye-

tem Műszaki Földtudományi Karán a Nyersanyagelőkészítési és Környezeti Eljárástechnikai Intézet igazgatója. Alapvető kutatási területe a fém tartalmú nyersanyagok fizikai előkészítése, dúsítása.

Kékési Tamás DSc, egyetemi tanár, a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Karán a Metallurgiai Intézet korábbi igazgatója. Több doktori fokozata között szerepel az ultranagy tisztaságú fém előállítása témában Japánban szerzett is. Jelenleg a fémek hidro-elektrometallurgiai kinyerési és tisztítási folyamatait képezik a fő kutatási területét.



■ 1. ábra. Különböző teljesítményű fehér LED-lámpatestek: a) 6 W, b) 24/50 W, c) 60/160 W

rások alapján nem biztosított. A LED-piac gyors ütemben történő növekedése, valamint az élettartam növelését nem feltétlenül célzó fejlesztések miatt nyilvánvaló, hogy az újrahasznosítás a jövőben fontos szempont lesz. A fényporkonverziós LED-eket használó fényforrástestek szerkezeti felépítése eltérhet, azonban az egyes áramköri elemek gyakorlatilag megegyeznek. Néhány LED-lámpatest látható az 1. ábrán. Míg a LED-egységek az 1a és 1b ábrákon szereplő lámpatestekben műanyag, az 1c ábrán szereplő lámpában pedig több rétegben bevonatolt alumínium alaplemezekre vannak felszerelve.

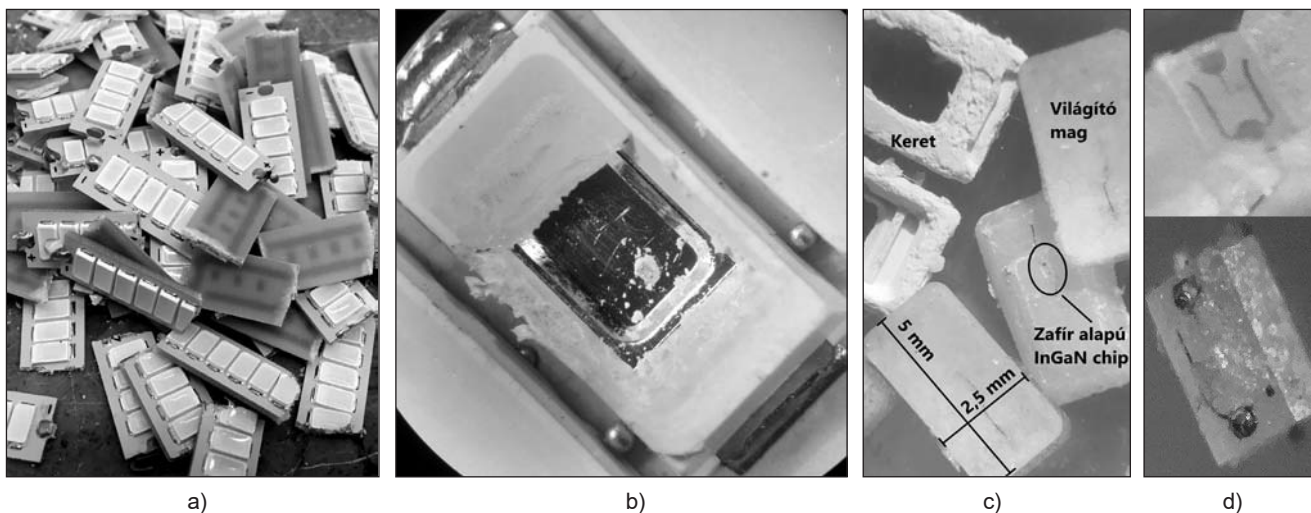
Az alaplemezek egy vékony rézréteg biztosítja a LED-egységek forrasztási pontjaihoz az áram hozzávezetését.

2. A feltáró kísérleti eljárás

A fénykibocsátó magban található értékes fémek kinyeréséhez először a lámpatestek kézi megbontására, valamint a LED-egységeket hordozó alaplapok kifejtésére és darabolására van szükség. A vizsgált típusú, nagy fényerejű és a műanyag alaplemezcsíkokon sok LED-egységet tartalmazó lámpatest az 1b ábrán látható. A 2a ábra

mutatja a kivágott alaplemezcsíkokon rögzített LED-egységeket, a 2c ábra felső részében láthatók a lemezekon maradt LED-talphejak, illetve alsó részében az ezekből eltávolított sárga színű fényporos világító magok. A tükörfényes ezüst felület a fény irányítását szolgálja. A LED-egységek két oldala forraszal létesít fémes kapcsolatot az elektromos töltést szállító rézzel bevont alaplaphoz. Az alaphéjakból mechanikusan kibontott világító magokat sztereo fénymikroszkóppal vizsgáltuk. A 2d ábra mutatja az alaphéj felőli felületét, rajta az InGaN chippel és az arany vezetőekkel.

A 2d ábra méretjelölései szerint a LED-chip körvonala alig néhány tized milliméter méretű. Az optoelektronikai aktív InGaN anyag a chip zafír (Al_2O_3) anyagú hordozó lemezkéjén csupán néhány ezer nanométer vastagságú. A chip alatt található fémes alaphéj egy réz átmeneti réteg felett ezüsttel bevont vastálca. A LED termináljaihoz aranydrótok vezetik a feszültséget. Az egyik oldal az alaphéjon keresztül, a másik pedig közvetlenül kapcsolódik az alaplaphoz. Az opálosan áttetsző zafír hordozón csak az elektródok vezető szálai és a forrasz rajzolódott ki, míg a félvezető rétegek nem láthatók a sztereomikroszkóppal.



■ 2. ábra. A LED-egységek a kivágott alaplemezcsíkokon (a), az alaphéjből félig kivágott világító YAG-mag (b), a mag alsó felülete és a nemfémes befoglaló keret (c), a fényt kibocsátó zafír alapú InGaN LED-chip felül- és oldalnézetei (d)

2.1. Feltáró oldás

A LED-egységek kioldható fémtartalmát oxidáló, illetve komplexképző hatást is adó erős ásványi savakkal vizsgáltuk. A fémes alaphéj oldódása egyúttal – a keverés mechanikai és az oldó közeg kémiai összetett hatásaival – a szilikagél típusú YAG-burkolóanyagba ágyazott LED-chipet tartalmazó mag leválasztását is eredményezheti. A forró, semleges víznek nincs érdemi hatása. Ezzel szemben a királyvíz a folyamatos forralást biztosító hevítés mellett nagymértékben oldja a fémes alaphéjt, így a világító magok elválasztása is megtörténik. Ugyanakkor az egységek polimer-kerámia keretét is erősen roncsolja. Ez megnehezítette a következő vákuumszűréssel kivitelezett szilárd/folyadék elválasztást. Fokozatos hígítással a nem-fémes roncsolás mérséklődött, és a 3x-os hígítás esetében az iszapképződés sem lépett fel, valamint a fémes rész oldódása is intenzív maradt. Az oxidáló közegben a forrasanyag Sn-tartalmának jelentős része a $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ csapadék formájában kivált. Ez a jelenség akár előnyös is lehet a komplex fémvisszanyerés szelektivitása szempontjából. Azonban az Sn egy része gélesedő kolloid ónsav csapadék formájában visszamarad az oldatban, így egyszerű szűréssel nem lehetett elkülöníteni.

2.2. A fényporos világítómag elkülönítése a fémes alaphéjtől

Noha a LED-egységek teljességre törekvő feltáró oldása fontos információt ad az anyag összetételére, a gyakorlat számára nem szükséges az egész LED-egységet oldatba vinni. Az értékes ritkaföldfémek csak a világító magban vannak jelen, így érdemes a magokat a fémes héjtől elsődlegesen elválasztani. Savas közegek ugyan alkalmasak az elválasztásra (90 perces kezelés után kb. 90% mértékben), azonban ezt az alapfémek nagymértékű oldódása kíséri, ami mellett fellép a ritkaföldfémek kioldódása is. A sokkomponensű kevert oldat koncentrációviszonyai pedig nem teszik lehetővé az ilyen nyers oldatokból az értékes alkotók kinyerését. Ezért megvizsgáltuk a világító magoknak a fémhéjából történő eltávolítását lúgos közegekkel is, amelyek az alaplapot és a magot nem roncsolják. A kísérleteket 650 1/min sebességű keverés-

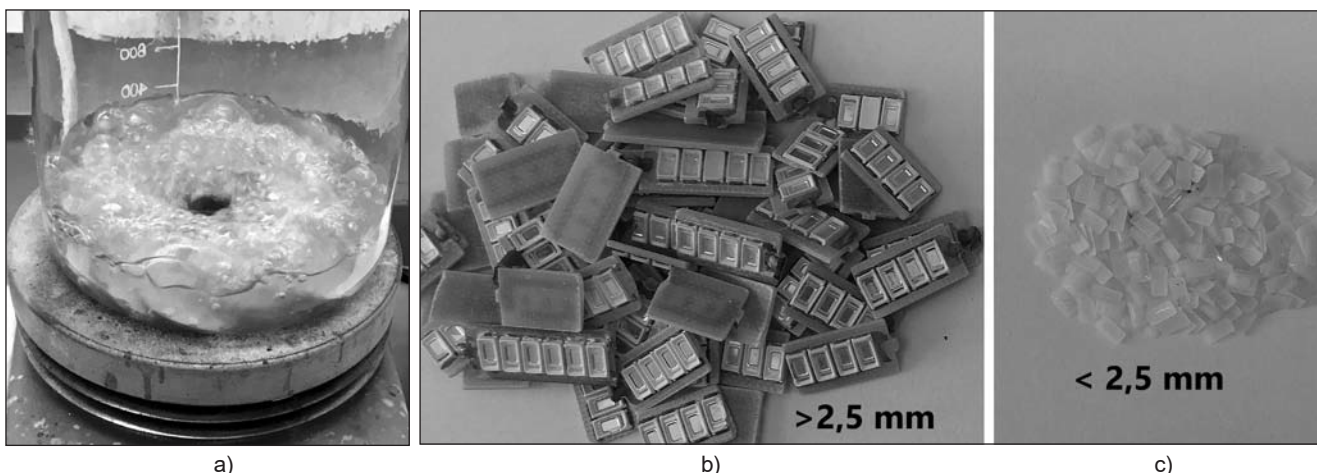
sel és forralva végeztük. Az alkalmazott minta tömegét (~1,5 g), azaz 15 LED-egységet tartalmazó alaplemez darabok képezték, a lúgos oldószer térfogata pedig 25 cm^3 volt. A feltárás után kapott oldatot és maradványt vákuumszűréssel elkülönítettük, majd a szilárd maradványt desztillált vízzel történő mosás után 50 °C-on szárítottuk. A szilikagél alapú YAG-fényporos magok és a nagy fémtartalmú maradvány anyag 2,5 mm-es lyukbőségű szitán egymástól jól elválaszthatók voltak. A kísérleti eljárást és a kapott termékeket a 3. ábra mutatja.

3. A feltáró kísérleti eredmények és értékelésük

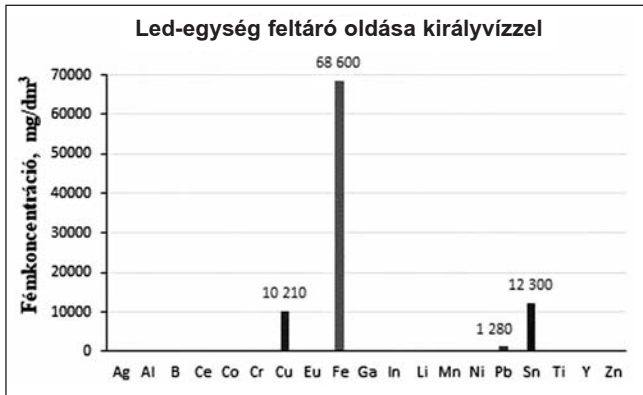
A 2b ábrán látható, réz vezetőréteget is tartalmazó műanyag alaplemez csíkokra rögzített – teljes LED-egységekből álló mintát 1 g/2 cm^3 minta/oldat mennyiségi arány és 350 1/min fordulatszámú mágneses keverés mellett királyvízben forraltuk 2 órán keresztül. Az így kapott oldat elemzése mikrohullámú plazma atomemissziós spektrometriával (MPAES) történt. Az eredményeket a 4. ábra mutatja.

A teljes LED-egység (keret + alaphéj + fényporos mag) királyvízes oldatának elemzése alapján kitűnik, hogy a fémes fázis fő alkotórésze a vas, valamint a két további legnagyobb mennyiségben jelen lévő alkotó, az Sn és a Cu. Az oldat ritkaföldfém tartalma arra enged következtetni, hogy a királyvíz képes behatolni a világító mag anyagába is, ezáltal a ritkafémeket tartalmazó YAG-fényporból is old komponenseket. A 4. ábrán látható összetételű oldat mellett 1,84 g világító mag is elkülönült a mintából. Ezt finomra őröltük kerámiamozsárban. Az őrleményt 40 cm^3 térfogatú királyvízzel kezelve, a kapott oldat jelentős ólomtartalom mellett csak kis koncentrációban tartalmazott euróriumot és ittriumot. A magok Eu- és Ce-tartalma nagyobb részben már a teljes LED-egységek előző királyvízes feltáró kioldásával oldatba ment. Mivel az Eu és Ce csupán dópoló anyag, a mag anyagában kevésbé stabil kötésben van jelen. Az Y, ezzel szemben a garnet-szerkezetben egy stabil kettős oxid alkotója, így nem oldódott ki.

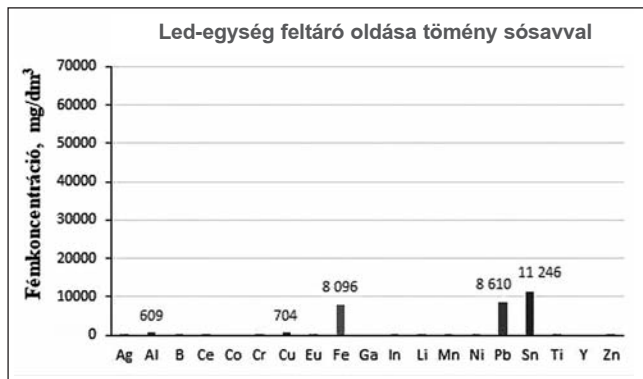
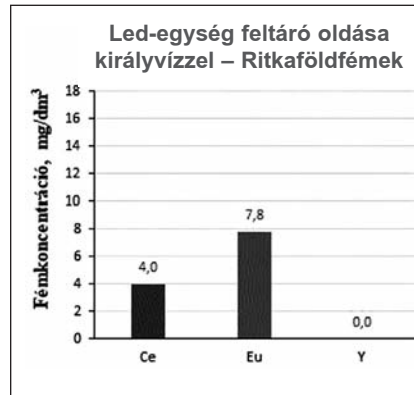
Meglepő a LED-egységek előzetes királyvízes feltárása után leválasztott magok oldatának nagy (~1140 mg/dm^3) Pb-tartalma, ami az Európán kívüli gyártóhelye-



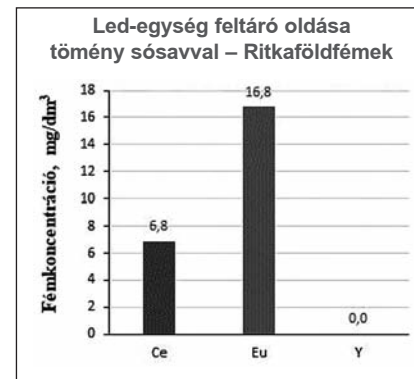
■ 3. ábra. A lúgos feltáró oldás (a) és termékei, a fémes maradvány (b) és a fényporos magok (c)



■ 4. ábra. A LED-egységek forró királyvizetes feltárásának analitikai eredményei (20 g LED-egység, 40 ml oldószer)



■ 5. ábra. A LED-egységek forró sósavas feltárásának analitikai eredményei (20 g LED-egység, 0,87g mag 40 ml oldószer)



ken még használt SnPb típusú forraszanyagból ered. Az ólom – illetve ólom-kloro-komplex ionok – a királyvízzel roncsolt világító magba infiltrálódnak. A feltáró oldás utáni vizes mosás közben az ólom kloridos komplexei elbomlanak, így az ólom kloridos csapadékként visszamarad, majd a magok következő királyvizetes kezeléskor a friss oldatba kerül. Az eredmények alapján kijelenthető, hogy az értékes ritkafémeket tartalmazó magok leválasztását célzó feltáró oldás során az oxidáló-savas közeg nem bizonyul megfelelőnek, mivel a maradvány nehézkesen különíthető el, de a savak a világító magba is képesek behatolni, így a ritkaföldfémek az alapfémes mátrixszal együtt oldatba kerülnek. Ez a szelektív kinyerésüket igen megnehezítené.

Elhagyva a feltáró oldásnál az erős oxidáló hatást, a világító mag és az azt befoglaló fém alaphéj feltáró oldását forró sósavas közegben is vizsgáltuk. A királyvizetes kioldásnak megfelelő módon végrehajtott tömény sósavas oldás eredményeit az 5. ábra mutatja.

A sósavas kioldással szemben a fémes alaphéj ezüst bevonórétege és a réz kötőréteg gátlást okoz. A levegő jelenlétében fellépő oxidáló hatás érdesítette a felületet, így azon a fizikai fényszórás miatt feketedés jelentkezett, de jelentős fémoldódás nem következett be. A sósavas kioldás során a világító magok leválasztása lényegesen lassabb folyamat, mint az oxidáló savas feltárás során volt tapasztalható, azonban a szinte ép állapotú magok szárítás után egyszerű szitálással elválaszthatók a szilárd maradványból.

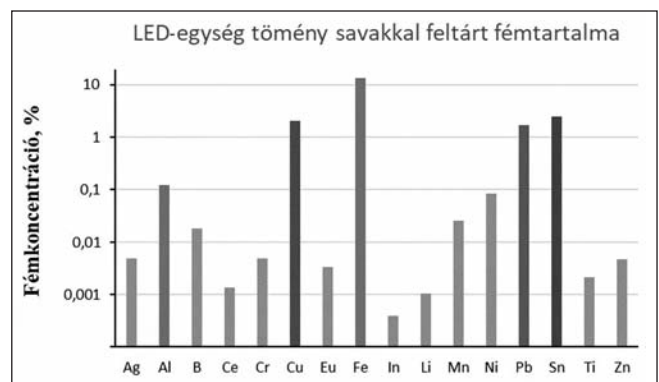
A forró királyvizetes, illetve sósavas feltáró oldások alapján – a nagyobb értékeket véve figyelembe – az alaple-

mezre szerelt teljes LED-egységek kimutatott fémkoncentrációit a 6. ábra szemlélteti logaritmikus léptékben.

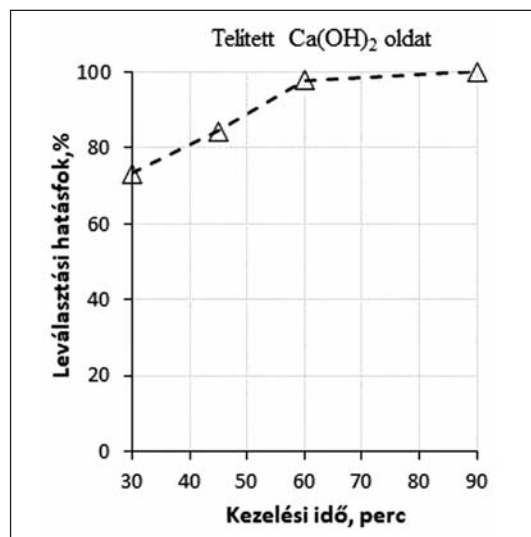
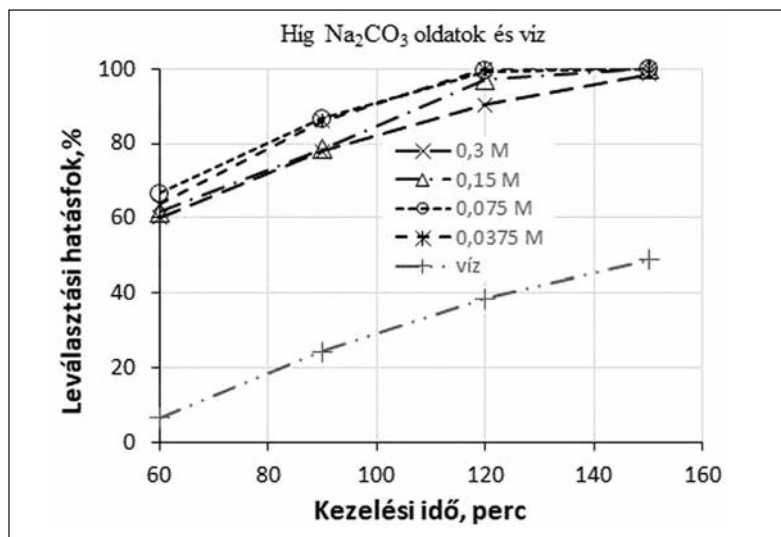
A világító magoknak a fémes alaphéjából való elkülönítésére a legjobb eredményeket az olcsó és gyengén bázikus Na_2CO_3 , valamint $\text{Ca}(\text{OH})_2$ alkalmazása biztosította. A levált magok számával kifejezhető szeparálási hatásokot a kezelési idő függvényében a 7. ábra mutatja. A Na_2CO_3 oldatok esetében a $0,075 \text{ mol/dm}^3$ koncentráció volt a legelőnyösebb. Ennél töményebb oldat a nagyobb viszkozitása és a mag

anyagával szemben mutatott aktivitása miatt kevésbé hatékony. A tiszta víz azonban csak számottevően lassabban képes a magokat kilazítani a fémes alaphéjából. Az eredmények alapján a leghatékonyabb oldószer a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ telített vizes oldata, amellyel már 60 perc alatt 90-100%-os leválasztási hatások érhető el.

A világító mag leválása függ a LED fizikai állapotától is, amit a használat során az anyagában keletkező hő fokozatosan megváltoztathat. Ezért a használt lámpatestekből származó mintákkal minden kísérletet három párhuzamos sorozatban végeztünk. A $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kis vízdoldhatósága ($K_{sp} = 5.5 \times 10^{-6}$) csak közepesen lúgos ($\text{pH} \sim 12,4$) közeget eredményez, valamint a határfelületek közé történő behatolás szempontjából a kisebb viszkozitása is előnyös. Az oldás után kapott (3c ábra) magokat porítottuk, majd



■ 6. ábra. A LED-egységek királyvizetes, illetve tömény sósavas feltáró kioldásával kimutatott fémkoncentrációi (2 h, forralva)



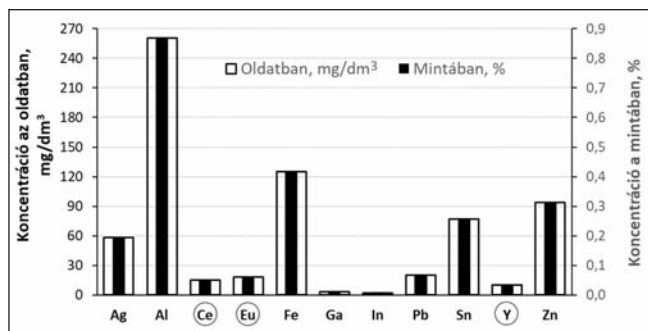
7. ábra. A fényporos magok híg lúgos közegekkel történő leválasztásának hatékonysága a kezelési idő függvényében: a) különböző koncentrációjú Na₂CO₃ oldatok és víz; b) telített Ca(OH)₂ oldat

intenzív keverés mellett 37%-os sósavban forraltuk 2 órán át. A multielemes elemzés eredményét a 8. ábra mutatja. Mivel az alkalmazott oldószer sokszoros feleslegben volt jelen, viszonylag kis koncentrációjú oldatokat kaptunk.

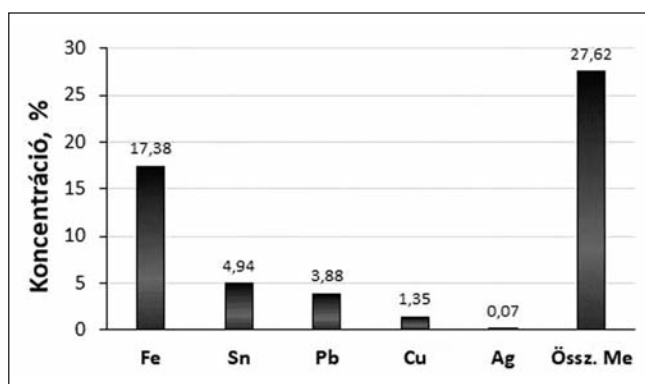
Dúsabb oldat nyerhető kisebb folyadék/szilárd arány mellett, illetve a szűrés után további nyersanyag adagolásával, de az oldatban lévő egyéb szennyező tartalmának az eltávolításáról is gondoskodni kell. Erre a célra a cementálás is jól alkalmazható. Mivel az Al standard potenciálja jelentősen negatív (-1,67 V), a még negatívabb standard-potenciállal rendelkező ritkaföldfémek (< -2,4 V) kivételével képes az összes fémszennyező hatékony cementálására az oldatból. Az alumíniummal szennyezett oldatból a ritkaföldfémek speciális eluáló szerekkel végzett ioncserés kromatográfiával, illetve szelektív reagenseket alkalmazó oldószeres extrakcióval tisztán kinyerhetők [8].

4. A LED-egységek alaphéjának hidrometallurgiai kezelési módszere

A kiszabadított világító magokból a ritkaföldfémek kinyerését a fenti eredmények, valamint nagyobb tömegű mintával végzendő optimalizálás alapján lehet közelíteni. Ugyanakkor, az alaplemezre szerelt LED-egységek összes tömegének csak kb. 5%-át jelentik a magok. Ezek



8. ábra. Az elválasztott YAG fényporos magok tömény sósavas oldatának multielemes analitikai eredményei (1,2 g porított minta, 40 cm³ forró oldat, 2 h kezelési idő)

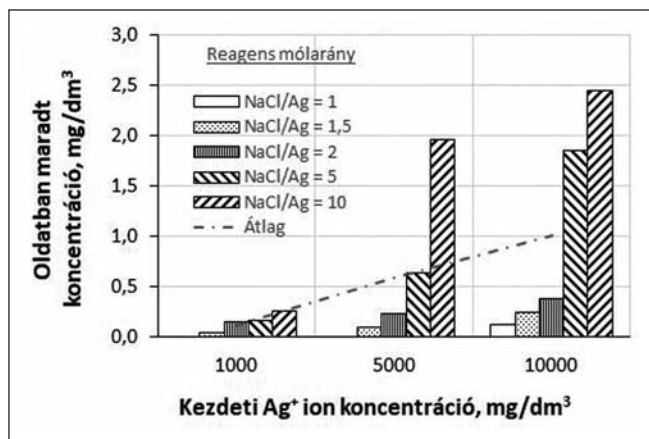


9. ábra. Az alaplemezre szerelt LED-egységekből a világító magok eltávolítása után kapott maradék királyvízzel kioldott fémtartalma (AAS-módszer szerint)

elválasztása után egy viszonylag nagy tömegű, ~27% fémes és egyéb inert nemfémes komponensekből álló összetett maradvány keletkezik. Ennek az összetett fémtartalmát mindenképpen érdemes lehet kinyerni. A fémes alkotók szelektív kinyerésére javasolt hidrometallurgiai módszer fő jellemzőit az alábbiakban foglaljuk össze.

A világító magok elkülönítése után, a 3b ábrán látható maradvány 20 g mintáját 300 dm³ királyvízben forralva, az eredményeket a 9. ábra mutatja. A feltáró oldások szerint lényeges fémkomponensek koncentrációit ez esetben egyenként elemeztük a pontosabb AAS-technikával.

Ebben a vegyes maradványanyagban a legnagyobb mennyiségben jelenlévő fémkomponens a vas. Ezt követik a gyártóhelyen még használt Pb40Sn60 összetételű ötvözet alkotói. Hosszabb távon azonban egyre inkább ezüsttel és rézzel, vagy egyéb fémekkel is ötvözött forrasztanyagokra lehet számítani, ami a nyersanyag réz-, ezüst- és óntartalmát jelentősen növelni fogja. A színesfémek kinyerése érdekében nemcsak a vas eltávolítása, de az egyes fémek szelektív elkülönítése is szükséges. Az erősen oxidáló salétromsavas közeg alkalmazásával nagymértékben elkerülhető az ón oldódása. A visszamaradó hidrátált SnO₂ csapadék az oldás után szitálással



■ 10. ábra. A nitrátos oldat ezüsttartalmát eltávolító kloridos le választás hatékonysága a kezdeti ezüstkoncentráció és a sztöchiometrikus NaCl szükséglethez viszonyított arány függvényében

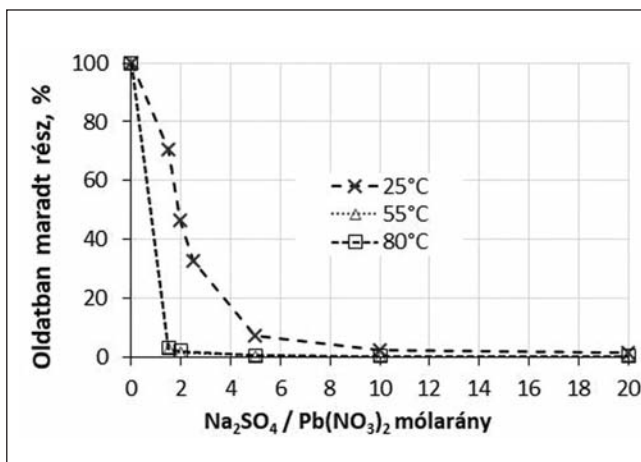
elválasztható a durva darabos nemfémes végmaradványtól. Ezért az oldott fémionok elválasztását salétromsavas modell oldatokkal vizsgáltuk, amelyekben 1–0 g/dm³ tartományba eső kezdeti Fe, Cu, Pb és Ag koncentrációkat állítottunk be. Első lépésben érdemes az oldott ezüstöt stabil klorid csapadékként eltávolítani NaCl reagens hozzáadásával. Az AgCl képződése gyorsan végbemegy, és az oldatban maradó ezüstkoncentráció kevesebb, mint a kezdeti érték ezred része. Már a szobahőmérsékleten közel sztöchiometrikus mennyiségben adagolt NaCl is képes az oldott ezüsttartalom gyakorlatilag teljes eltávolítására. A NaCl reagens mennyiségének további növelése nem kedvező, amit a 10. ábra szemléltet.

Mivel a NaCl disszociációjából származó és jelentős feleslegbe kerülő kloridionok ezüst-klorokomplex ionok képzésével [9] növelhetik az ezüst-klorid egyébként szinte elhanyagolható oldhatóságát, [10] a nagyobb kloridion koncentráció csökkenti a lecsapás határfokát.

A salétromsavval oldatba került ólom esetében a szulfátos csapadék képzése lehet a szelektív eltávolítás célravezető módszere, valamint ennek során fontos szempont a hőmérséklet megválasztása is. Az ólom kiejtését 25, 55, valamint 80 °C hőmérsékleten és folyamatos 100 fordulat/perc keverési intenzitás mellett vizsgáltuk. A 11. ábrán látható eredmények szerint, a sztöchiometriai igény kétszeresét jelentő Na₂SO₄ adagolás csak felére képes csökkenteni az oldott ólom koncentrációját szobahőmérsékleten, 55 °C hőmérsékleten pedig 98%-os hatékonyság is elérhető. Az oldott ólom mennyiségének a kezdeti érték 1%-a alá való csökkentését a sztöchiometriai igényhez viszonyított ~5-szörös mennyiségű reagensadagolással lehet elérni.

A PbSO₄ csapadék képzését nagyobb hőmérsékleten végezve jelentősen csökken az oldatban maradó ólom koncentrációja, noha az ólom-szulfát oldhatósága a hőmérsékletet 25 °C-ról 80 °C-ra növelve 45 mg/dm³-ről másfélszeresére növekszik. Ez a csapadékképző folyamat kinetikai gátlására utal. A végső ólomkoncentrációt az oldhatósági szorzatnak megfelelően kb. 10-szeres Na₂SO₄ felesleg alkalmazásával sikerült lecsökkenteni ~10 mg/dm³ értékre.

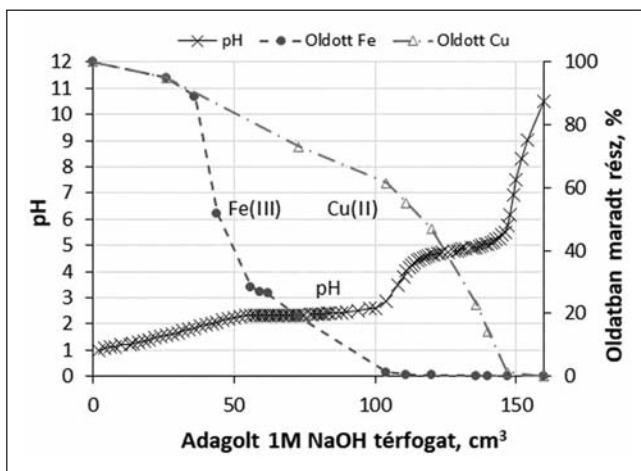
Utolsó oldatkezelési lépésként, a vas és réz egymástól



■ 11. ábra. Az oldatban maradt és a kezdeti (4 g/dm³) Pb-koncentráció viszonya a Na₂SO₄ adagolási arány és a hőmérséklet függvényében

történi elkülönítése csak részben valósítható meg szelektív hidrolízissel. A pH irányított emelését fokozatosan adagolt NaOH reagenssel biztosítva, a 12. ábrán látható részleges szelektivitással távozik az oldott vas, illetve a réz, hidroxid csapadékok formájában.

A vas a nitrátos oldatból jól eltávolítható hidroxidos lecsapással, de a kolloid formában keletkező csapadék koaguláltságát biztosítani kell a megfelelő fizikai eltávolítás érdekében. A kísérleteknél koagulációt segítő Al₂(SO₄)₃ adalékkal is javítottuk az Fe(OH)₃ csapadék szűrhetőségét. A levegővel érintkezésben stabil Fe(III) ionok hidrolízise során a csapadékszempcsék csíráképződése lokálisan elősegíti a Cu(II) ionok reakcióját is. A nagy felületű Fe(OH)₃ csírákon adszorbeálva, a 12. ábra szerint, az oldott réz kb. 40%-a is távozik, mire az összes vas kicsapódik az oldatból. A szelektivitás ilyen körülmények mellett nem biztosítható megfelelő mértékben. Azonban a réztartalom 60-70%-a még az oldatban maradt a vas teljes eltávolítása után is, így ez a hányad – szűrést követően – a pH-t tovább emelve tisztán kinyerhető. A vasas csapadékba kerülő Cu-tartalom pedig a rézre szelektív ammóniás oldószerrel onnan utólag kioldható. Mivel a réz-amin-komplex állapotban való stabilitásának feltétele a lúgos közeg, így egyszerű forralással az ammóniát eltá-



■ 12. ábra. A pH és az oldatban maradt Fe(III) és Cu(II) koncentrációk változása az adagolt NaOH mennyiségének a függvényében

volvítva az oldatból tiszta $\text{Cu}(\text{OH})_2$ válik ki, az ammónia pedig vízben elnyelve visszajártható.

A réz eltávolítására azonban alternatív megoldásokat is érdemes lehet a továbbiakban megvizsgálni. Az anioncserés elválasztás [11] is felmerülhet gyakorlati lehetőségként, de itt könnyebben megvalósítható a réz cementálása még a vas eltávolítása előtt. Ennek során tiszta vaslemezt kell mártani az oldatba intenzív keverés mellett, ami az oldott rézet a felületén elemi állapotban leválasztja egy gyors kontaktredukciós folyamatban [12], miközben csak a kis réztartalomnak megfelelő mennyiségű vas kerül az oldatba. A szintén megvizsgált cementálási reakcióhoz még szobahőmérsékleten is csak kb. 10 perc érintkezési idő volt szükséges. A laza szivacs, illetve por formában kapott réz pedig a bemeztett vaslemez felületéről mechanikusan leválasztható.

A fémionok – minél szelektívebb – eltávolítása után visszamaradó NaNO_3 és Na_2SO_4 oldatból bepárlással a só kinyerhető és egyéb célokra hasznosítható.

Köszönetnyilvánítás

A munkát az NKFIH „Tématerületi Kiválósági Program 2019” projektje támogatta. A szerzők köszönetüket fejezik ki dr. Tóth Mártonnak, a Miskolci Egyetem Környezetgazdálkodási Intézete egyetemi adjunktusának a multieleemes MPAES elemzések elvégzéséért.

Irodalom

[1] alliedmarketresearch, „alliedmarketresearch,” [Online]. Available: <https://www.alliedmarketresearch.com/industrial-commercial-led-lighting-market>. [Hozzáférés dátu-

ma: 11 7 2020].

- [2] „easy-lightbulbs,” [Online]. Available: <https://www.easy-lightbulbs.com/lighting-guides/phase-out-of-incandescent-bulbs/>.
- [3] energy.gov, „energy.gov,” [Online]. Available: <https://www.energy.gov/energysaver/save-electricity-and-fuel/lighting-choices-save-you-money/how-energy-efficient-light>
- [4] civitta, „civitta,” [Online]. Available: <https://civitta.com/articles/top-trends-in-the-lighting-industry>.
- [5] J. Lucas, T. L. Mercier, P. Lucas és A. Rollat: „Applications of Rare Earth Luminescent Materials”, in Rare Earth: Science, Technology, Production and Use, Elsevier, 2015, pp. 281–318.
- [6] K. Anish, Inamuddin and A. M. Abdullah: E-waste Recycling and Management, Springer, 2020.
- [7] T. Kékesi: A kémiai metallurgia alapjai, Miskolc: Miskolci Egyetem, 2018.
- [8] F. Habashi: “Extractive metallurgy of rare earths”, Canadian Metallurgical Quarterly, vol. 52, pp. 224–233, 2013.
- [9] T. Kékesi and M. Isshiki: “Anion exchange for the ultra-high purification of transition metals”, Erzmetall, vol. 56, no. 2, pp. 59–67, 2003.
- [10] L. G. Sillén, A. E. Martell and J. Bjerrum: Stability constants of metal-ion complexes, London: Chemical Society, Spec. Pub. No. 17., 1964.
- [11] T. Kékesi, K. Mimura and M. Isshiki: “Ultra high purification of Iron by anion exchange in hydrochloric acid solutions”, Hydrometallurgy, vol. 63, pp. 1–13, 2002.
- [12] M. E. Schlesinger et al.: Extractive Metallurgy of Copper, Amsterdam, etc.: Elsevier, 2011

KÁRPÁTI VIKTOR – SZÚCS MÁTÉ

Lemezek kötőhengerlésének elméleti alapjai és alkalmazásai

A lemezes fémkompozitok egyre nagyobb teret hódítanak az ipari felhasználásban, amit elsősorban sajátos fizikai és mechanikai tulajdonságaiknak köszönhetnek. Jelen cikkünkben egy rövid áttekintést mutatunk be a kötőhengerlés technológiájáról és a legfontosabb alkalmazási területekről, amelyek érintik az autóipart, a speciális szupravezető gyártást és az ultrafinom szemcsés anyagok előállítását. Ismertetjük a lemezek közötti kötés kialakulásának alapvető feltételeit, a kötés létrejöttének mechanizmusát, valamint a kötés szilárdságát befolyásoló tényezőket.

Kárpáti Viktor 2020-ban szerzett MSc kohómérnök diplomát hőkezelési és képlékenyalakítási szakirányon a ME Műszaki Anyagtudományi Karán. Jelenleg doktorandusz hallgató és a Fémtani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet tanszéki mérnöke. Kutatási területe a képlékenyalakítás, kristályosodás, valamint a roncsolásmentes anyagvizsgálat.

Szúcs Máté PhD a ME Fémtani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet tudományos munkatársa. Szakmai területe: a képlékenyalakítás, képlékenyalakítási technológiák modellezése, alakítástechnológiai mérések.

Bevezetés

A lemezes fémkompozitok rétegelt szerkezetek, melyek két vagy több egymáson elhelyezkedő fémlémezből épülnek fel, melyek közt – az előállításuk során – atomi kapcsolat alakul ki. A lemezes fémkompozitok előállíthatók meleg és hideg kötőhengerléssel egyaránt. Felhasználásuk szerint megkülönböztetjük az ultrafinom szemcsés lemezes kompozitokat, funkcionális szendvicsszerkezeteket, valamint a keményforrasztáshoz (brézing eljárás)