

KÉKESI TAMÁS – KULCSÁR TIBOR

Ötvözött alumíniumhulladékok olvasztása során keletkező salakok jellemzői

Megvizsgáltuk az alumíniumötvözet olvasztása során keletkező oxidos salak (felzék) jellemzőit meghatározó fizikai-kémiai folyamatokat. A salakból kinyerhető fémtartalom meghatározására kidolgoztunk egy összetett módszert, amelynek első lépése a salakminta termomechanikus kezelése. Ennek során a fémtartalom jelentős része tömb formájában kinyerhető. A forró maradvány vizes granulálását követő őrlés és fizikai osztályozás során további jelentős fémtartalom különíthető el durva szemcsés állapotban. A finom porból álló végmaradvány rejtett fémtartalmát a fémes alumínium és a nátrium-hidroxid oldat reakciójából keletkező hidrogéngáz térfogatának a mérésével határoztuk meg. A különböző alumíniumötvözetek előállítására összeállított vegyes eredetű betét olvasztásakor kapott salakok így meghatározott teljes fémtartalma elérte a 85%-ot. A salak mennyisége és a fémtartalma erősen függött az ötvözet Mg-tartalmától.

Bevezetés

Az alumíniummetallurgia ipari háttere Magyarországon az utóbbi évtizedben átalakult. A primer előállítás megszüntével jelenleg alapvetően a másodlagos alumíniumiparra és öntészeti iparágra koncentrálódik. Noha ugyanilyen sarkalatos technológiai váltást ugyan Japán már két évtizeddel korábban megtett, a teljes átalakítás egyedülálló a bauxitvagyonnal és hosszú primer alumíniummetallurgiai hagyományokkal rendelkező országok között. Ugyanakkor a magyarországi folyamatok is részét képezték a

globális tendenciának, ugyanis, amíg 1990-ben a világ alumíniumtermelésének a 70%-át adta a bauxit alapú primer kohászat, 2010-ben már a hulladék alapú szekunder előállítás képviselte ugyanezt a domináns arányt [1]. Ez a tendencia alapvetően az elmúlt évtizedek energiaár-robbanásán, a járműipar nagyarányú fejlődése miatt gyorsan növekvő alumíniumigényen és a fémek sajátosan jó metallurgiai visszajárthatóságán, valamint a másodlagos eredetű fémekben és ötvözetekben is elérhető jó minőségen alapul. Az alapvetően mindig is újrahasznosított visszatérő

gyártásközi hulladékok mellett összességében egyre nagyobb az amortizációs alumíniumhulladék mennyisége az olvasztásra kerülő betétben. Ez nemcsak a kívánt összetételű ötvözet előállítása tekintetében jelent új kihívást a mérnökök számára, hanem az olvasztás során fellépő nagyobb fémvesztés és a megnövekedett mennyiségben képződő salakok hasznosítása is új metallurgiai feladatokat hozott előtérbe. Speciális terület a hazánkban az utóbbi évtizedben megerősödött járműipari öntészet. Itt nagy mennyiségű alumíniumötvözet kerül felhasználásra, és az öntést megelőző olvasztás, valamint a – viszonylag egyszerűbb – metallurgiai kezelés során szintén keletkezik oxidos felzék.

A szakembereket régóta foglalkoztatja a képződött salakok fémtartalma. A salak kialakulásának a folyamatai, a salak összetétele, a fémtartalom kinyerhetősége egyre égetőbb kérdések. Az alumínium és alumíniumötvözetek hatékony olvasztása nem könnyű metallurgiai feladat a fém sajátos fizikai-kémiai tulajdonságai miatt. A betétanyag melegítése és olvasztása a nagy fajlagos hőkapacitás miatt viszonylag sok hő igényel, a közben fellépő intenzív oxidációs folyamatok pedig jelentős fémvesztést, „leégést” is képesek okozni. A képződő oxid anyagát alkotó fémtartalmat veszteségnek kell tekinteni, mivel ez idegen fázisként elkülönül a fémolvadéktól. Emellett még több is lehet az oxidfázis által mechanikusan elragadt fémes állapotú alumínium mennyisége. Az oxidok és a fémes alkotó mennyisége és a felzék állapota függ az olvasztott anyag jellemzőitől. Az elragadt fém több módon és változó

Dr. Kékési Tamás okl. kohómérnök, az MTA doktora és a japán Dr. Eng. tudományos fokozat birtokosa. Korábban két évig dolgozott a Lenin Kohászati Művek Kombinált Acélművében, valamint öt évig volt ösztöndíjas kutató a Tohoku Egyetemen, Japánban. Fő területe a hidro-elektrometallurgiai fémkinyerés, a fémolvadék-kezelés és a nagy tisztaságú fémek előállítása. Jelenleg az ME Metallurgiai és Öntészeti Intézetének igazgatója, emellett ellátja az egyetem tudományos és nemzetközi rektorhelyettesi feladatait is.

Kulcsár Tibor anyagmérnök. Az ME MAK-on fémelőállítási szakirányon szerzett BSc-diplomát 2012-ben, MSc-diplomát 2014-ben. Jelenleg PhD-hallgató. Megbízott kutatóként közreműködik a FORR-ÁSZ kutatási projekt hulladékfeldolgozással foglalkozó tudományos műhelyében. A Metallurgiai és Öntészeti Intézetben demonstrátori feladatokat is ellát. Fő területe az elektrolitós raffinálás folyamatainak vizsgálata, vezérlése és optimalizálása.

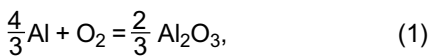
hatásfokkal nyerhető ki, így az eredő fémvesztés akár jelentős mértékben csökkenthető.

A gazdaságosság érdekében érdekes a különböző összetételű olvadékok esetében keletkező salakok jellemzőit laboratóriumi módszerekkel vizsgálni. Az olvasztás során oxidos alapfázisból és bezárt fémtartalomtól álló heterogén salak keletkezhet. Ezzel együtt a gazdaságosságot érzékenyen érintő fémvesztések léphetnek fel. Általában ismert, hogy ez különösen a nagy fajlagos felületű és szennyezett hulladékok arányának a növekedésekor válhat súlyossá. A jelenség értékeléséhez meg kell vizsgálni az alumínium és az ötvözőelemek oxidációját meghatározó termodinamikai sajátosságokat, a salak képződési mechanizmusát, valamint a különböző összetételű alumíniumolvadékok felszínéről gyűjthető salakminták jellemző alkotóit és fémtartalmát.

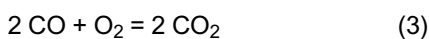
2. Az alumíniumötvözetek olvasztásánál fellépő oxidáció termodinamikai jellemzői

Az oxidációs szabadentalpia-változásokat a Gilchrist-féle [2] rendszerben mutató 1. ábra alapján látható, hogy az alumínium oxidációja erősen negatív szabadentalpia-változással jár együtt, ami a szokásos ötvözeteiben előforduló elemek közül csak a magnézium esetében negatívabb értékű. A többi gyakorlatilag számottevő elem jelentősen kisebb stabilitású oxidokat képez.

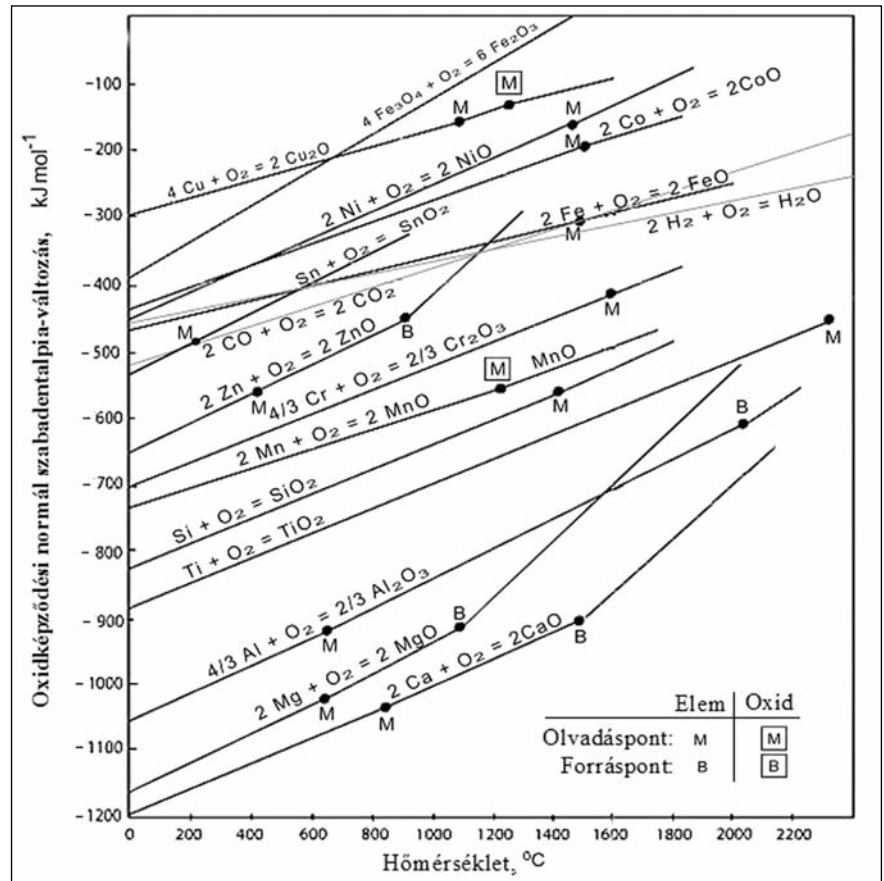
A felhevült alumíniumot nem csak az oxigén képes oxidálni:



hiszen ezzel a folyamattal összehasonlítva, az 1. ábra szerint, standard állapotban jelentősen kisebb szabadentalpia-változással jár a vízgőz és a szén-dioxid képződése az alábbi reakciók szerint:

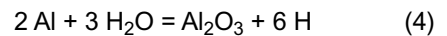


Ezért a vízgőznél és a szén-dioxidnál jelentősen stabilabb az alumínium-oxid, így a (2) és a (3) reakciók fordítva játszódhatnak le, amennyiben az alumíniummal érintkeznek a gázok,

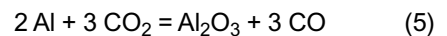


1. ábra. Szabadentalpia-változási függvények az elemek oxidációjára

és a stabilabb alumínium-oxid képződik a fordított (2) és (3) valamint az (1) reakciók eredőjeként. Így a vízgőz és a szén-dioxid normál körülmények között is erős oxidálószer lehet az alumíniumnak. Az alumínium oxidációjának a normál szabadentalpia-változási görbéje gyakorlatilag megfelel az erre vonatkozó egyensúlyi oxigénpotenciál-görbének is. Amennyiben a reakcióterben nem standard körülmények uralkodnak, vagyis a gyakorlati körülményeknek megfelelően jelentősen nagyobb a vízgőz és a szén-dioxid parciális nyomása, mint a hidrogéné, illetve a szén-monoxidé, akkor a hidrogén és a szén-monoxid oxidációjának az 1. ábrában szürkével jelölt függvény görbéi még meredekebben emelkednek, ezáltal a fenti következtetések és az alumínium oxidációját eredményező eredő folyamat még inkább valószínű. Egy gáztüzelésű lángkemencében a füstgáz vízgőztartalma akár 12-20%, illetve parciális nyomása 120-200 hPa lehet, miközben a hidrogén parciális nyomása ennél jelentősen kisebb. Tehát a lángkemencében olvasztott fém hevesen reagálhat a vízgőzzel:



ami jelentős mennyiségű alumínium-oxid képződését okozhatja, valamint a fém atomosan oldott hidrogéntartalmát 1-2 cm³/100 g szintig is megnövelheti. Ezt a folyamatot csak a valóságossal erősen ellentétes, kb. 10²⁰ nagyságrendű H₂/H₂O parciális nyomásviszony állíthatná meg. Minőségileg ugyanez igaz a szén-dioxidos oxidációra



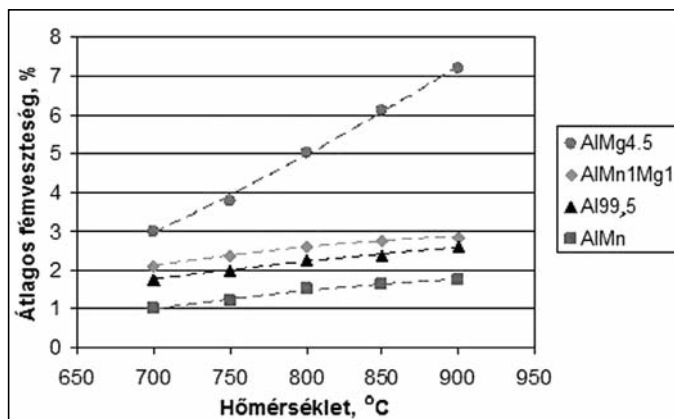
amit csak a valóságban aligha elérhető kb. 10¹⁰ nagyságrendig növelt CO/CO₂ parciális nyomásviszony lenne képes meggátolni az olvasztás jellemző hőmérsékletén. Mivel a lángkemencében a füstgázban a vízgőz és a szén-dioxid térfogati aránya – a metán alkotó dominanciáját feltételezve – közel kétszeres, a vízgőz alumíniumoxidáció jelenti a leglényegesebb forrását az Al₂O₃ és az egyéb reakcióképes fémek oxidjainak. Az alumínium az olvasztáskor a felszín közelében jelentősen túlhevülhet. Ilyenkor nem hanyagolható el az egyéb (elsősorban az AlN nitrid és az Al₄C₃ karbid)

vegyületeinek – a szintén exotherm – képződése sem. Nagy mennyiségű vízgőz és széndioxid a szénhidrogén tüzelőanyag elégetéséből származik, azonban az előbbi reagens a beadott szilárd anyagok felületi nedvességéből és az égési levegőből is származhat.

Az alumínium oxidációja az (1) reakció szerint igen nagy hőfelszabadulással jár együtt. Ennek az 1 mol oxigénre vonatkoztatott értéke (~ -1100 kJ/mol O₂) leolvasható az alumínium-oxid képződésére vonatkozó szabadentalpia-változási függvény 0 K-re vonatkozó extrapolált értékéből. A nagy reakcióképesség mellett az alapfém nagy mennyisége és a nagyon exotherm reakció jelentős túlhevülést okoz, és így az alumínium oxidációjának kedvező kinetikai feltételek alakulnak ki.

A szilárd fém hevítésekor is erősen vastagodó tömör felületi oxidrétegre nedves levegőn egy porózus, víztartalmú fedőréteg rakódik. Ennek a vastagsága – a hőmérséklettől függően – több tized μm-t is elérhet. Az alumínium olvadáspontját megközelítve az amorf réteg egyre inkább α-Al₂O₃ módosulattá alakul. Az alumíniumolvadék felületén rövid idő alatt kialakuló összefüggő γ-Al₂O₃ hártya 700 °C felett lassan α-Al₂O₃-dá – vagyis a kemény és inert korunddá – alakul át. A primeren kialakuló γ-Al₂O₃ nagy fajlagos felülettel (~ 400 m²/g) és ezért nagy gázadszorpciók képességgel rendelkezik. Gyakorlati sűrűsége 3,5-4 g/cm³. A korund fajlagos felületét már kb. 40-szer kisebb érték jellemzi. Gyakorlati sűrűsége viszonylag stabilan 4-4,1 g/cm³ értékkel jellemezhető. A kialakuló alumínium-oxid hártában a 700 °C felett lejátszódó szerkezeti változás igen fontos a további oxidáció vonatkozásában. A fokozatos átalakulással képződő α-Al₂O₃ sűrűsége nagyobb, ami érzékelhető terfogatcsökkenést eredményez. Ezért az oxidhártában szakadások lépnek fel, elősegítve az oxigén-fém érintkezést, vagyis a további oxidációt még nyugvó olvadékfelszín esetében is. Ilyenkor az oxidréteg átlagos vastagsága (v) az alábbi összefüggés [3] szerint alakul:

$$v = A \left\{ 1 - \exp(-0,33 t^{0,6}) \right\} \quad (6)$$



2. ábra. A különböző alumíniumötvözet-olvadékok relatív leégési jellemzői a hőtartási hőmérséklet függvényében [4]

Ahol t az idő percben és az A állandó μm-ben kifejezett értéke pedig 700 °C hőmérsékleten 0,4, viszont 800 °C-on már 2,4. Ez jól szemlélteti a túlhevüléssel járó káros következményeket. A felületi oxidációt nehéz gátolni a nyílt terű lángkemencékben. Az alumínium-oxid, Al₂O₃, határozott összetételű, igen stabil vegyület, a szokásos olvasztási körülmények mellett nem lehet redukálni.

A képződő oxidok nagyobb sűrűsége miatt „fenékszap” keletkezésével is számolni kell, de az oxidszemcsék mérete és felületi jellemzői általában lehetővé teszik egy viszonylag nagy mennyiségű és gyakran sok fémolvadékot magában tartó felzék kialakulását. Az olvadt fémet is magával ragadó oxidos salak mennyiségének és fémtartalmának vizsgálata fontos gazdaságossági célokat szolgálhat. A salakképződést növeli a külső forrásból származó hulladékfém egyre nagyobb arányú felhasználása az olvasztóművekben.

Az 1. ábrán látható oxidstabilitási viszonyokból következik, és a 2. ábrán látható ipari tapasztalatok [4] is igazolják, hogy a magnézium-koncentráció növelése a salak mennyiségét és a fémvesztést növeli. Ugyanígy hat a laza szerkezetű, vékony falú hulladékok arányának emelése, amit a felület nagyságától erősen függő intenzitású heterogén oxidációs reakció növekvő mértéke okoz.

A termodinamikai stabilitás mellett a reakciókinetikai feltételek is az alumínium oxidációját segítik elő. A nagy mennyisége miatt, minden olvasztási műveletben elsősorban az olvadékot képező alapfém tud oxidálódni. A

benne oldott fémek vagy a felületén, vagy pedig az olvadékban kialakuló diffúziós transzportfolyamatok révén reagálhatnak az oxigénnel. Ennek általában feltétele az alapfém oxidjának valamilyen mértékű oldhatósága az alapfém olvadékában. Az alumínium-oxid alapvetően zárvány, illetve felületi

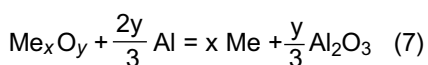
réteg formájú idegen fázisként fordulhat elő az alumíniumolvadékban, így a magnézium közvetett oxidációs mechanizmusának kicsi a jelentősége. Elsősorban a könnyű fém rossz bekeverésekor az olvadék felszínén kialakuló gyors olvadás és oxidáció jelentheti a szelektív reakció feltételét.

A kémiai metallurgiai jellemzők mellett, a szerves maradványok, szennyeződések is jelentős – közvetett – hatással lehetnek az alumíniumhulladék olvasztásakor fellépő fémvesztésre. Az oxidos és egyéb idegen fázisokból álló nemfémes felületi réteg, a nyersanyag szennyezettsége. Mindez különösen felerősítheti a salakképződést. A salak kialakulásában nagy szerepe van a beolvasztás előtt is jelen lévő oxidoknak. Azonban ennek az eredeti oxidrétegnek nem a mennyiségi aránya, hanem az összefüggő olvadék kialakulását gátló és így a további oxidációt elősegítő hatása jelentősebb. Az alumíniumolvasztásra a nemzetközi gyakorlatban kifejlesztett kemencék biztosítják a megfelelő hatékonyság műszaki feltételeit [5].

3. Az alumíniumötvözetek olvasztásánál keletkező salakok vizsgálati módszere

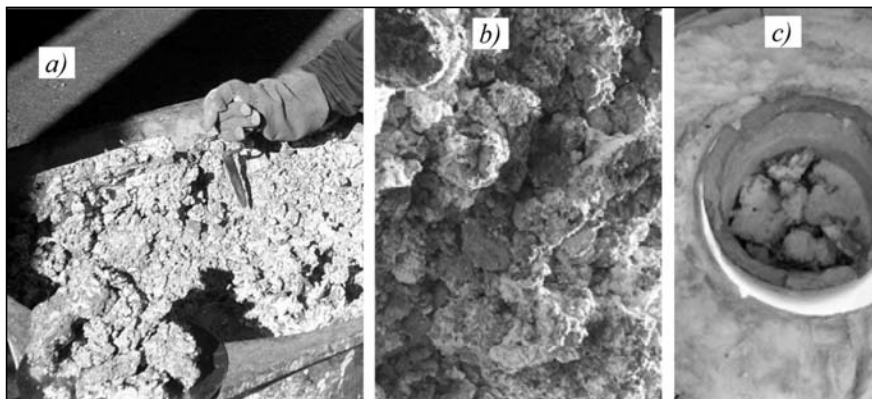
Noha a tárgyalt termodinamikai feltételek szerint a magnéziumon kívül semelyik egyéb alumíniumba ötvözött fém (Me) szelektív oxidációja nem valószínű, az ötvözőanyag beadásakor fennállnak a reakció kinetikai feltételei. A salakos felületen még önálló fázisban létező beadott anyag a gázokkal szabadon érintkezik, és a termodinamikai egyensúly nem alakulhat

ki a heterogén többfázisú rendszerben. Ekkor a fürdő felszínén elkülönülő felzékben képződő ötvözőoxidok (Me_xO_y) és az alumíniumolvadék érintkezése tökéletlen, így nem alakulhat ki a termodinamikailag megkövetelt, minimális összes szabadentalpia tartalmat jelentő oxigéneloszlás. Ennek megfelelően, az intenzív bekeverés előtt a felszínen ötvözőoxidban dús heterogén salak alakulhat ki. Mivel a felületi viszonyok miatt az oxid szemcsék a fürdő felszínén akumulálódnak, valamint a salakot nem is ajánlatos az alumíniumolvadékba juttatni, az ötvöző oxidok redukciója az alumínium által:



kinetikai okokból nem zajlik le. Így a salakok oxidos alkotóinak a típusai és mennyiségi arányai jelentősen függenek az olvasztott ötvözetek összetételétől. Ugyanakkor a fizikai jellemzők összefüggése miatt ez befolyásolja az egyes salakokkal fémes állapotban elragadt fém mennyiségét is. Ezért érdemes a salakok szerkezeti és összetételi jellemzőit a különböző módon kinyerhető fémtartalommal összefüggésben vizsgálni.

A reprezentatív eredmények érdekében a vizsgálandó mintákat először egyenként átlagosítottuk, majd mindegyikből 5 kg, három egyforma vizsgálati adagot készítettünk a fémkinyerés céljára, valamint kisebb mennyiségeket vettünk szkenningszkennelési elektronmikroszkópos (SEM) és röntgendiffrakciós (XRD) vizsgálati célokra a 3. ábrán szemléltetett kézi módszerekkel.

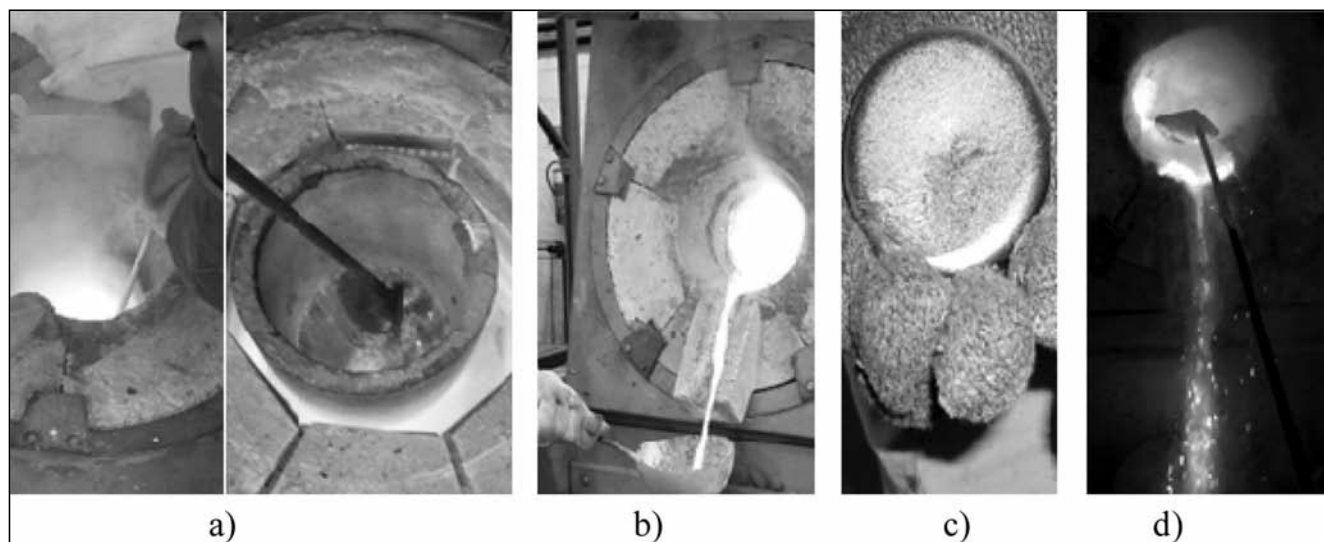


■ 3. ábra. A salakminták (a – üzemi gyűjtés, b – salakdarab, c – az előmelegített tégelybe adagolt vizsgálati minta)

A fémkinyerési mintákat első lépésben, egy tégelyes kemencében „termomechanikus” kezelésnek vetettük alá. A fémtartalom kiolvasztását segítő ~ 10% halidsó adagolásával és az oxidációt gátló Ar védőgáz alkalmazása mellett történt a ~ 1000 °C-ra hevítés, miközben ezt egy speciális szerkezettel történő nyomó és keverő mechanikus kezelés egészítette ki. Ennek során az oxidhárták felszakadnak, megtörténik a nagyobb fémcseppek koagulációja, majd az összefolyó olvadt fém kicsapolható a kemencéből. A kloridos sóolvadékok felületi feszültsége (~ 10 mN m⁻¹) kb. tizede az alumíniumolvadékénak, sőt ez az érték fluoridok adagolásával még jelentős mértékben tovább is csökkenthető [6]. Mivel az olvadt alu-

mínium felületi feszültségénél kisebb a sóolvadék és az alumínium közötti határfelületi feszültség, az olvadt só az alumínium felületét bevonni próbálja. Ez segíti az alumínium és a felületi oxidréteg elválasztását. A fluoridok egy további lehetséges, noha még nem teljesen tisztázott kedvező hatása lehet az alumínium-oxidra gyakorolt kémiai oldó hatás. A két lehetséges mechanizmus valamilyen arányú összhatásként az alumínium olvasztása, illetve az oxidos fázistól elkülönítése lényegesen meggyorsítható [7]. A maradvány még tartalmaz fémet, egyrészt viszonylag nagyobb formában összeállt cseppeként, másrészt pedig az erősebb oxidhártákkal körülzárt finom szemcsékként. Ennek a fémtartalomnak a kinyerését segíti a forró maradvány vízben granulálása. A nagy hőmérsékletű műveletsort az 4. ábra mutatja.

A granulált salakot a hűtővíz de-



■ 4. ábra. A termo-mechanikus kezelés, öntés és granulálás folyamata (a – kiolvasztás mechanikus behatással, b – öntés, c – kiolvasztott tömb, d – granulálás)

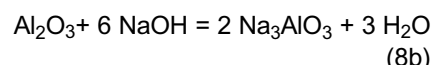
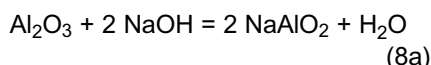


■ 5. ábra. A salakminták őrléssel és szitálással történő további feldolgozási folyamata (a – granulált salakmaradvány, b – dörzsmalom, c – szitálás, d – durva fémszemcsék)

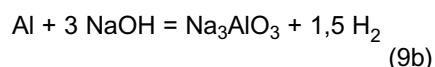
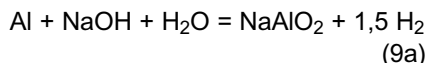
kantálását követően szárítókemencében tömegállandóságig szárítottuk, majd dörzsmalomban törtük. Ennek során az oxidos fázis morzsolódott, azonban a kisebb-nagyobb fémszemcsék egyben maradtak, legfeljebb képlekenyen alakultak. A nagy fémszemcséket egy 5 mm-es lyukbőségű durva szitával különítettük el, majd a vegyes maradékszemcséket tovább őrlöttük golyósmalomban. Ezt követően egy 1 mm-es lyukbőségű szitával különítettük el az oxidos fázistól a második őrlőlépés során kapott közepes mérettartományba eső fémszemcséket. Az erős mechanikai behatás után itt felfogott apró szemcsés frakció még fémesnek tekinthető. Az ezután következő harmadik őrlés célja már csak a finom (1 mm alatti átmérőjű), zömében oxidos maradványanyagban található, esetleg fémes magokat burkoló oxidréteg törése volt. Az 1 mm alatti finom maradvány tartalmazza gyakorlatilag az összes oxidos anyagot, valamint a részben töredezett oxidréteggel burkolt apró fémcseppeket. Az 5. ábra a kiolvasztási maradvány őrlő-osztályozó kezelésének néhány lépését szemlélteti.

A finom frakció rejtett fémtartalma is meghatározható kémiai módszerrel. Az oxidok vagy nem,

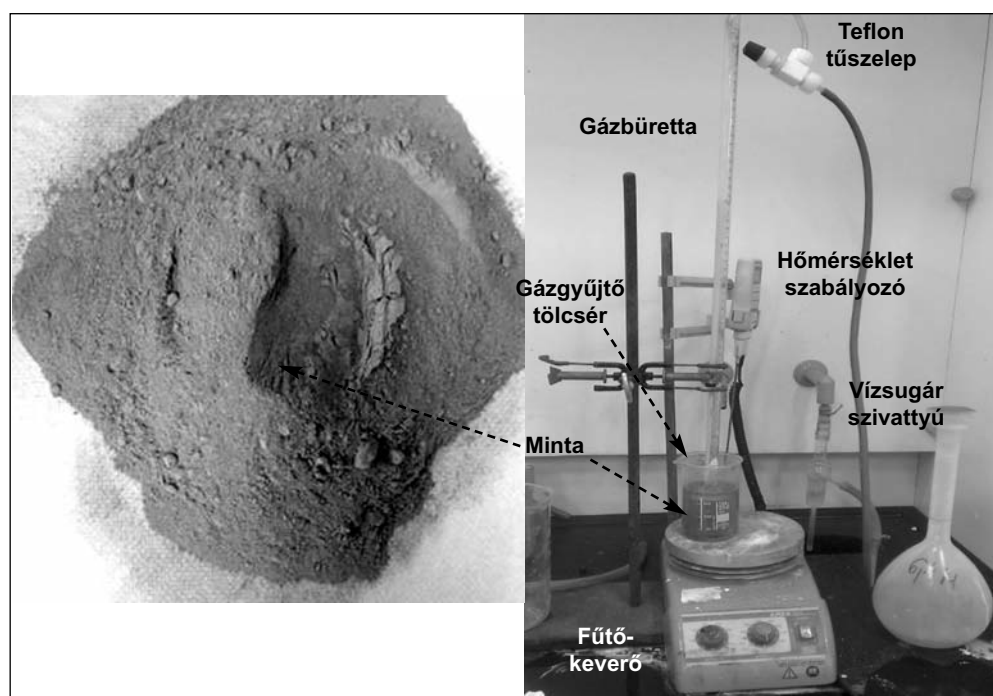
vagy pedig víz felszabadítása mellett oldódnak agresszív lúgos közegben:



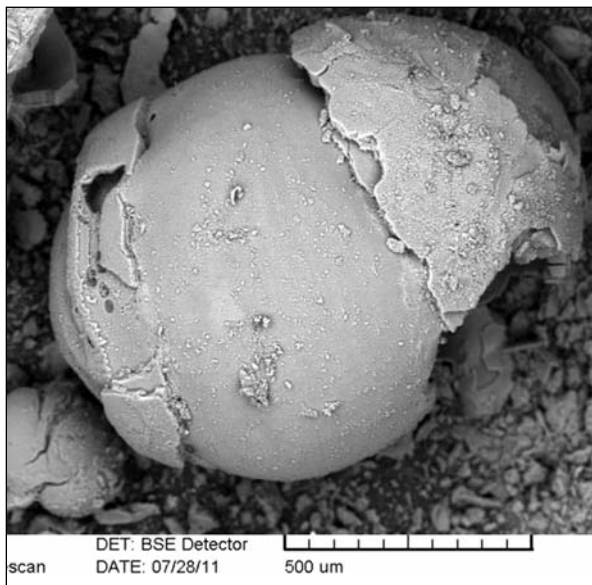
A fémes alumínium szintén oldódik lúgban, de ez a folyamat hidrogéngáz felszabadulásával jár:



Az 1 mm alatti finom porban található alumíniumszemcsék viszonylag nagy fajlagos felülete révén a reakció erős melegítés és keverés mellett 6M NaOH oldattal intenzíven megy végbe. Viszonylag lassabban képes a forró lúg a fémes magokat részben fedő alumínium-oxid réteget is oldani, így a fémes alkotó oldása csökkenő intenzitás mellett csak huzamosabb művelettel érheti el a gyakorlatilag teljes mértéket. A felszabaduló hidrogén-



■ 6. ábra. A kiolvasztási maradvány őrlésével és szeparálásával kapott finom porfrakció fémes alumíniumtartalmának meghatározására kiépített rendszer



7. ábra. Finom frakcióban található szemcsék SEM-felvétele

gáz a 6. ábrán látható módon gyűjthető.

Az 1 mm-es szitán is átment finom por alakú végmaradványból egy kisebb mennyiséget kivéve még achátmoszárban tovább dörzsölve a szemcséket igyekeztünk a felületet aktiválni. Ez után több pontosan mért (~ 0,5 g) tömegű mintát vettünk. Az oldásra vitt pormintát a hidrogénkiválást segítő platina katalizátorhálójával együtt egy finomszövésű szűrőzsákba tettük. A zsák felső élét beszorítottuk egy kúposra hajlított rézspirál felső menetébe. A mintatartó zsák alatt mágneses keverést is alkalmaztunk a reakció gyorsítására. A felszabaduló hidrogént a reaktoredény falához illeszkedő fordított tölcserrel gyűjtöttük össze, ami egy fordítottan felfogott 50 cm³-es bűretta szájába illeszkedett. A bűretta felső jeléhez vákuummal állí-

leolvasott részterfogatókat összegeztük, majd az erre a célra kifejlesztett Excel programmal kiszámítottuk a bemért porfrakció fémes alumíniumtartalmának a tömegét. Ennek során a keletkezett hidrogéngáz atmoszferikus parciális nyomását a folyadékoszlop magassága és az oldat gőznyomása szerint fejeztük ki. A 7. ábra SEM-felvétele mutat be egy szemcsét a finom frakcióban, ahol az őrlés hatására felszakadt a felületet burkoló oxidréteg.

Az erős lúg az oxidot is oldja, de a folyamat akkor intenzív, ha a gázfejlődéssel is járó (9) reakció szerint a fémes alumíniumtartalom oldódása folyik. Az oxidhártya eltávolítása ilyenkor már nemcsak a szemcse felületén, hanem a fázisok között kialakuló hézagokban is zajló reakcióval, valamint a

1. táblázat. A különböző típusú salakminták tömegeire vonatkozó fémkihozatalok

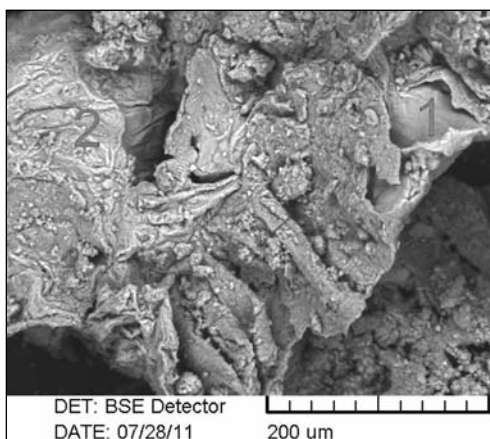
Beolvadási Mg-koncentráció, %	Fémkihozatal, %			Finom frakció, %
	Fizikai	Kémiai	Összes	
~2	62,2	9,5	71,7	43,6
~0	71,0	7,4	78,4	34,8

tottuk be a forró 6M NaOH oldat szintjét. Az elzárt bűrettában a keletkező gáz folyamatosan leszorította a folyadék meniszkuszát, és az 50 cm³-es alsó osztás elérésekor az oldatot ismét felszívattuk és folytattuk a mérést addig, ameddig észlelhető volt a hidrogénfejlődés. A bűrettában

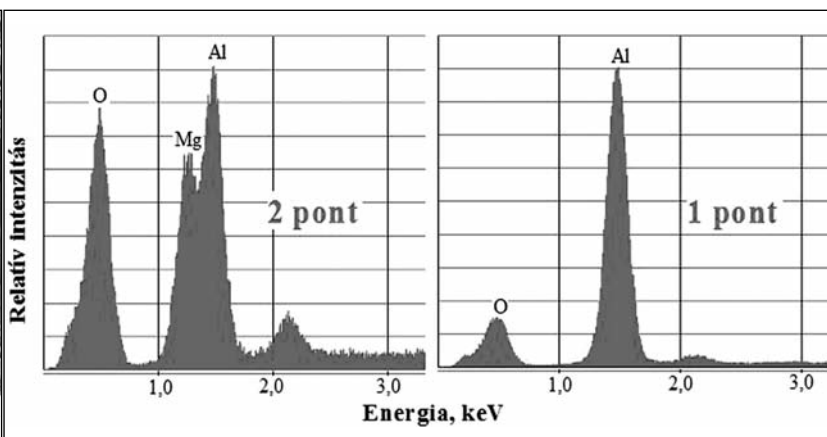
keletkező hidrogéngáz mechanikus hatása nyomán is erősödik.

4. Salakfeldolgozási eredmények

Az alumínium olvasztási salakok meghatározott fémtartalma a még azonos ötvözet típuson belül is viszonylag nagy szórást mutatott. Ez jelzi, hogy a keletkező salak jellemzői erősen függenek az olvasztás konkrét körülményeitől, a beadott hulladék mennyiségi arányától és minőségétől, az olvasztás idejétől és az elért hőmérséklettől, valamint a salakhúzás módjától. Ezekről a fontos üzemi jellemzőktől eltekintve, a kapott eredmények átlagértékei azonban ötvözet csoportonként is mutattak tendenciát. Elsősorban a salak mennyiségének a jelentős növekedésében mutatkozik meg az olvasztott ötvözet nagyobb magnéziumkoncentrációjának a hatása. A magnéziummal nem ötvözött alumínium olvasztásánál leszedett salak tömegéhez viszonyítva akár 3-5-szörös is lehet a ~ 2% Mg-tartalmú alumíniumolvadék mellett képződő salak mennyisége. Ugyanakkor, a salak kinyerhető fémtartalmában és annak a különböző frakciók közötti megoszlásában is kimutatható az alumíniumötvözet magnéziumtartalmának a hatása. Mindez igazolja a termo-



8. ábra. A magnéziummal közepesen ötvözött alumíniumolvadék salak termomechanikus feldolgozási maradványának szerkezete és jellemző összetétele



dinamikai alapokra épített várákosokat. Az 1. táblázat mutatja, hogy a közel 2% magnéziumtartalmú alumíniumolvadék felszínéről nyert salak tömb és durva szemcsék formájában, fizikai módon kinyerhető, valamint az összes relatív fémtartalma kb. 10%-kal kisebb, mint az alacsonyán ötvözött adagok esetében. Ugyanakkor, ennek a salaknak nagyobb a csak kémiai módszerrel kimutatható finoman eloszlott fémkoncentrációja, valamint az őrlés után kapott finom szemcsés frakció hányada. Mindez az oxidos fázis viszonylag nagyobb mennyiségére utal. Az összességében jelentősen nagyobb salaktömeg azonban nagyobb elragadott fémtömeget is hordoz magában.

A kiolvasztott fém elemzése igazolta a magnézium nagyobb mértékű oxidációját, ami az olvasztott alumínium-ötvözet magnéziumkoncentrációjához viszonyított jelentős veszteséget mutat. A szilícium az agyag-grafit tégelyfallal történő reakció és a fémtömegcsökkenés miatt inkább dúsult, a mangán koncentrációja lényegében nem változott.

A fémtartalom termomechanikus eltávolítása után kapott oxidos végmaradvány összetételét SEM- és XRD-módszerekkel vizsgáltuk. A 8. ábra a magnéziummal ötvözött és sóadagolás nélkül kezelt salakmaradvány szerkezetét és a fő alkotóinak elemi összetételét szemlélteti az energiadiszperzív SEM-felvétel és a röntgen mikroszondás analízis alapján.

A szerkezeti kép és a jelölt pontokban felvett röntgenspektrumok a finom eloszlású fémszemcsék mellett a gyakorlatilag összefüggő $MgO \cdot Al_2O_3$ spinell-típusú mátrixanyagot mutatják. A komplex magnézium-alumínát spinellfázisnak a létezését igazolta a röntgendiffrakciós vizsgálat is. Az XRD-spektrumok igen nagy megbízhatósággal és nagy mennyiséggel jelzik a fémes Al, Al_2O_3 , a MgO, valamint a spinell $MgAlO_4$ jelenlétét. Kevésbé határozottan, de még mindig megbízhatóan állapítható meg az AlN és a Mn_2AlO_4 jelenléte is. Az alumínium-nitrid képződése a kiolvasztási kísérletnél alkalmazott viszonylag nagy (~ 900 °C) hőmérséklet és a mechanikus behatások során a levegő kizárásának a tökéletlensége miatt léphet

fel. A fémszemcsét körülvevő oxidfázisok erősen gátolhatják a fémcseppek egyesülését, ezért az ebből származó salak só adása nélküli termomechanikus kezelése viszonylag alacsonyabb fémkihozatalt tud biztosítani.

4. Következtetések

A termodinamikai és a reakciókinetikai jellemzők alapján az ötvözött alumíniumhulladék hagyományos lángkemencés olvasztása során nem kerülhető el az alumínium alapfém oxidációja. Emellett csak a magnézium ötvözőfém oxidációja léphet fel termodinamikailag viszonylag preferált módon. Az oxidáció mértéke nagymértékben függ a nyersanyag fajlagos felületétől, valamint a felület állapotától. A nagy olvadáspontú oxidokból, bezárt fémből és légüregből álló heterogén felületi salakréteg összetétele és fizikai jellemzői nagymértékben meghatározzák a fémveszteséget és a salak további feldolgozásának a hatékonyságát. A felületi oxidréteg nemcsak közvetlen anyagveszteséget jelent, hanem gátolja az anyag belseje felé irányuló hőátadást is. Az így kialakuló felületi túlhevülés miatt fokozódó oxidáció gátolja a vékony, laza szerkezetű alumíniumhulladékok olvasztását, valamint a megolvadó cseppek egyesülését. A magnéziumos betétanyagok olvasztásakor képződő spinell ($MgO \cdot Al_2O_3$) vegyület növeli a képződött salak mennyiségét, valamint az intenzív hőfejlődés a salakszemcsék felületén tapadó olvadék további oxidációját is előidézi. Az oxidirétegek alatt bezáródó olvadt alumínium nagy része kiolvasztható megnövelt hőmérsékleten végzett mechanikai behatással védőgáz és halid só alkalmazása mellett, valamint további jelentős fémtartalom nyerhető ki granulálás utáni őrléssel és szitálással durva szemcsés alakban. A magnéziumtartalom csökkenti az ilyen fizikai módon kinyerhető fém relatív mennyiségét, ugyanakkor megnöveli a salak tömegét. A magnéziummal nem ötvözött, illetve kis fajlagos felületű, tömbös betét olvasztásakor keletkező kis tömegű salak relatív fémtartalma (közel 10%-kal) nagyobb is lehet, mivel a szokásos módon történő le-

szedés ebben az esetben több fémolvadék együttes eltávolításával is jár. Ez azonban az általában 3-4-szer kisebb salaktömeg miatt kisebb fémveszteséget jelent. A fizikai módszereknek ellenálló, oxidos rétegekkel bezárt finom szemcsés maradék fém kimutatására használt kémiai módszer további 8-10% rejtett fémtartalmat tárt fel a salakmintákban. Noha ennek a kinyerésére jelenleg az iparban nincs törekvés, a végmaradvány egyéb célú felhasználhatósága egy megfelelő hidrometallurgiai módszer kifejlesztését is szükségessé teheti a közeli jövőben.

Irodalom

- [1] Hajnal J.: Az elmúlt évtizedek sikerágazata a másodlagos alumíniumipar, XVII. Fémkohászati Szakmai Nap, 75 éves a KÖFÉM, Székesfehérvár, 2016.10.14.
- [2] Gilchrist, J. D.: Extraction Metallurgy, Elsevier; 2Rev Ed., 1979
- [3] Krone, K.: Aluminium Recycling, VDS, Düsseldorf, 2000.
- [4] Jancok, J.: Aluminium Dross in the SLOVALCO's Casthouse, Conference on Aluminium Technology, Bratislava, 2008.
- [5] Gripenberg, H., Johansson, A.: Low-temperature oxyfuel combustion technology for aluminium melting, Proc. EMC2007, June 11–14, 2007, Düsseldorf, Germany, 1295–1303; Mifchielsen, J.: New Generation of integrated ingot and scrap melting furnaces for aluminium extrusion and rolling mill plants. Proc. EMC2007, June 11–14, 2007, Düsseldorf, Germany, 1333–1345.
- [6] Sahai, Y., Ye, J., Ireland, D. T.: A Novel method to avoid the deleterious Effects of Sulfates in Industrial Salts on Aluminium Scrap Recycling Processes, Light Metals 1998 (ed. Welch, B.J.) TMS Warrendale 1998, 1233–1236.
- [7] Ho, F. K., Sahai, Y.: Interfacial Phenomena in Molten Aluminium and Salt System. 2nd. Int. Symp. Recycling of metals and Engineered Materials, eds. Van Linden, J. H. L., Stewart, D. L., Sahai, Y.: TMS, Warrendale, 1990, 85–103.