

csaptelepekével, nem igényel változtatást a meglévő technológiában. A sárgaréz ötvözetek újrahasznosítása, a hulladékok gyűjtése teljes körűen megoldott, tehát a környezetvédelem követelményeinek is megfelel.

4. Összefoglalás

A cikk röviden ismertette, hogy az Európai Unió 1998-ban irányelvet fogalmazott meg az ivóvíz minőségi követelményeire, valamint a 201/2001. (X. 25.) Kormányrendelet az

ivóvíz minőségi követelményeiről és az ellenőrzés rendjéről rendelkezik, és ezekre az előírásokra tekintettel merre tart a vízszervelet- és csaptelepgyártó iparág. Foglalkozott a horganyötvözetek használatának a csaptelepek minőségére és élettartamára vonatkozó kérdéssel, a műanyagok felhasználási kérdéseivel, illetve a különböző összetételű sárgarézektől gyártott termékek ólomtartalmának, az ólom ivóvízben való kioldódásának csökkentésére tett megoldásokkal. A fenntartható fejlődés érdekében azo-

kat az alapanyagokat kell előtérbe helyezni, melyek megfelelnek a törvényi előírásoknak és az újrahasznosításuk teljes körűen megoldott.

Irodalom

- [1] Michael Scharf Produkt Management ECOBRASS/Wieland-SW1 kísérletek
- [2] A Miskolci Egyetem Fémtechnológiai Intézet Mofém részére készített vizsgálati jegyzőkönyve

HEGEDÜS BALÁZS – KÉKESI TAMÁS

Lehetőség az alumínium olvasztási salakok melegfeldolgozási maradványainak hidrometallurgiai kezelésére

Az alumínium olvasztásakor, illetve a primer salakok valamilyen technológia szerinti fémvisszanyerő kezelésekor jelentős mennyiségű, alapvetően oxidos végsalak keletkezik, aminek a fémtartalma már nem jelent különösebb érdekeltséget a további feldolgozásra. Ugyanakkor, a nyers salak és a kezelés jellegétől függően, jelentős lehet a kloridos alapalkotókból és fluoridos adalékból álló sótartalma. Az esetleges építőanyag-ipari, utépitési, illetve acélgyártási hasznosítása a sótartalom minél teljesebb eltávolítását követeli. A kohászatban kívüli esetleges felhasználások pedig a maradék fémtartalom eltávolítását is igényelhetik. Minderre egy örlést követő hidrometallurgiai eljárás lehet a legalkalmasabb. Egy megfelelő tisztítási eljárás kialakítása érdekében elektronmikroszkópos és röntgendiffrakciós technikákkal megvizsgáltuk a nyers végsalakok összetételét, valamint kísérleteket végeztünk a vizes, kénsavas és nátrium-hidroxidos kezelések hatékonyságának a megálapítására. Az eredmények szerint a vizes kioldás képes eltávolítani a NaCl és KCl fő sóalkotókat igen rövid idő alatt. Ennek során azonban az előzetes termikus lépések során képződött AlN vegyület reakciójából származó ammónia felszabadulásával is számolni kell. Kénsav alkalmazása nemcsak a maradék fémtartalom eltávolításában, de az ammónia fejlődés visszaszorításában is hasznos lehet. A nátrium-hidroxid reagens ugyan agresszíven képes oldani nemcsak a fémes, hanem a kevésbé stabil oxidos állapotú alumíniumot is, de az ammónia-képződést fokozza. A kezelt anyagok fázisösszetételét és szerkezetét mutató eredmények alapján valószínűleg megfelelő a vizes, majd esetleg kénsavas kioldás kombinációja a végsalakok egyéb célú felhasználásra alkalmas állapotot biztosító tisztítására.

Hegedüs Balázs BSc anyagmérnök-diplomát szerzett a Miskolci Egyetemen, fémelőállítási és öntészeti specializáción. Tanulmányait ugyanitt a kohómérnöki MSc-szakon folytatja, energiagazdálkodási specializációval. Emellett az Energia- és Minőségügyi Intézetnél félállású tanszéki mérnöki munkakörben is részt vesz a másodnyersanyag-hasznosítási és fémolvadék-kezelési témakörökben folyó kutatómunkákban.

Dr. Kékési Tamás 1984-ben szerzett kiegészítő kohómérnöki oklevelet a Nehézipari Műszaki Egyetemen, majd 1986-tól folyamatosan a Miskolci Egyetem oktatója. 1992-ben a műszaki tudomány kandidátusa lett, 1995-ben megszerezte a japán doktori fokozatot, majd 2005-ben a dr. habil és 2006-ban az MTA doktori címet. Hosszú ideig volt a Miskolci Egyetem Fémkohászati Tanszékének a vezetője, majd a Metallurgiai Intézet igazgatója, 2018-tól az Energia- és Minőségügyi Intézetben egyetemi tanár. Fő kutatási és oktatási területe a fémkinyerés, hulladékfeldolgozás, valamint az elektrolitikus energiatárolás és -felhasználás. Szakmai munkája mellett a Miskolci Egyetem tudományos és nemzetközi rektorhelyettesi pozícióját is betölti. 2018 óta az MTA Metallurgiai Bizottságának az elnöke.

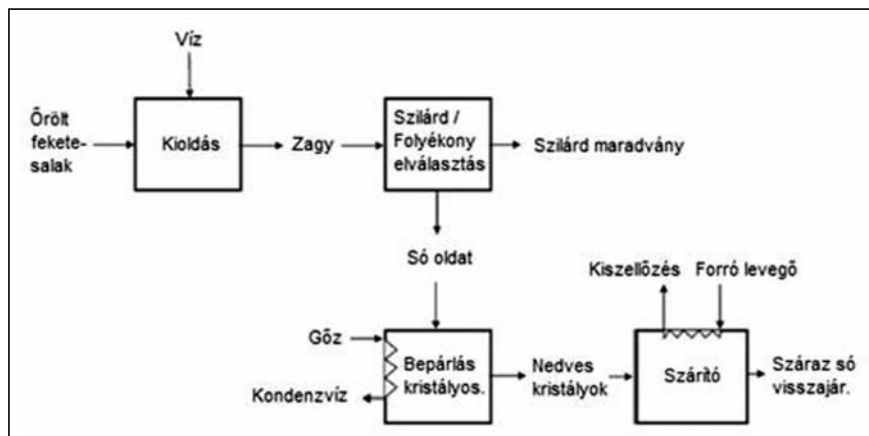
1. Bevezetés

A világ alumíniumiparára jellemző az elmúlt évtizedekben egyre nagyobb mértékű szekunder nyersanyag-felhasználás. Ezt a változást elősegíti az egyre nagyobb mennyiségben rendelkezésre álló amortizációs alumínium-hulladék, amely feldolgozásának velejárója a jelentős mennyiségű és nagy fémtartalmú felzék/salak képződése [1]. Ezt a magyar szakmai zsargon alumíniumsalaknak nevezi. A szilárd láncokat alkotó oxidszemcsékből álló felzéknek (dross) nincs összefüggő határfelülete, így – a szivacshoz hasonlítható módon – jelentős mennyiségű folyékony anyagot, olvadt fémeket is képes mechanikusan magába zárni [2]. Ezzel az olvadt fém heterogén oxidációjának még nagyobb lehetőséget teremt. A fémtartalom visszanyerése tehát fontos művelet, amit a még meleg salakból további hevítés, mechanikus behatás és kezelősó adagolása mellett végeznek el [2]. A bezárt fém kioldását eredményező – általában forgó dobkemencében oxigénes gázgős hevítéssel végzett – „konverterezésen” átesett végsalak értékes fémtartalma már csak néhány százalék lehet [3]. Ez a szokásos metallurgiai módszerek további alkalmazásával már nem dolgozható fel gazdaságosan, ugyanakkor érdemes foglalkozni az egyéb célú felhasználási lehetőségekkel. Más iparágakban hasznosítható lehet ez az alapvetően oxidos maradvány, amennyiben a további hasznosítás szempontjából káros, nemkívánatos anyagok eltávolíthatók. Utóbbiak közé tartozik a végsalak sótartalma és a maradék fémtartalma [4].

A tisztított salakmaradvány általános felhasználási lehetőségei széleskörűek:

- Építőipar: építmények inert töltőanyaga, habarcsalkotó;
- Vegyipar: alumínium-oxid hidrát és alumíniumsók gyártása, epoxigyanta habarcs és polimerek inert töltőanyaga;
- Metallurgia: szintetikus salak acélgyártáshoz;
- Mezőgazdaság: mesterséges talaj, műtrágya;
- Ásványgyapot.

A végsalakban jelen lévő – és a felhasználásokat zavaró, illetve vissza-



■ 1. ábra. Elvi módszer a végsalak sótartalmának eltávolítására [4]

járátható – maradék só főként kloridos vegyületei jól oldhatóak tiszta vízben, közönséges hőmérsékleten is, ezért célszerű a végsalakat először vizes kioldó műveletnek alávetni. Az 1. ábra vázlatosan szemléltet egy sókioldó rendszert, ami jó hatékonysággal képes az általában sötét megjelenésű „feketesalak” nagy sótartalmát vizes kioldással eltávolítani. A keletkező tisztított maradvány már megfelelhet az egyéb célú hasznosítás követelményeinek. Ugyanakkor az eltávolított só kinyerhető az oldatból, és visszajáratható kezelősóként a melegfeldolgozáshoz, a lecsökkent sótartalmú víz pedig újra felhasználható a sókioldási művelethez.

A salakbetétet először törlik/örlik, majd meleg, illetve hideg fizikai úton szeparálva a lehetséges legtöbb fém alumíniumot eltávolítják belőle. Az oldáshoz csak annyi vizet adnak, hogy a telítési koncentrációnak megfelelő 22-25%-os oldott sótartalmat elérjék. A só jól oldható, és a felesleges víz bepárlása a kristályosításkor növelné az energiaigényt. Az oldóreaktorban a sók oldódása közben hő fejlődik, ezzel az oldat hőmérséklete 60 °C-ig is emelkedhet. A kapott iszapot egy szilárd-folyadék szeparátorba adagolják. Ez egy kétlépcsős folyamat: centrifugálással kezdődik, ami elválasztja a folyadék nagy részét a nemfémes szilárd anyagtól (oxidok, maradék fém), ezután a folyadékfázis egy ülepitőbe kerül, ahol leülepedik a finomszemcsés nemfémes szilárd anyag sűrű iszapként. Ez utána mos-

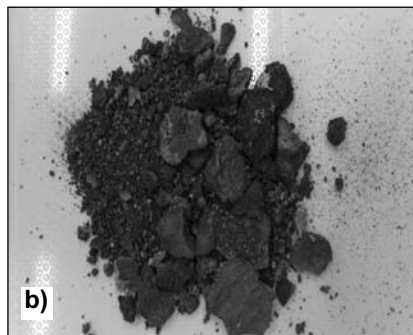
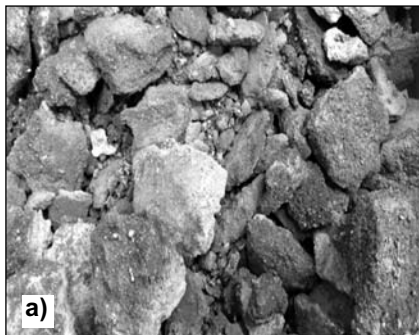
ható és szűrhető, amivel egy sómentes nemfémes termék keletkezik. Ez a szilárd, finomszemcsés és tisztított végmaradvány már könnyebben lerakható, vagy éppen más célokra felhasználható. A szilárd anyag elválasztásakor fontos szempont a sóoldatok tisztítása is, ami az egyéb szilárd anyagok – CaSO₄ és Mg(OH)₂ – eltávolítását is szolgálja. Ezek nemkívánatosak, mert kiválást okozhatnak a kristályosítóban.

Ezután a sóoldatból el kell távolítani a vizet, ez általában elpárologtatásos kristályosítóban történik. A kristályosítás eredménye nedves sókristály, amit szárítva lehet kezelősóként visszajáratni. Mivel a KCl nagyobb arányban párolog olvasztás közben, ezért visszajáratás során a KCl dúsításra lehet szükség. A só-újrahasznosítás energiaköltségei azonban számottevőek lehetnek, és általában nehezen igazolhatók a visszanyert só értékével.

A melegfeldolgozásból származó végsalak alapvetően alumínium-oxidból és további oxidokból áll egy kevés alumínium-nitriddel és alumínium-karbidval. Ezek az alkotók nehézségeket okozhatnak, ugyanis ha az AlN nedvességgel érintkezik, az alábbi reakciók játszódhatnak le:

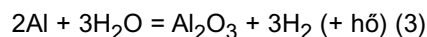


A lúgos közeg megbontja az oxidhártyát a fémszemcsék körül, és emiatt a nedvesség/gőz reakcióba léphet a fémmel, aminek az eredménye hid-

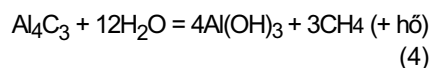


■ 2. ábra. A világos (a) és a sötét (b) színű melegfeldolgozási végszalakok makrofelvételei

rogén keletkezése:



Az alumínium-karbid is reagál a vízzel:



valamint egyéb veszélyes melléktermékek (foszfin, kén-hidrogén) is keletkezhetnek a vizes közegű reakciók során. Mindegyik fenti hidrolízises reakció exoterm. A hőfejlődés és hidrogéngáz jelenléte tűz- és robbanásveszélyt okoz, a gázok kellemetlen – sőt egyes esetekben mérgező – jellegéből eredő veszélyesség mellett. Így a melegfeldolgozási melléktermék, illetve sós alumíniumsalak, a „sosalak” elhelyezése, hasznosítása, vagy ártalmatlanítása még mindig veszélyes. A nem-fémesmaradvány-tartalom hasznosítási lehetősége elsősorban a kloridtartalomtól függ, ezért további mosási lépések lehetnek szükségesek, a kezelhető mértékig csökkentés érdekében.

Az Engitec cég kínálja a sosalak-kezelő STE-technológiáját [5], ami biztosítja a só 99%-os kihozatalát, az kis kloridtartalmú (< 0,2%) oxidos végterméket, és mindezt alacsony élőmunkaigény mellett. Az eljárás sajátossága, hogy a nedves kezelési lépések során keletkező kellemetlen gázokat elégetik, így nincs szennyezőgáz-kibocsátás, a felszabaduló hőenergia pedig felhasználható a bepárlásnál. A szilárd maradvány használható például a klinker égetési eljáráshoz, ahol beadagolható a kemencébe, mivel a nagy alumínium-oxid-tartalma segíti a kalcium-aluminát-fázisok képződését. A kerámia- és tűzállóanyag-iparban alumínium-oxid forrásként is használható (falazótégglák, tűzálló tégglák). Az Engitec Impianti S.A. már létesített sosalak-feldolgozó üzemet Olaszországban (Carisio és Borgofranco), valamint Braziliában (Cacapava). A legújabb megoldásban a „Flash evaporation” technológia biztosítja a rugalmas működtetést és a bepárlásnak a kristályosítással való összekapcsolását nagyobb méretek

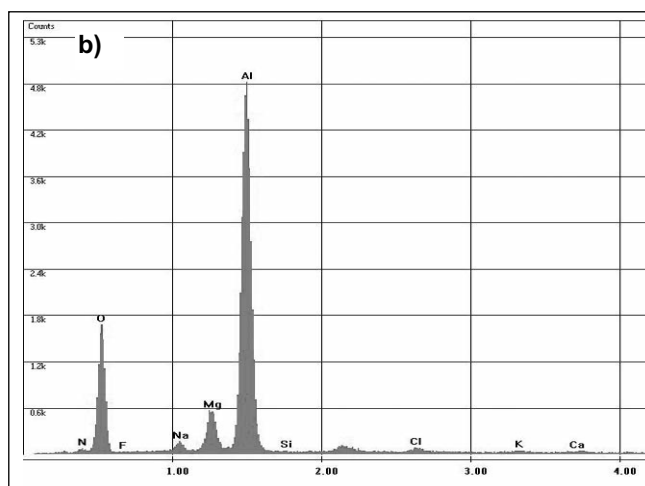
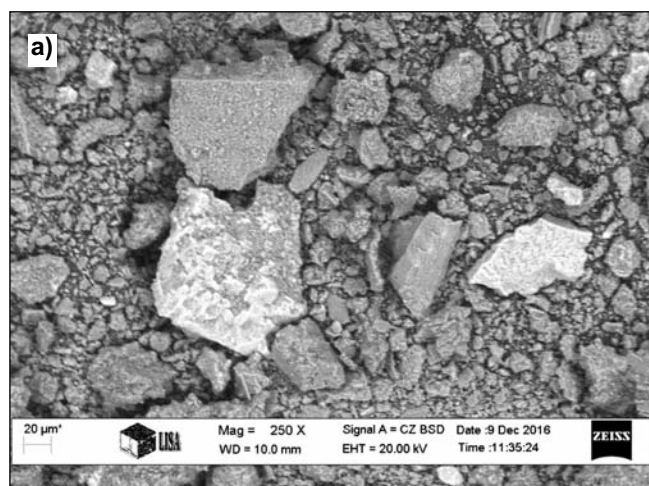
alkalmazásakor. Ez a technológia biztosítja a só visszanyerését, elkerüli a káros gázok kibocsátását, valamint kis kloridtartalmú oxidos terméket állít elő, ami alkalmas a cementgyártási felhasználásra.

2. Kísérleti nyersanyagok

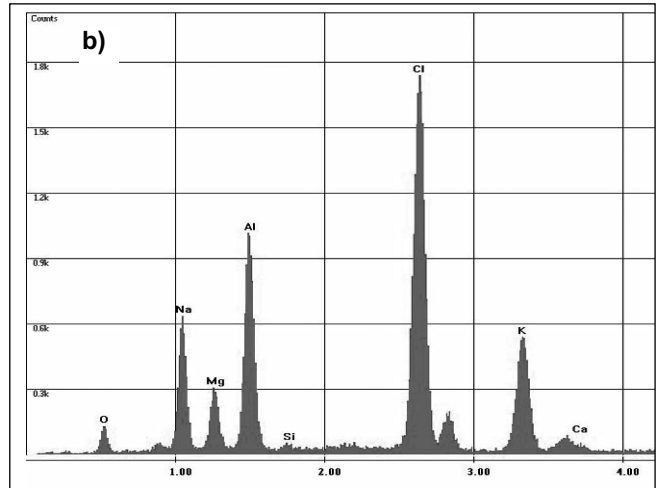
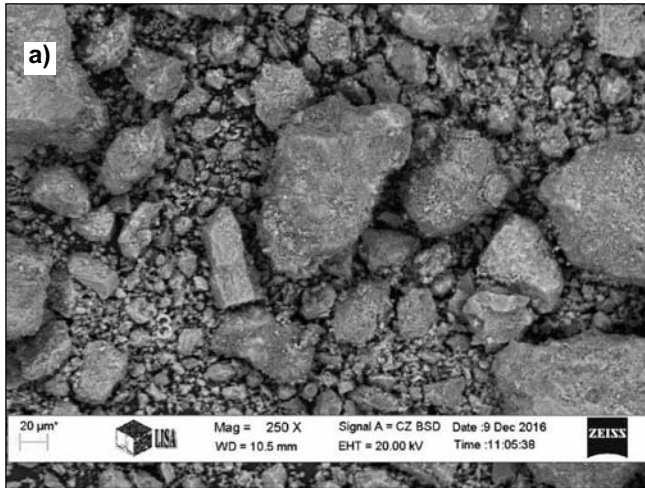
Az alumíniumolvasztási salakok fémtartalmát közvetlenül csökkentő melegfeldolgozásból alapvetően eltérő „világos” és „sötét” végszalakok is keletkezhetnek (2. ábra). A két szélsőséges salakminta összetétele eltérő. A világosabb végszalakok fémtartalma általában kisebb. A vizsgált mintában ez 9,9% volt, míg ennek az őrlés után kapott < 250 μm alatti finom frakciójában ez 1,1% tömegrészt képviselt. A másik végletet képviselő sötét tónusú végszalakminta esetében ezek az értékek 13,6%, illetve 4,5% voltak. A finom őrlemény viszonylag kis maradék fémtartalmát az oxidos fázis erősen burkolta. Ezt csak közvetett módszerrel [2], az alumínium forró NaOH oldattal történő reagáltatása során felszabaduló H₂ gáz térfogatának a mérésével lehetett meghatározni.

Az alapfázisok vizsgálata elektronmikroszkópos (SEM), energiadiszperzív röntgenmikroszkopos (EDS) és röntgendiffrakciós (XRD) módszerekkel történt a nyersanyag < 250 μm alatti finom őrleményét felhasználva. A jellemző elektronmikroszkópos mikrofelvételeket, valamint a minták átlagos EDS spektrumait a 3. és 4. ábrák foglalják össze.

Az EDS-spektrumok értékelésekor



■ 3. ábra. Melegfeldolgozási világos végszalak jellemző SEM-képe (a) és EDS-spektruma (b)



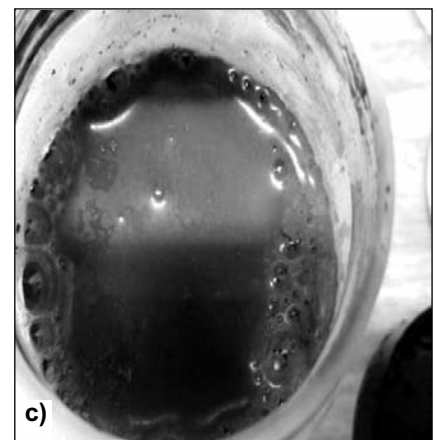
■ 4. ábra. Melegfeldolgozási sötét végsalak jellemző SEM-képe (a) és EDS-spektruma (b)

meg kell említeni, hogy a gerjesztő elektronsugár az oxidos felületi rétegbe kb. 5 µm mélységéig képes behatolni, ezek alapján a vizsgált szemcsék magja ennél vékonyabb felületi réteg esetén hozzáadódik a röntgenspektrumhoz. Emellett, a nagyobb atomok röntgenemissziója jelentősen erősebb, így az alumínium jele azonos mennyiség esetén is erősebb, mint a nátriumé, vagy a magnéziumé, vagy az oxigéné. A Cl és a Ca jele azonban az előbbi elemekhez viszonyítva erősebb. Az EDS-spektrumok megmutatják a melegfeldolgozás hatását, ugyanis a világos végsalakban alapvetően alumínium és oxigén volt

kimutatható. A sötét mintában pedig elsősorban a maradék só alkotói domináltak, jelentős mennyiségű magnézium, de csökkent alumínium- és oxigén-tartalom mellett. A kezelőszó SEM-, EDS- és XRD-vizsgálatai a NaCl és KCl molárisan közel azonos mennyiségű alapalkotók mellett csak a CaF₂ adalék jelenlétét mutatták ki. A végsalakok fázisainak az egyértelmű kimutatására az XRD-technika alkalmas.

A röntgendiffrakciós vizsgálat igazolta, hogy a világos színű konvertersalakban dominálnak az egyszerű, illetve összetett oxidok (α -Al₂O₃ és a MgAl₂O₄ spinel). Az alumínium-oxid-

nak elsősorban a nagyobb hőmérsékleten kialakuló α -korund módosulata látható a diffraktogramban. Ezek mellett jelen vannak a maradék kezelőszó fő alkotóiból származó anyagok. Ezek között elsősorban a NaCl jelentkezik, valamint kisebb mértékben a KCl is kimutatható. Az utóbbi só a nagy hőmérsékleten nagyobb mértékben elillanhatott. Meglepően jelentős mennyiségűnek mutatkozik az AlN a kapott mintában. A jelen lévő fémes Al kimutatása azonban a jellemzően vastagabb oxidos réteggel fedett szemcsékben való előfordulása miatt egyik műszeres technikával sem egyértelmű. A sötét végsalakban jelentősen nagyobb a maradék sótartalom, valamint nagyobb arányban van jelen a Mg-spinel vegyület is. Ezt a valószínűleg kevésbé intenzív hevítés eredményezte, ami az illanási veszteséget csökkentette. Preferenciális elgőzölgésre elsősorban a KCl és a Mg esetében lehet számítani.

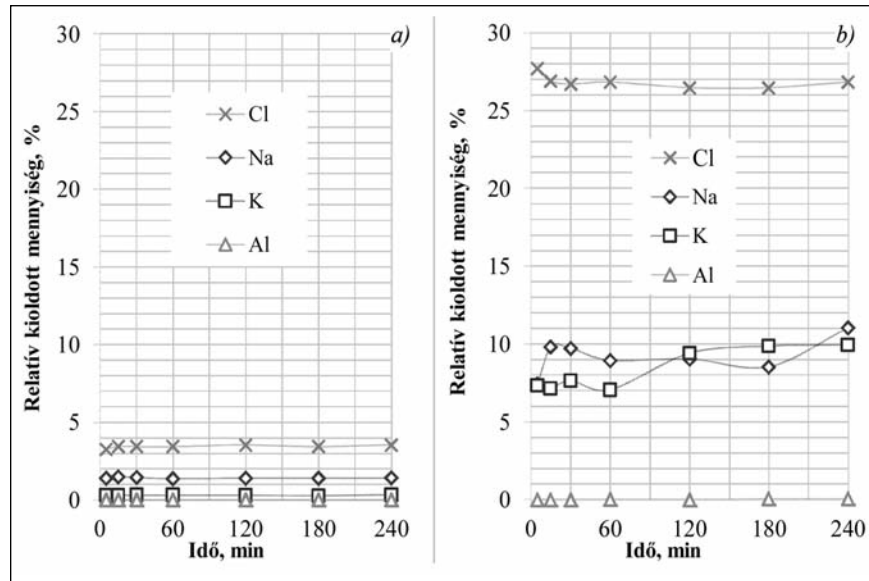


■ 5. ábra. A konvertersalakok alapvető laboratóriumi kioldási kísérletei (a, b – oldatok és maradványok, c – gázfejlődés a rázódoboz nyitásakor)

3. Kioldási kísérletek módszere

Az alapvető kioldási vizsgálatokban a fent bemutatott világos és sötét tónusú, megelfeldolgozási végsalakok 250 µm szemnagyság alá őrölt frakciói szerepeltek nyersanyagként. Az oldószer desztillált víz, valamint 16,3 m/m %-os (10 V/V %-os) kénsavas oldat, illetve 6 mol/dm³ koncentrációjú NaOH oldat volt. A választott kénsav-koncentráció megfelelt a könnyű előállíthatóság, valamint a hidrometallurgiai gyakorlatban preferált közepesen híg tartománynak [6,7], a nátrium-hidroxid oldat pedig az alumínium-oxidra gyakorolt erős oldó hatás referenciájaként szolgált. A 10 g tömegű őrölt mintákat minden esetben 100 cm³ oldószerhez adtuk. Ez a mennyiségi arány nagy feleslegben biztosította a szilárd minta reakcióképes alkotóinak az oldhatóságát. A megfelelő kinetikai feltételeket 300 cm³-es reaktoredényekben géppel végzett horizontális rázás biztosította, amely a beállított intenzitás mellett megakadályozta a salak szemcséinek a leülepedését. A kioldások 5, 15, 30, 60, 120, 180 és 240 perces időtartamúak voltak. A folyamat előrehaladását minden kioldási művelet végén vett oldatminták elemzése mutatta. A klorid, valamint hidrogénion-koncentrációk meghatározása azonnal megtörtént titrimetriával, majd a fémionok (Na, K és Al) koncentrációját szűrés és megfelelő hígítások után végzett atomabszorpciós spektrometriával (AAS) határoztuk meg. A kapott koncentrációkból kiszámítottuk a bemért nyersanyag tömegére vonatkozó relatív kihozatalokat. A kloridion-koncentráció meghatározása AgNO₃ mérőoldattal és kálium-kromát indikátor felhasználásával történt. Ez a kísérletek során azonnali eredményeket adott, de inkább csak ellenőrzés jelleggel volt használható, mivel a mérőoldat fényérzékenysége és az indikáció pH-érzékenysége különösen a savas oldatok elemzése során okozott jelentős zavaró hatást.

További kísérletek vizsgálták az üzemi megelfeldolgozásból származó világos és sötét végsalakok, valamint az eltérő Mg-tartalmú ötvözetek gyártásából származó olvasztási salakok laboratóriumi megelfeldolgozásából kapott végsalakok kioldási hatékonyságait, a műveleteket a teljességet biztosító időtartamig (1 h) végezve. A laboratóriumi műveletek termékeit és lépéseit az 5. ábra képei mutatják be.



■ 6. ábra. A világos (a) és a sötét (b) tónusú végsalakok vizes kioldásával a minta tömegére vonatkozóan kapott kihozatalok az idő függvényében

4. Az alapvető kioldási kísérletek eredményei és értékelése

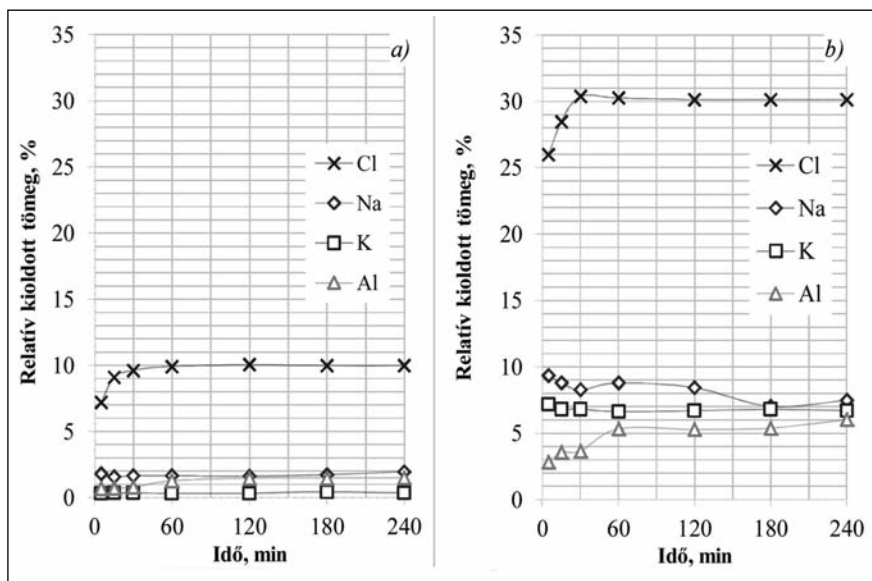
Az üzemi meleg-salakfeldolgozásból származó világos és sötét tónusú végsalakok finomra őrölt mintáiból vízzel kioldott elemeknek a bemért salaktömegre vonatkozó relatív mennyiségeit a 6. ábra adja meg a kioldási időtartam függvényében.

A sötét végsalakból kioldott számottevő Cl-kihozatal jelentős vízben oldható sótartalomra utal. A sötét salak esetében a pontosabb AAS módszer szerint 35,9% sókihozatal volt elérhető a minta tömegére vonatkozóan a vizes kezeléssel. Az argentometria szerint ez az érték ugyan 48,7%, de a mérőoldat folyamatosan csökkenő hatóanyagtartalma miatt a túltitrálás jelentős lehetett. Ezzel szemben, a világos konvertersalakból a vizes kioldással csak 5% sókihozatal volt elérhető, ami a kevésbé megbízható argentometriás módszerrel 6,4% volt. Így elmondható, hogy a sötét végsalaknak kb. 7-szer nagyobb a kioldható sótartalma. Továbbá, az is megfigyelhető, hogy a kloridos só kioldása igen rövid időn belül végbemegy.

A kihozatalok tekintetében a kénsavnak jelentős hatása volt a salak kinyerhető fémes alumíniumtartalmá-

ra. A 16,3%-os kénsavas oldás esetében a világos és a sötét üzemi végsalakok kioldási eredményeit a 7. ábra diagramjai mutatják be.

A Na és K elemekre végzett AAS analitika alapján a sötét végsalak kénsavas oldásával kb. 30,4%-nak adódott kloridos só kihozatala a salakminta tömegére vonatkozóan. Ez kb. 5%-kal kisebb, mint a vizes kioldás esetén. Ugyanakkor a kénsavas kioldási minták klasszikus analitikája, a sötét színű konverter végsalakból kb. 51,7% kloridos só kioldódását mutatja. A jelentősen nagyobb eltérés a klasszikus analitika nagyobb hibáját jelzi a kénsavas közeg esetében. Ez a kálium-kromát indikátor jelentősebb mértékű inert H₂CrO₄ krómsavvá alakulásával függ össze. A 16,3%-os kénsav oldat jelentős mennyiségű, a bemért salakminta tömegére vonatkozóan ~ 6% alumíniumot is ki tudott oldani a sötét végsalakból. A világos végsalakból ellenben csak 1,5% volt az alumínium kihozatali aránya. Ez megerősíti fentebb tett feltételezést, miszerint ez az anyag egy nagyobb hőmérsékletű, hosszabb termikus kezelés során intenzívebb oxidációt szenvedhetett, ami miatt kevés oldható alumínium maradhatott vissza benne. Az üzemi megelfeldolgozásból származó végsalakok esetében végzett vizsgálatok alapján látható, hogy a vizes kioldás teljességéhez 15 perc, az alumínium tartalom kénsavas kioldásához 60 perc elegendő lehet.



■ 7. ábra. A világos (a) és a sötét (b) tónusú végsalakok 16,3% H₂SO₄ kioldásával a minta tömegére vonatkozóan kapott kihozatalok az idő függvényében

A különböző típusú végsalakokból eltérő közegű kioldásokkal elérhető relatív kihozatalok összehasonlítására az egységesen 60 perc időtartamú kísérletek adnak szemléletes alapot.

A kinetikai eredményeket megerősítve, a reakció teljességét biztosító egy órás általános kioldások Na és K analitikai eredményei alapján látható, hogy a sötét végsalak NaCl-tartalma kb. ötször nagyobb, mint a világos végsalaké. A KCl esetében ez az arány sokkal nagyobb, amit a világos végsalakot eredményező megfeldolgozás során – a körülményekből adódóan – fellépett nagyobb mértékű K illanás okozhatott. Ezt jelzik a kioldott Na/K mól-arányok jelentős eltérései is. Ez az érték a sötét végsalak vizes és savas kioldásai esetében egyaránt kb. 2,8, míg a világos végsalak vizes és savas kioldásai esetében átlagosan 10 volt.

Az elhanyagolhatóan kicsi és a nagy Mg-tartalmú ötvözetekből származó primer olvasztási salakok laboratóriumi megfeldolgozásából származó végsalakokból vizes granulálással és őrléssel kapott finom (< 250 µm) porminták 1 órás vízzel, illetve 16,3%-os kénsavval végzett kioldásának eredményeiből látható, hogy a nagy Mg-tartalmú ötvözetből származó olvasztási salak megfeldolgozási maradványából kioldott NaCl és KCl sótartalom jelentősen kisebb. Ez a megfeldolgozás során fellépő heves Mg kiegészéssel járó lokális túlhevülé-

sekkel lehet összefüggésben, ami a kloridok illanását elősegíti.

Különösen számottevő a különbség az illékonyabb KCl alkotó esetében. A nagy Mg-tartalmú ötvözet végsalakjában a savval oldható alumíniumtartalom nem mutatott jelentős csökkenést, ami jelzi, hogy a laboratóriumi körülmények között végrehajtott megfeldolgozás során a nagyobb hőmérséklet mellett sem növekedett meg az alumínium másodlagos vesztesége.

A vízzel és a 16,3%-os kénsavval egy óra időtartamban végzett kioldásokkal kapott szilárd maradványok szerkezetét 105 °C-on végzett több órás szárítás után vizsgáltuk. A SEM-felvételek a kioldások maradványszemcséinek érdesebb felületét mutatták. A barázdált felületű szemcsékből következtethető az α-Al₂O₃ nagy arányú jelenléte, valamint a megfelelő EDS-spektrumokból eltűntek a kloridos sóalkotók elemeihez tartozó csúcsok. Láthatóan, az Al és az O elemek vannak jelen döntő hányadban. A só eltávolítása szempontjából a vizes kioldás is kiváló hatékonyságú. A maradék fémes alumíniumtartalom egyértelmű kimutatására azonban a SEM- és EDS-technikák nem alkalmasak.

Mivel a kezelt salakmaradvány egyéb célú felhasználási lehetőségei a fémtartalomra, valamint a fázisösszetételre is érzékenyek, a maradványok XRD-vizsgálata is nagy jelentőségű a kezeléssel elérhető minőség

megfelelősége tekintetében. A röntgendiffraktogramokban világos típusú végsalak vizes kioldása után erősen szembetűnővé vált az α-Al₂O₃ dominanciája, ami mellett a MgAl₂O₄ spinel is számottevő. A kénsavas kioldási maradványának röntgendiffraktogramja hasonló a vizes kioldás után kapotthoz, noha ebben a spinel jelenléte erősebben mutatkozik meg. Ez utal a MgAl₂O₄ vegyület erős kémiai kötéséből eredő stabilitásra, ami a kénsavval szemben α-Al₂O₃-nál is ellenállóbbá teheti. Emellett nem csökkent, sőt arányaiban még emelkedett is a nagy hőmérsékletű kioldvasztásnál képződő AlN csúcsainak az intenzitása. Ez jelzi, hogy a vízzel kellemetlen ammóniafejlődést okozó reakcióba lépő vegyület a kénsavas közegben kevésbé hajlandó az ilyen reakcióra. A maradék – viszonylag kevés – fémes alumíniumtartalom a szemcsék belsejében, valamint a nagy vastagságú oxidburok alatt helyezkedhetett el, amit a felületi rétegnél mélyebbre nem hatoló elektron-, illetve röntgensugárral nem lehet egyértelműen kimutatni.

Noha a vizes kezelés a sótartalom, a híg kénsavas pedig a fémtartalom megfelelő mértékű eltávolítására hatékonynak bizonyult, összevetés céljára szükséges volt megvizsgálni a tömény nátrium-hidroxidos közeggel elérhető tisztítás eredményességét is. Ez a közeg jelentheti azt a referenciát, amit használva az oxidrétegek gyakorlatban kivitelezhető legteljesebb bontása után kapott anyag minősíthető. Azonban a lúgos közegnek a salakmintával való reakciói hevesek voltak, erős gázfejlődés és felmelegedés volt tapasztalható. A gázfejlődés utalhat a NaOH oldószer fémes alumíniummal történő reakciójára, illetve a nagy hőmérsékletű kezelésnél keletkező AlN vegyületnek a (2) egyenlet szerinti intenzív reakciójára is. A nátrium-hidroxidos kioldás, ahogyan a kénsavas is, eltávolította a kloridos sók mellett a fémes alumíniumot, és elsősorban csak α-Al₂O₃ és MgAl₂O₄ fázisok maradtak. Ami különbségként megfigyelhető, hogy szinte teljesen eltűntek a kénsavas kioldás után még a maradványban talált AlN diffrakciós csúcsok. Ez az erős gázfejlődéssel járó (2) reakció intenzitását igazolja.

A sötét végsalak esetében jobban

kimutathatóak a hidrometallurgiai kezelés hatásai, hiszen ez az anyag az alumínium-oxid és a spinel fázisokon túl jelentősen nagyobb mennyiségben tartalmazza az egyéb alkotókat is.

A vizes kioldással kezelt sötét végsalakban elsősorban a spinel $MgAl_2O_4$ és az $\alpha-Al_2O_3$ vegyületek, valamint a fémes Al voltak kimutathatók, viszonylag kisebb AlN tartalom mellett. A sómaradvány vizes eltávolítása után, a spinel alkotó dominanciája kitűnik, továbbá jelentős a kimutatható fémes alumíniumtartalom. Mindez markáns különbségként jelenik meg a világos típusú végsalak vizes kezeléséből származó maradvány fázisösszetételével szemben. A megfeldolgozás során valószínűleg enyhébb termikus hatások mellett kevésbé gőzölgött el a Mg és nagy mennyiségű spinelt képezhetett, valamint a só illanása sem volt nagymértékű. A nagyobb sótartalom pedig elősegíthette az alumínium-cseppek egyesülését, ami kisebb mértékű másodlagos oxidációt és tisztábban megjelenő fémes felületű szemcséket eredményezhetett. Így érthetőek az XRD-spektrumban határozottan megjelenő fémes alumíniumhoz tartozó csúcsok. A sötét végsalak kloridos sótartalmát is hatékonyan eltávolította a vizes kioldás. Ez esetben is a kénsavas oldás után láthatók az AlN-vegyület erősebb diffrakciós csúcsai, ami jelzi a kellemetlen gázfejlődéssel járó (2) reakció visszaszorulását a savas közegben. Ugyanakkor, a fémes alumíniumot az XRD-spektrum már nem jelezte a kénsavas kezelés után kapott végsalakmaradványban. A hozzáadott só alkotói közül egyedül az oldódási hajlamot a víz mellett – ezek szerint

– a lúgos közegben sem mutató CaF_2 volt észlelhető.

5. Összefoglalás

Az alumíniumolvasztási salakok üzemi és laboratóriumi megfeldolgozásával nyert végsalakok hidrometallurgiai kezelése jelentős változásokat képes okozni a salakmaradvány összetételében és szerkezetében. Megállapítható, hogy a vizes közeg a kloridos sótartalom kioldása tekintetében hatékony, emellett felléphet a nagy hőmérsékleten keletkezett AlN vegyület oldódása is. A híg kénsavas és a tömény NaOH-os közegek a sótartalom mellett a fémes alumínium eltávolításában is hasonlóan hatékonyak. Emellett az előbbi használatokor a kis mennyiségű CaF_2 sóalkotó is oldható állapotba kerülhet. A tömény NaOH oldat intenzíven képes oldani az AlN vegyületet, ami erős NH_3 gáz fejlődésével jár, azonban a CaF_2 tartalomra nincs jelentős hatással. A kioldási reakció melléktermékeként fejlődő NH_3 gáz ipari méretű megvalósításnál veszélyes is lehet. A kezelt anyagok fázisösszetételét és szerkezetét mutató eredmények alapján valószínűleg megfelelő a vizes, majd kénsavas kioldás kombinációja a végsalakok egyéb célú felhasználásra alkalmas állapotot biztosító tisztítására.

Köszönetnyilvánítás

A bemutatott kutatómunka témáját és feltételeit a GINOP 2.2.1.-15-2016-00018 projekt támogatása segítette kialakítani az Új Széchenyi Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával. Az ismertetett kuta-

tómunka az EFOP-3.6.1-16-2016-00011 jelű „Fiatalodó és Megújuló Egyetem – Innovatív Tudásváros – a Miskolci Egyetem intelligens szakosodást szolgáló intézményi fejlesztése” projekt részeként – a Széchenyi 2020 keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Irodalom

- [1] Han, Q., et al.: Dross formation during remelting of aluminium 5182 remelt secondary ingot (RSI), Materials Sci. Eng. A363 (2003) 9–14.
- [2] Kékesi, T., Kulcsár, T.: Ötvözött alumíniumhulladékok olvasztása során keletkező salakok jellemzői, BKL Kohászat, 150 (2017) 1, 23–29.
- [3] Ray D. Peterson: A historical perspective on dross processing, Materials Science Forum Vol 693 (2011) pp 13–23.
- [4] Xiao, Y., Reuter, M. A., Boin, U.: Aluminium Recycling and Environmental Issues of Salt Slag Treatment, Journal of Environmental Science and Health, 40:1861–1875, 2005.
- [5] <http://www.ips-engineering.net/Doc/Engitec/STE%20Process.pdf>
- [6] Liu, Y, et al.: Study on hydrometallurgical process and kinetics of manganese extraction from low-grade manganese carbonate ores, International Journal of Mining Science and Technology, 24, 4, 2014, 567–571.
- [7] Bar, D. L., Barket, D.: The leaching of sulfide iron (II) with sulfuric acid, Journal of Mining Science, 51, 1, 2015, 179–185.