



## PREGLED TEHNIČKE LITERATURE I DOKUMENTACIJE

Uređuje: Domagoj Vrsaljko

### ORGANSKA KEMIJSKA INDUSTRIJA

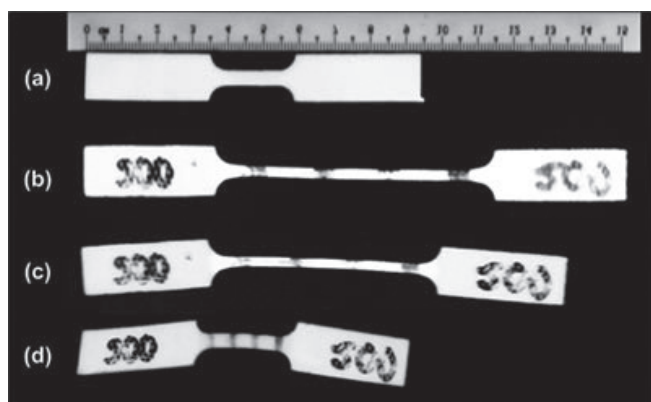
Q. Zhao i sur.

#### Napredak u polimerima s prisjetljivosti oblika: nova ponašanja, materijali i mehanističko razumijevanje

[Recent Progress in Shape Memory Polymer: New Behavior, Enabling Materials, and Mechanistic Understanding]

Aktivno mijenjanje oblika kao odgovor na uvjete okoliša uobičajeno je u prirodi. U stvari, ta je osobina bitna za opstanak životinja pa čak i nekih biljaka. Među brojnim zanimljivim primjerima su suncokreti koji se okreću za suncem kako bi povećali izloženost svjetlu, zatim otvaranje i zatvaranje Venerine muholovke koja na taj način lovi plijen, a tu su i mikroskopske promjene slojeva u koži sipe koji joj omogućuju makroskopsku promjenu boje.

Polimeri s prisjetljivosti oblika (eng. *Shape Memory Polymers*, SMPs), kao vrsta programibilnih polimera sposobnih mijenjati oblik uslijed vanjskog podražaja, privlače sve veću pozornost sa stajališta temeljnih istraživanja, ali i tehnoloških inovacija. U radu je nakon kratkog uvoda o konvencionalnim efektima prisjetljivosti oblika (eng. *Shape Memory Effect*, SME) dan pregled napretka u novim mehanizmima prisjetljivosti oblika, oblika u kojima se svaka pojava može uočiti (prisjetljive površine, hidrogelovi i mikročestice), ali i novih ponašanja (multi-SME i dvosmjerni-SME) i novih tehnika proizvodnje. Predstavljen je i napredak u termomehaničkom modeliranju SMP-a.



Slika 1 – Efekt prisjetljivosti oblika PTFE: (a) originalni oblik; (b) nakon istezanja na sobnoj temperaturi; (c) nakon zagrijavanja na 100 °C; (d) nakon zagrijavanja na 300 °C (izvor: <http://www.azom.com>)

### ANORGANSKA KEMIJSKA INDUSTRIJA

T. Elwer i sur.

#### Afinitet elemenata rijetkih zemalja za siliko-fosfatnom fazom u $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ sustavu

[Affinity of Rare Earth Elements to Silico-Phosphate Phases in the System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ]

Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (IUPAC, *International Union of Pure and Applied Chemistry*) definira elemente rijetkih zemalja (eng. *Rare Earth Elements*, REE) kao skupinu od sedamnaest kemijskih elemenata (metala) u periodnom sustavu, koju čine petnaest lantanoida te itrij i skandij. Vrlo je česta podjela elemenata rijetkih zemalja na lake (eng. *Light Rare Earth Elements*, LREE) i teške elemente rijetkih zemalja (eng. *Heavy Rare Earth Elements*, HREE). Definicija LREE i HREE temeljena je na elektronskoj konfiguraciji elemenata rijetkih zemalja. U posljednje vrijeme se LREE dijele na dvije podskupine, tj. dobili smo novu skupinu, srednji elementi rijetkih zemalja (eng. *Medium Rare Earth Elements*, MREE), slika 1. Pojam “mineral rijetke zemlje” nije sinonim s pojmovima “element rijetke zemlje” ili “metal rijetke zemlje”. *International Mineralogical Association* definira mineral kao “element ili kemijski spoj koji je obično kristal te je formiran kao rezultat geoloških procesa”. Po toj definiciji elementarno zlato se može smatrati mineralom. Istodobno rijetke zemlje u prirodi nikad se ne nalaze u elementarnom obliku te u njihovom slučaju pojam “mineral” nikad nije sinonim za “element”.

Od njihovog uvođenja na tržište u kasnim 1980-im, sintetirani magneti NdFeB našli su široku primjenu poput izrade tvrdih diskova, zvučnika, vjetroturbina i sinkronih motora koji se preferiraju pri izradi hibridnih i električnih vozila zbog njihovih kompaktnih i laganih dizajna. Unatoč njihovoj upotrebi već više od dva desetljeća, ozbiljni naponi razvoja industrijskih procesa recikliranja magneti NdFeB provode se tek posljednjih nekoliko godina, uglavnom motivirani učincima dominantne uloge Kine na tržištu metala rijetkih zemalja, posebno u odnosu prema Japanu i Europi. Najbliži komercijalizaciji je vjerojatno Hitachijev pirometalurški proces recikliranja magneti NdFeB koji se provodi u Japanu. Magneti s električkog otpada selektivno se oksidiraju te se proizvode čelične legure i troska koja sadrži elemente rijetkih zemalja. REE se izoliraju iz troske ispiranjem i precipitacijom.

U ovome radu istraživan je afinitet Nd i Dy prema mineralnim fazama koje sadrže fosfate, istraživani sustav je bila troska:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ . Troske potječu iz pirometalurškog recikliranja magneti NdFeB. Bez dodatka fosfata distribucija Nd i Dy je manje ili više nasumična u silikatnoj matrici. Dodavanje fosfata dovodi do formiranja siliko-fosfata

u ranoj fazi procesa kristalizacije, u kojima se sakuplja većinu Nd i Dy. Razlog tome je jak afinitet tih elemenata prema fosfatnoj strukturi. Ta se pojava može primijeniti za proizvodnju koncentrata elementa rijetkih zemalja.

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	67 Dy	69 Ho	71 Er	72 Tm	73 Yb	74 Lu	75 Y
LIGHT				MEDIUM				HEAVY						

Source: Technology Metals Research

Slika 2 – Podjela elemenata rijetkih zemalja. U lake RE spadaju elementi od atomskog broja 57 do elementa s atomskim brojem 60, lantan, cerij, praseodimij, neodimij; dok u srednje RE spadaju elementi od atomskog broja 62 do elementa s atomskim brojem 64, samarij, europij, gadolinij. Prometij, koji ima atomski broj 61, je radioaktivan i nema stabilnih izotopa te zato nije naveden. U teške RE spadaju elementi od atomskog broja 65 do elementa s atomskim brojem 71, terbij, disprozij, holmij, erbij, tulij, iterbij, lutecij, plus itrij s atomskim brojem 39. Itrij je uključen u skupinu HREE jer ima sličan ionski radijus i slična kemijska svojstva. Skandij, međutim, ne pokazuje dovoljno sličnosti ni s LREE ni s HREE da bi se smjestio u ijednu od skupina. (izvor: <http://www.techmetalsresearch.com/>)

Izvor: Chem. Ing. Tech 86 (6) (2014) 840–847

M. Mirkowska i sur.

### Mikroskopija atomskih sila kao alat za istraživanje triboelektrostatskih fenomena u obradi minerala

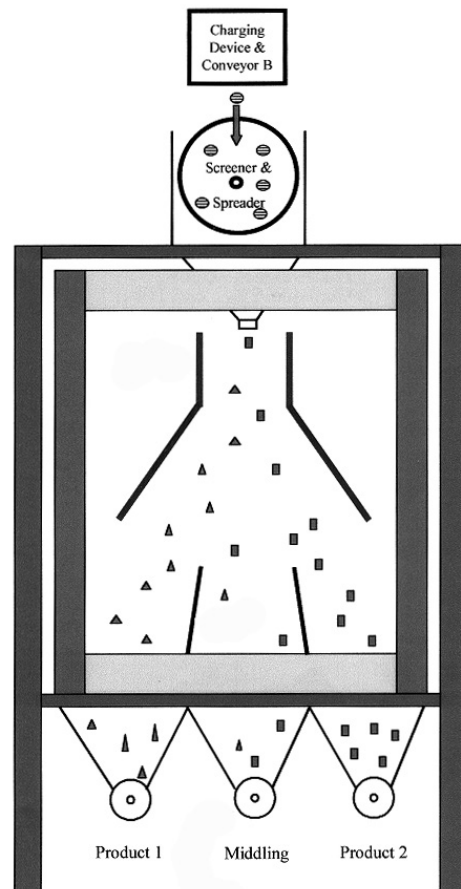
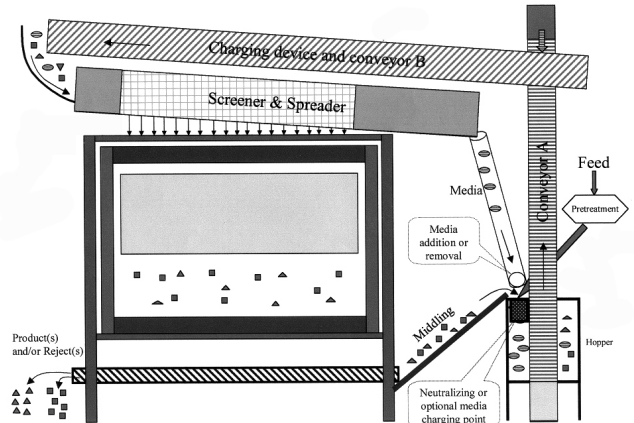
(Atomic Force Microscopy as a Tool to Explore Triboelectrostatic Phenomena in Mineral Processing)

Iako je triboelektrična separacija izumljena prije više od 100 godina, izbor parametara se i dalje određuje metodom pokušaja i pogreške. Štoviše, ne postoji cjeloviti model koji bi opisivao uključene procese i omogućio predviđanje ponašanja svakog sustava (materijalnih parametara, dizajna opreme, okolnih uvjeta).

Kao suha i jeftina tehnika razdvajanja, očekuje se da će triboelektrična separacija preuzeti još veću važnost u budućnosti obrade minerala i recikliranja polimera. Triboelektrična separacija primjenjuje se za razdvajanje primarnih i sekundarnih izolacijskih materijala veličina čestica minerala manjih od 2 mm i polimera manjih od 10 mm. Čestice se dovode u međusobni kontakt u različitim uređajima za nabijanje (konvejer, ciklon, bubanj, itd.). Čestice, različito nabijene tijekom kontakta, odvajaju se u električnom polju ovisno o predznaku i iznosu njihovog površinskog naboja. Ta tehnika, u početku primjenjivana u obradi soli, a naknadno i za razdvajanje sekundarnih sirovina, u međuvremenu je postupno napredovala i u drugim poljima prerade minerala. Primjeri su odvajanje feldspata – kvarca, ugljičnog pepela – ugljena, kalcita – kvarca i talka – magnezita.

U ovome radu istraživano je električno nabijanje kalcitnih monokristala tijekom različitih tipova dodira sa sondom mikroskopa atomskih sila (eng. Atomic Force Microscope, AFM). Kombinacija kontaktnog načina rada AFM-a i mikroskopije sila Kelvinovom sondom primijenjena je da bi se odredili

potencijali površine prije i nakon nabijanja. Naglasak je bio usmjeren na utjecaj vremena kontakta, sile opterećenja i primijenjenog prednapona na prijenos naboja. Autori su uvjereni da triboelektrična separacija ima realan potencijal postati alternativa inače najčešće primjenjivanom procesu flotacije.



Slika 3 – Shema triboelektričnog separatora (izvor: US 6452126 B1 Electrostatic Separation Enhanced by Media Addition)

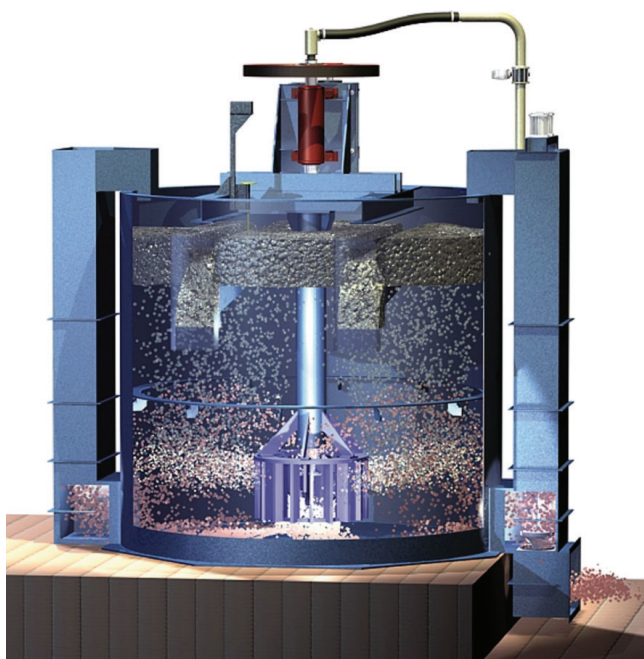
Izvor: Chem. Ing. Tech 86 (6) (2014) 857–864

M. Rudolph i U. A. Peuker

### Hidrofobnost minerala određena atomskom mikroskopijom sila – alat za flotacijska istraživanja

(Hydrophobicity of Minerals Determined by Atomic Force Microscopy – A Research)

Flotacija (eng. *flotation*) je tehnološki postupak odvajanja korisnih od nekorisnih sastojaka mineralnih sirovina temeljen na razlici površinskih svojstava minerala i djelovanju privlačnih sila između površine minerala i molekula vode. Površine mineralnih sirovina uglavnom su hidrofobne, dok su čestice njihove jalovine uglavnom hidrofilne. U posljednje vrijeme flotacija je sve više u centru istraživanja jer se sve više i više rudnih tijela sastoji od sitnih zrna koje je teško razdvojiti. Osnovni koncept tog procesa je selektivno hidrofobiziranje oslobođene mineralne površine u smjesi i pričvršćivanje hidrofobne faze, obično vrjednije faze, za osobito hidrofobne mjehurića plina. Plovnosti pojedinih minerala, određene njihovom hidrofobnošću, obično se ispituju na uskim veličinama frakcija čistih mljevenih minerala u mikroflotacijskom uređaju, tzv. Hallimondovoj cijevi, ili sakupljanjem pojedinačnih mineralnih čestica mjehurićem. Bilo bi dobro imati metodu koja je u stanju procijeniti plovnosti pojedinih minerala izravno na presjeku uzorka depozita koji se obrađuju. Mikroskopija atomskih sila s koloidnom sondom (eng. *Colloidal-Probe Atomic Force Microscopy*, CP-AFM) može biti metoda za određivanje plovnosti na nov način. Mikroskopija atomskih sila, razvijena 1986., u mogućnosti je utvrditi sile interakcije pod okolišnim uvjetima i u tekućoj fazi. U ovome su radu prikazane razne mogućnosti utvrđivanja hidrofobnih svojstava mineralnih površina u vodi pomoću mikroskopije atomskih sila s koloidnom sondom. Osim toga, hidrofobni parametri su korelirani s mikroflotacijskim eksperimentima za magnetitnu i kvarcnu površinu.



Slika 4 – Samljevena mineralna sirovina se u flotacijskoj ćeliji miješa s vodom, a pritom se pri dnu uvodi zrak. Uvođenjem zraka stvara se pjena, pri čemu se hidrofobne čestice, tj. čestice korisnih sastojaka vežu za mjehuriće pjene i dižu na površinu. Istodobno jalovina s hidrofilnim česticama ne ostvaruje vezu s mjehurićima pjene i ostaje u smjesi na dnu. (izvor: <http://www.metso.com/>).

Izvor: Chem. Ing. Tech 86 (6) (2014) 865–873