

Syntéza kompozitních fotokatalytických nanočástic $\text{ZnO}\cdot\text{mSiO}_2$ použitím nové aerosolové metody

Synthesis of Composite Photocatalytic Nanoparticles $\text{ZnO}\cdot\text{mSiO}_2$ Using New Aerosol Method

doc. RNDr. Richard Dvorský, Ph.D.^{1,2}; Ing. Jiří Bednář³; Ing. Pavel Mančík³; Ing. Ladislav Svoboda⁴;
Mgr. Jana Trojková, Ph.D.¹; Dr. Ing. Dalibor Matýsek⁵; RNDr. Pavlína Peikertová³

¹ VŠB – Technická univerzita Ostrava, Katedra fyziky, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

² VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Regionální materiálově technologické výzkumné centrum, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

³ VŠB – Technická univerzita Ostrava, Univerzita Ostrava, Centrum nanotechnologií, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

⁴ VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Katedra chemie, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

⁵ VŠB – Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, Institut čistých technologií těžby a užití energetických surovin, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika

V této práci jsou popsány nové metody aerosolové syntézy fotokatalytických prášků kompozitních nanočástic $\text{ZnO}\cdot\text{mSiO}_2$. Roztok octanu zinečnatého ($\text{Zn}(\text{Ac})_2$) ve specifické koncentraci byl sonifikován na aerosolové mikrokapky o průměrné velikosti 3,5 μm v nebulizéru Omron NE-U17. Ty byly následně transportovány proudícím vzduchem do intenzivně míchaného roztoku sodného vodního skla s modulem 3. Po dopadu těchto aerosolových mikroreaktorů $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ oba roztoky reaktantů produkují kompozitní nanočástice $\text{ZnO}\cdot\text{mSiO}_2$. Vzhledem k tomu, že množství $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ v mikrokapkách je omezené, lze rozsah srážecí reakce a průměr nanočástic regulovat koncentrací reaktantu v kapalně disperzi. Finální nanoprášek částic průměru cca 8 nm vykazuje při srovnání vyšší fotokatalytickou aktivitu než standardní TiO_2 Evonik P25 a opakované testy rovněž prokázaly dobrou odolnost proti fotokorozi.

Klíčová slova: aerosolová syntéza nanočástic; fotokatalytické nanočástice; amorfni silikát zinku

In this work we describe new aerosol method of synthesis of photocatalytic powder of composite nanoparticles $\text{ZnO}\cdot\text{mSiO}_2$. The zinc acetate solution ($\text{Zn}(\text{Ac})_2$) in specific concentration was sonicated into aerosol microdroplets with an average size of 3.5 μm in the Omron NE-U17 nebulizer. These were subsequently transported by flowing air into the intensively stirred solution of sodium waterglass with modulus 3. After impact of these aerosol "microreactors $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ " the two liquid solutions of reactants produced composite nanoparticles $\text{ZnO}\cdot\text{mSiO}_2$. As the amount of $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ in a microdroplet is limited, so is the extent of the precipitation reaction and the nanoparticle diameter can be regulated by reactant concentration in the liquid dispersion. The final nanopowder with particles diameter of approx. 8 nm shows higher photocatalytic activity than TiO_2 Evonik P25 standard and repeated tests also demonstrate good photo corrosion resistance. The results confirmed good efficiency of aerosol synthesis, especially when preparing nanoparticles of few nanometers in size. However, disproportion between the predicted size of nanoparticles around 20 nm and the real value of approx. 8 nm remains the objective of further research. To obtain more realistic size characteristics of the final nanoparticles, the balance calculation method, which overestimated the size of the nanoparticles over ten times, must be improved. According to our current experience, there are several ways, which could bring the solution to this problem, among which better incorporation of the reaction kinetics and the equilibrium parameters into the calculation seems the most promising. It is very likely that at the moment of a droplet impact, when the two solutions get in contact, multiple nucleation of future nanoparticles starts at the interface. At the same time, we prepare further experiments to analyze the stability of a droplet in a turbulent flow during mixing and the possibility of its disintegration into multiple parts. Despite the tasks remaining for the future research, the method has already shown good applicability and the produced nanomaterial demonstrated higher photocatalytic activity in comparison with TiO_2 standard Evonik P25, as well as good photocorrosion resistance.

Key words: aerosol nanoparticles synthesis; photocatalytic nanoparticles; amorphous zinc silicate

Při sorpci a degradaci škodlivých polutantů je již delší dobu aplikována metoda jejich fotokatalytického rozkladu na netoxické komponenty. Rozsah těchto fotokatalytických reakcí je mimo jiné ovlivněn rovněž velikostí reakčního rozhraní. Je to právě tento parametr, který ukazuje na výhodnost fotokatalytických materiálů ve formě nanoprášků. Fyzikální chemie nanočástic navazuje na dlouholetou tradici koloidní chemie [1, 2] a jejich příprava je i v současné době jednou z nejvýznamnějších oblastí nanotechnologií. Metody top-down využívají rozličných desintegračních mechanismů, které jsou aplikovány většinou na větší prachové částice přírodních surovin, nebo finálních pevných produktů [3–8]. Velikosti výstupních částic při top-down desintegraci bývají většinou v oblasti submikronových rozměrů a pouze v některých případech dosahují rozměrů pod 100 nm [9]. Příprava menších nanočástic, zejména o rozměrech řádově jednotek nanometrů, je téměř výhradně realizována metodami bottom-up, založených na syntetických chemických reakcích [10, 11]. Předchozí práce [12, 13] popisovaly přípravu nanočástic ZnS, stabilizovaných micelární obálkou CTA⁺. Nanočástice o velikostech cca 5 nm byly připraveny pomocí chemické srážecí reakce sulfidu sodného a octanu zinečnatého ve vodných roztocích za přítomnosti CTAB. Molekuly tohoto surfaktantu ovlivnily intenzitu nukleace nové fáze ZnS [13] a následně omezily a stabilizovaly velikost finálních nanočástic.

Základní motivací práce popisované v tomto příspěvku je ověření nové metody aerosolové syntézy kompozitních fotokatalytických nanočástic ZnO·*m*SiO₂, která není spojena s nežádoucí kontaminací molekulami stabilizačního tenzidu.

Materiály a metody

Jako reaktant pro syntézu kompozitních nanočástic byl použit dihydrát octanu zinečnatého (≥ 99,9 %) firmy Sigma Aldrich a vodní sklo sodné o modulu *m* = 3 firmy Vodní sklo, a.s. Pro přípravu všech roztoků a vodných disperzí byla použita demineralizovaná voda kvality produktů Aqua Osmotic. Jako fotokatalytický standard pro srovnání účinnosti fotokatalytické degradace byly použity nanočástice TiO₂ Aeroxide® P25 firmy Evonik Degussa se specifickým povrchem 50 m²·g⁻¹ a jako simulant polutantu při fotokatalýze byla zvolena methylenová modř firmy Sigma Aldrich.

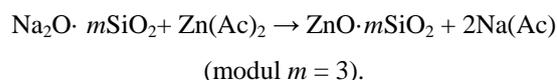
Pro generaci aerosolu při syntéze nanočástic byl použit ultrazvukový nebulizér OMRON NE-U17 se střední velikostí kapky 3,5 μm.

Složení vodního skla a jeho modul byly ověřeny pomocí EDAX při SEM FEI Quanta 650 FEG na oblasti 50 × 50 μm a měření velikosti nanočástic bylo provedeno na DLS analyzátoru Zetasizer Nano ZS Malvern Ltd. Zobrazení finálních částic Transmisí elektronovou mikroskopií bylo provedeno pomocí mikroskopu Jeol JEM 1230, pracujícího při napětí 80 kV.

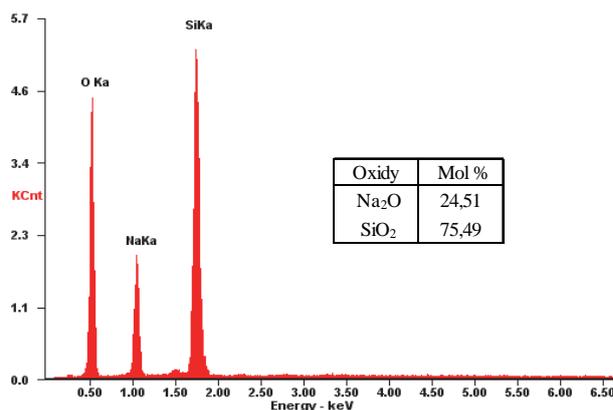
Koncentrace methylenové modři při fotokatalýze byla měřena pomocí optického vlákna v UV-VIS spektrometru OCEAN OPTICS USB4000.

Aerosolová syntéza kompozitních nanočástic ZnO·*m*SiO₂

Běžné nanočástice oxidu zinečnatého podléhají při fotokatalytické aplikaci fotokorozi. Tato nežádoucí vlastnost bývá kompenzována ochrannými obaly (např. C₆₀) ve formě core-shell nanostruktur. V této práci byl zvolen alternativní způsob této ochrany, kdy oxid zinečnatý je syntetizován jako součást křemičitanové struktury typu silikagelu podle rovnice



Hodnota modulu *m*, deklarovaná výrobcem, byla pozitivně ověřena energiově disperzní analýzou EDAX na SEM FEI Quanta 650 FEG v oblasti 50 × 50 μm (obr. 1).



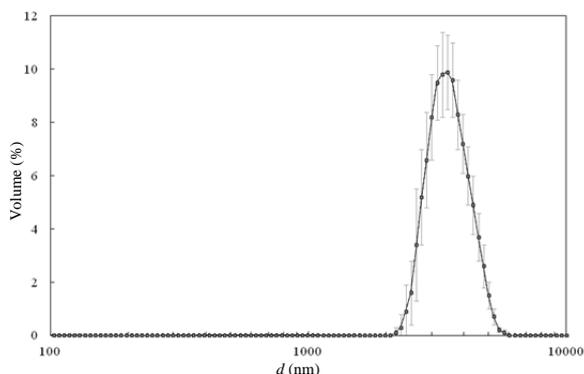
Obr. 1 Energiově disperzní analýza provedena na SEM FEI Quanta 650 FEG potvrdila hodnotu *m* = 3 modulu vodního skla

Fig. 1 Energy-dispersive analysis on SEM FEI Quanta 650 FEG confirmed the value *m* = 3 of waterglass module

Aerosolová syntéza nanočástic je podobně jako syntéza mikroemulzní založena na omezení rozsahu reakce velikostí aerosolové kapky a koncentrací reaktantu, který je v ní rozpuštěn ve formě vodného roztoku. V první fázi experimentu byl ověřen údaj výrobce nebulizéru o průměrné velikosti aerosolových kapek od 3 do 4 μm. Do prostředí tvořeného toluenem bylo dispergováno takové množství 2% vodného roztoku Zn(Ac)₂, které dovolilo dostatečně přesné měření rozdělení velikosti kapek metodou DLS.

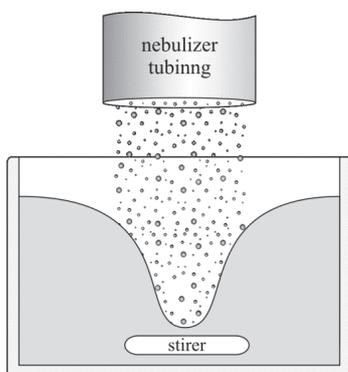
Výsledné rozdělení velikostí na obr. 2 potvrdilo dobrou shodu s údaji výrobce nebulizéru a průměr *d* = 3 535 nm byl užít pro výpočet požadované koncentrace reaktantu Zn(Ac)₂ v roztoku. Při syntéze bylo použito experimentální uspořádání na obr. 3. V něm byly mikrokapky roztoku octanu zinečnatého z nebulizéru vnášeny proudem argonu s průtokem 1,5 l·min⁻¹ na povrch roztoku

vodního skla, který byl intenzivně magneticky promícháván.



Obr. 2 Statistické rozdělení velikosti mikroemulzních kapek v disperzním prostředí tvořeném toluenem o průměrné velikosti 3535 nm

Fig. 2 Statistical distribution of the size of microemulsion droplets in a dispersion medium consisting of toluene with average size of 3535 nm

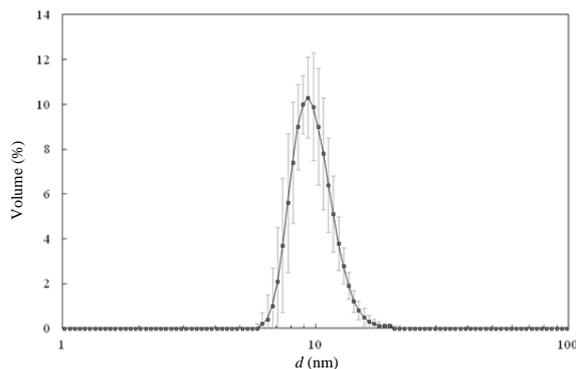


Obr. 3 Schéma experimentu aerosolové syntézy nanočástic
Fig. 3 Scheme of aerosol nanoparticle synthesis experiment

Zatímco koncentrace vodního skla byla v relativním přebytku, a jeho zředění (6 wt %) bylo určeno zejména s ohledem na reologii a difuzní transport uvnitř míchané kapaliny, byla pro výpočet koncentrace roztoku octanu zinečnatého použita metoda bilance hmoty a objemů [14, 15], která vychází z volby požadovaného průměru finálních nanočástic. V úvodním testovacím experimentu byl pro syntézu zvolen průměr finálních částic cca 20 nm.

Charakterizace nanočástic $ZnO \cdot mSiO_2$

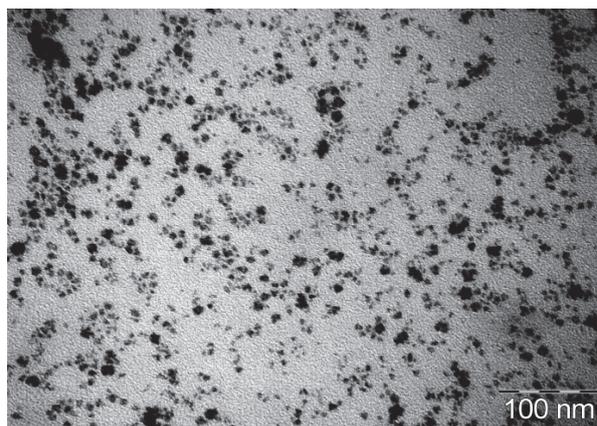
Po ukončení procesu syntézy nanočástic, který trval 4 hod., nabyla výsledná disperze mírně opaktního vzhledu s lehkým odstínem do modra. Tato disperze vykazovala i po několika dnech dobrou stabilitu bez zjevné koagulace a sedimentace. Následné měření statistického rozdělení velikostí finálních nanočástic metodou DLS poskytlo průměrnou hodnotu hydrodynamického průměru velikosti 10 nm (obr. 4).



Obr. 4 Statistické rozdělení velikosti nanočástic vykazuje průměrnou velikost hydrodynamického průměru ve výši 10 nm

Fig. 4 Statistical size distribution of nanoparticles has an average size of the hydrodynamic diameter of 10 nm

Tato hodnota odpovídá definici hydrodynamického průměru dle Einsteinovy formule a ve většině případů odpovídá reálné velikosti cca 80 %, která činí 8 nm. Uvedený výsledek byl ověřen rovněž analýzou mikrogramu transmisního elektronového mikroskopu na obr. 5.

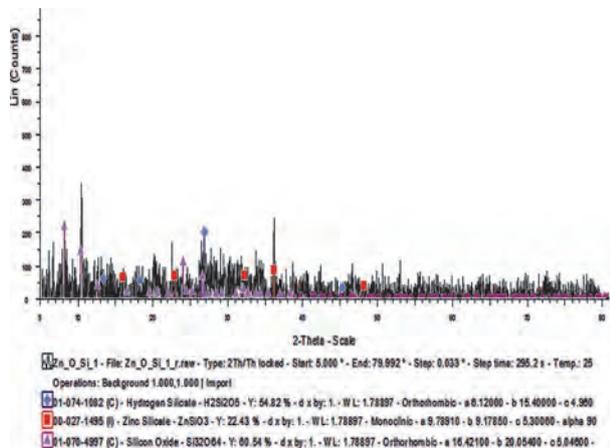


Obr. 5 Mikrogram finálních nanočástic pořízený transmisní elektronovou mikroskopií při zvětšení 300 000× a pracovním napětí 80 kV

Fig. 5 Micrograph of the final nanoparticles taken by transmission electron microscopy at a magnification of 300 000× and an operating voltage of 80 kV

Ta poskytla průměrnou velikost nanočástic cca 8 nm (velikost byla analyzována na souboru 100 částic za použití software Gwyddion 2,34). V tomto ohledu tedy bylo dosaženo velmi dobré shody mezi analýzami DLS a TEM. Otázkou zůstává disproporce mezi požadovanou velikostí 20 nm, která byla základem bilančních výpočtů aerosolové metody, a reálnými rozměry finálních nanočástic. Z porovnání objemů finálních nanočástic by teoreticky vyplývalo, že jedna mikropodka roztoku generuje přes deset finálních nanočástic. Tato pracovní hypotéza musí být následně analyzována. Je podpořena fyzikálně chemickými argumenty, jako je hydrodynamická nestabilita a rozpad kapky po dopadu do turbulentního toku, velmi pravděpodobným vznikem více nukleačních center na reakčním rozhraní a v neposlední řadě rovněž vlivem reakční kinetiky

a rovnovážných podmínek, které nebyly ve výpočtu zohledněny.



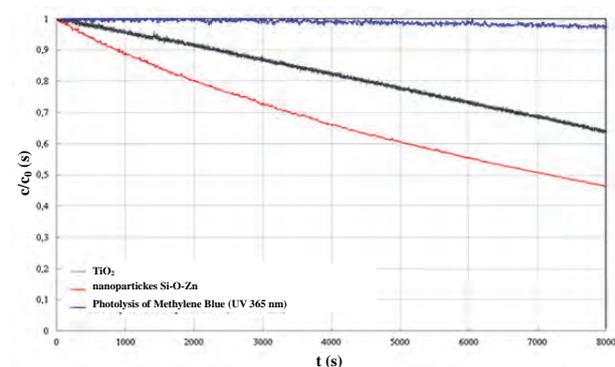
Obr. 6 RDF analýza ukazuje na přítomnost zinkových iontů, vázaných v silikátové struktuře

Fig. 6 RDF analysis showed the presence of zinc ions bound in the silicate structure

Povaha finálních nanočástic byla charakterizována metodou rentgenové difrakce, jejíž výsledky potvrzují, že se primárně jedná o amorfni vzorek s podílem nejpravděpodobnějších fází $H_2Si_2O_5$, $ZnSiO_3$ a $Si_{32}O_{64}$.

Fotokatalýza nanočástic $ZnO \cdot mSiO_2$

Základní motivací přípravy uvedeného nanomateriálu bylo ověření funkčnosti metody aerosolové syntézy a získání fotokatalytického materiálu na bázi oxidu zinečnatého, který by využíval jeho fotokatalytických vlastností a současně zajistil vyšší odolnost proti fotokorozi, která je u ZnO výraznou nevýhodou pro širší praktické použití [16-18].



Obr. 7 Srovnání časových závislostí míry fotokatalytického rozkladu methylenové modři syntetizovanými nanočásticemi $ZnO \cdot mSiO_2$ se standardním fotokatalyzátorem TiO_2 Aeroxide® P25 firmy Evonik Degussa

Fig. 7 Comparison of the time dependence rate of photocatalytic decomposition of methylene blue with synthesized nanoparticle $ZnO \cdot mSiO_2$ with standard photocatalyst TiO_2 P25 Aeroxide® of the company Evonik Degussa

Na obr. 7 je zobrazeno srovnání časových závislostí míry fotokatalytického rozkladu methylenové modři syntetizovanými nanočásticemi $ZnO \cdot mSiO_2$ se standardním fotokatalyzátorem TiO_2 P25 Evonik Degussa. Přestože experiment aerosolové syntézy sloužil jako úvodní test funkčnosti metody a nedošlo k úplné reakční přeměně vodního skla na nový materiál s maximálním podílem zinku, poskytuje výše uvedené srovnání významnou informaci o kvalitě kompozitního fotokatalyzátoru s vyšší účinností než zmíněný standard P25. Za velmi důležitý přínos experimentu lze považovat test stability proti fotokorozi, který po radiační expozici UV zářením o vlnové délce 365 nm po dobu 6 hodin neprokázal měřitelný pokles fotokatalytické účinnosti.

Závěr

Úvodní experimenty potvrdily efektivitu nové aerosolové metody při aplikaci na syntézu kompozitních nanočástic fotokatalytických nanoprášků $ZnO \cdot mSiO_2$. Ty byly připraveny ve srážecí reakci sodného vodního skla s modulem 3 v rámci mikroobjemu kapek aerosolu roztoku octanu zinečnatého. Po dopadu těchto aerosolových mikroreaktorů $Zn(Ac)_2$ oba roztoky reaktantů produkují kompozitní nanočástice, které obsahují oxidickou formu zinku v křemičité struktuře $mSiO_2$. Finální nanoprášek částic průměru cca 8 nm, připravený patentovanou metodou řízené sublimace [19], potvrdil efektivitu aerosolové syntézy, ale jeho rozměrové charakteristiky si vyžádají prohloubení výpočetní metody, která více než desetinásobně nadhodnotila velikost finálních nanočástic. Současné zkušenosti nabízejí několik variant budoucího řešení tohoto problému, ale nejpravděpodobnější se jeví potřeba důslednějšího zapracování kinetiky reakcí a jejich rovnovážných parametrů a pak zejména analýza stability kapky v turbulentním proudění při míchání.

Přestože si dané téma vyžádá v budoucnu ještě provedení řady prací dle výše uvedených námětů, již dnes nová metoda prokázala velmi dobrou aplikovatelnost na fotokatalytický rozklad polutantů a výsledný nanomateriál vykazuje ve srovnání se standardním materiálem TiO_2 Evonik P25 vyšší fotokatalytickou aktivitu a dobrou odolnost proti fotokorozi.

Poděkování

Tato práce vznikla při řešení projektu Regionálního materiálově technologického výzkumného centra (RMTVC) LO1203 a projektu SGS- SP2016/47

Literatura

- [1] HOSOKAWA, M., NOGI, K., NAITO, M., YOKOYAMA, T. *Nanoparticle Technology Handbook*, Elsevier 2007.
- [2] HOLMBERG, K. *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, JOHN WILEY & SONS, LTD 2002.

- [3] MENDE, S. Production of Nanodispersions. In *International Nanotechnology Exhibition and Conference NANOTECH 2010*, February 17, 2010.
- [4] TSUZUKI, T. Commercial scale production of inorganic nanoparticles, *International Journal of Nanotechnology (IJNT)*, 6 (2009) 5/6, 567–578.
- [5] DVORSKÝ, R., TROJKOVÁ, J. *Handbook of Mechanical Nanostructuring*, Part II Mechanical Nanostructuring Methods. Chapter 23 Cavitation Disintegration of Powder Microparticles, 533–549, Wiley-Vch, 2015. ISBN 978-3-527-33506-0.
- [6] Van LEEUWEN, J.H., AKIN, B., KHANAL, S.K., SUNG, S., GREWELL, D. Ultrasound pre-treatment of waste activated sludge, *Water Science & Technology: Water Supply*, 6 (2006) 6, 35–42 (IWA Publishing 2006)
- [7] DVORSKÝ, R., LUŇÁČEK, J., SLÍVA, A. Dynamics Analysis of Microparticles Cavitation Disintegration during Nanopowder Preparation in New Water Jet Mill (WJM). *Advanced Powder Technology*, 22 (2011) Sept., Issue 5, 639–643.
- [8] FOLDYNA, J., SITEK, L., SVEHLA, B., SVEHLA, S. Utilization of ultrasound to enhance high-speed water jet effects. *Ultrasonics Sonochemistry*, Elsevier B. V., 11 (2004) 3-4, 131–137.
- [9] DVORSKÝ, R., SVOBODA, L., TROJKOVÁ, J., BEDNÁŘ, J., MANČÍK, P., KOSTURA, B. Cavitation Disintegration of Microparticles and Nanoparticles in Dense Liquid Dispersions. In *TechConnect World 2015*, USA, Washington DC, 2015, Vol. 2, pp. 111–114.
- [10] BARATON, M. I. *Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles*. American Scientific Publishers, 2003, 147–171. ISBN 978-1588830098.
- [11] SVOBODA, L., DVORSKÝ, R., PRAUS, P., MATÝSEK, D., BEDNÁŘ, J. Synthesis of ZnO Nanocoatings by Decomposition of Zinc Acetate Induced by Electrons Emitted by Indium. *Applied Surface Science*, 388 (2016), 491–496 Part: A.
- [12] PRAUS, P., DVORSKÝ, R., HORÍNKOVÁ, P., POSPÍŠIL, M., KOVÁŘ, P. Precipitation, Stabilization and Molecular Modeling of ZnS Nanoparticles in the Presence of Cetyltrimethylammonium Bromide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 377 (2012), 58–63.
- [13] DVORSKÝ, R., PRAUS, P., TROJKOVÁ, J. Model of Synthesis of ZnS Nanoparticles Stabilised by Cetyltrimethyl-ammonium Bromide, *Chalcogenide Letters*, 10 (2013) Oct. 10, 385–392.
- [14] MANČÍK, P., BEDNÁŘ, J., SVOBODA, L., DVORSKÝ, R., POMIKLOVÁ, M. Method of Aerosol Synthesis of Core-shell Nanoparticles and Refine Conditions of its Applicability. In *International conference NANOCON 2016*, Brno 2016, Czech Republic, (poster PE48, Proceeding Book in press).
- [15] DVORSKÝ, R., PRAUS, P., MANČÍK, P., TROJKOVÁ, J., LUŇÁČEK, J. Preparation of Globular Nano-Aggregates Using Microemulsion Crystallization. In *International conference NANOCON 2013*, Vol. 1, pp. 269–274, Brno 2013, Czech Republic.
- [16] ZHANG, L., CHENG, H., ZONG, R., ZHU Y. Photocorrosion Suppression of ZnO Nanoparticles via Hybridization with Graphite-like Carbon and Enhanced Photocatalytic Activity. *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 6, 2368–2374.
- [17] CHUANG, H., MIN-QUAN, Y., BO, W., YI-JUN, X. Improving the photocatalytic activity and anti-photocorrosion of semiconductor ZnO by coupling with versatile carbon, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (2014), 16891–16903.
- [18] FU, H., XU, T., ZHU, S., ZHU, Y. Photocorrosion inhibition and enhancement of photocatalytic activity for ZnO via hybridization with C60, *Environmental Science & Technology* 42, (2008) 21, 8064–8069.
- [19] DVORSKÝ, R. Patents - (USA-US 9,410,739 B2), (Japan-JP5961266 B2), (China-CN 103842755 B), (Russia-RU 2599282).

Digitalizace v ocelářském průmyslu: „Předpřipravená řešení nefungují“

Stahl Aktuell

23.11.2016

Téma Industrie 4.0 je koncem roku 2016 již realitou. Všichni velcí hráči realizují konkrétní projekty a pracují na vlastní strategii pro „čtvrtou průmyslovou revoluci“. To bylo na odvětvové akci „Stahl 2016“ v Düsseldorfu zřejmé, když zástupci ocelářů a stavitelů zařízení informovali na základě konkrétních příkladů, jak pokročila „digitální transformace“ při automatizaci a autonomizaci výroby. Ocelářský průmysl se právě vzhledem ke svým komplexním materiálovým tokům mimořádně hodí pro různá použití „Industrie 4.0“. Experti jsou jednotní v názoru, že každý podnik musí při digitalizaci jít svou vlastní cestou. Předpřipravená řešení totiž nefungují.

„Oslíčku, otřes se“

Wirtschafts Woche

25.11.2016

Před Říšským sněmem v Berlíně instalovalo Hospodářské sdružení Ocel (WV Stahl) před několika lety zvláštní alegorii: na několika závodních drahách nechal WV Stahl proti sobě nastoupit několik závodníků – čínského, amerického, ruského a německého. Zatímco ostatní národy měly dráhu volnou, německý závodník ji měl s překážkami, nazvanými „přirážka EEG“, „cena elektrické energie“, „emisní práva“. Jasně poselství: německá ocel je znevýhodněna. Dnes může odvětví zaznamenat první úspěchy: největší oceláři dostali uděleny výjimky u poplatků za obnovitelné energie (ThyssenKrupp, Salzgitter, ArcelorMittal) a EU uvalila na dovozy levné oceli z Číny ochranná cla. Nyní se bojuje o obchod s certifikáty, které jsou přidělovány, a které musí koncerny přikupovat, když chtějí vypouštět do ovzduší velká množství kyslíčnicku uhličitého. Aktuálně plánovaná redukce emisí je z hlediska ocelářů nedosažitelná, ocelárny malují Mene Tekel konce výroby oceli v Evropě. Ocelářská lobby pokračuje mezitím před Říšským sněmem. Závodníci tentokrát soutěží ve vrhu koulí. Němci ale mají znovu handicap: jejich koule, popsaná slovy „náklady na CO₂“ je o mnoho větší, než ta čínská.