Cink visszanyerése keményhorganyból elektrolitos raffinálással

Doktori (Ph.D.) értekezés

Tudományos vezető: **Dr. habil Török Tamás**
egyetemi docens
a műszaki tudomány kandidátusa

Készítette: **Becze Levente**
okl. kohómérnök

Miskolci Egyetem

Műszaki Anyagtudományi Kar

Metallurgiai és Öntészeti Tanszék

Kerpely Antal Anyagtudományok és Technológiák Doktori Iskola

Programvezető: Dr. Károly Gyula, DSc, egyetemi tanár

Miskolc

2006

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS 3

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS 7

2.1. A keményhorgany képződése, morfológiája és kémiai összetétele 7

2.2. A keményhorgany cinktartalmának visszanyerésére kidolgozott eljárások 10

2.2.1. Elgőzölögtetés oxidáló vagy redukáló atmoszférában 10

2.2.2. Átolvasztás és szűrés 11

2.2.3. Csurogtató olvasztás 11

2.2.4. Átolvasztás alumínium vagy folyósítószer adagolása mellett 12

3. CÉLKITŰZÉSEK 14

4. LABORATÓRIUMI KÍSÉRLETEK ÉS A KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK 16

4.1. Alapvizsgálatok 16

4.1.1. A keményhorgany minta kémiai összetétele 16

4.1.2. A keményhorgany minta röntgendiffrakciós vizsgálati eredménye 16

4.1.3. Pásztázó elektronmikroszkópos felvételek a keményhorgany minta csiszolatlan és csiszolt felületéről 17

4.2. Egy új eljárás kifejlesztésére irányuló hipotézisek 20

4.3. Anódkészítés 21

4.4. Elektrolitos raffinálás 22

4.4.1. A kétterű, anioncserélő membránnal elválasztott kísérleti cella 22

4.4.2. Elektrokémiai összefüggések 24

4.4.2.1. A katódos áramsűrűség és a cellafeszültség viszonya 27

4.4.2.2. A cellafeszültség, az elektródtávolság és az áramsűrűség kapcsolata 28

4.4.2.3. A cellafeszültség változása a katód- és a membránfelület hányadosának függvényében 30

4.4.2.4. Az anódos polarizáció csökkentésének lehetősége 30

4.4.3. A huszonnégy órás elektrolízis vizsgálati eredményei 34

4.4.3.1. Az anódtér és a katódtér oldatainak pH-ja 34

4.4.3.2. A cellafeszültség változása 35

4.4.3.3. A vas és az ólom koncentrációjának változása az osztott terű cellában 36

4.4.4. Hosszú ciklusidejű (8 napos) elektrolízis 38

4.4.4.1. Az anolit és a katolit pH-jának változása 40

4.4.4.2. A cellafeszültség alakulása 41
4.4.4.3. A szennyező elemek koncentrációjának változása az anolitban és a katolitban 41
4.4.5. Rövid ciklusidejű elektrolízis multicellás eletrolizáló berendezésben 44
4.4.5.1. Az anód-, ill. a katódtér oldatainak pH-ja 45
4.4.5.2. A cink koncentrációjának változása az elektrolit oldatokban 46
4.4.5.3. A szennyező elemek koncentrációjának változása az anolit- és katolit oldatban 48
4.5. Az anódiszap morfológiai vizsgálata 49
4.5.1. Az anódiszap mennyiségének csökkentése 51
4.6. Oldattisztítás 56
4.6.1. A vas kiejtése 56
4.6.2. Az alumínium hidrolízise 58
4.6.3. Az ólom precipitációja 58
4.6.4. Cementálás cinkporral 59
4.7. A kidolgozott technológiai körfolyamat 59
5. ÖSSZEFOGLALÁS 62
6. AZ ÉRTEKEZÉS TÉZISEI 65
7. ANGOL NYELVŰ ÖSSZEFOGLALÓ (SUMMARY) 67
8. A TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK HASZNOSÍTÁSA 70
9. IRODALOMJEGYZÉK 73

1. BEVEZETÉS

A növekvő energiaárak és az egyre szigorodó környezetvédelmi előírások miatt a hidrometallurgiai eljárások egyre nagyobb szerepet töltenek be a fémipar területen, különösen a magas energiafelhasználást igénylő, s sok esetben jelentős károsanyag-emisszióval is járó nagyhőmérsékletű technikákhoz képest. Ezzel szemben a vizes közegű eljárások nagy előnye, hogy elmarad az üvegházhatást fokozó káros szén-, kén- és nitrogén-oxidok kibocsátása, s emellett könnyen kézben tartható folyamatszabályozást és tiszta munkalégkört biztosítanak. Hátrányuk sok esetben gazdasági jellegű, magasabb befektetési tőke mellett hosszabb távú megtérülési költséget igényelnek. Az utóbb említett tényezők miatt jutottak egyre nagyobb piaci szerephez a kombinált hidro-pirometallurgiai eljárások, melyek részben a szulfidos ólomércek, valamint az ólom-szulfát tartalmú melléktermékek (elhasznált ólom-akkumulátorok pasztája) feldolgozására lettek kidolgozva, mint például a Técnicas Reunidas (TR) által kifejlesztett PLINT[1] és PLACID-pyro[1] eljárások, vagy az Engitec által kidolgozott CX COMPACT[2] technológia. Az utóbb említett eljárások első lépése a vizes közegben vezetett kéntelenítés, ahol az ólom-szulfátot előbb ólom-oxiddá alakítják, majd ebből pirometallurgiai úton és redukáló atmoszférában nyerik vissza az ólmot. Ezeknek az eljárásoknak kedvezően nagy a termelékenysége, ugyanakkor hátrányos, hogy a karbon-dioxid kibocsátással ezután is számolni kell. Az ugyancsak a TR által kidolgozott PLACID (pirometallurgiai lépés nélküli), valamint a CLEANLEAD eljárások viszont egyáltalán nem alkalmaznak nagyhőmérsékletű technikákat, hanem magát a fémet is hidro(elektro)metallurgiai úton nyerik vissza az ólom-szulfátos melléktermékekből. Az ólom precipitációjára kifejlesztett elektrolitikus leválasztása ugyanakkor olyan membrántechnika alkalmazását igényli, mely megnöveli az eljárások költségeit, késleltetve ezzel az ipari bevezetésüket[1]. Megemlítem, hogy a CLEANLEAD eljárás kifejlesztésében - melyet az Európai Unió az V. Kutatási Keretprogramján keresztül támogatott - magam is részt vehettem, s ebben a munkában fontos szerepet vállaltam az ólom kiejtését célzó elektrolizáló cellák kifejlesztésében. Az általam kifejlesztett, anioncserélő membránt alkalmazó cella, valamint katódon leválasztott ólom eltávolítására kialakított mechanikus szerkezet laboratóriumi, valamint kísérleti üzemi szinten is jelentős eredményeket

hozott. Várhatóan, az említett hidrometallurgiai eljárások gyorsabb elterjedésével lehet majd számolni a Kiotói Egyezményben foglaltak miatt, hiszen ez az egyezmény a káros szén-dioxid kibocsátás egyre szigorúbb korlátozását írja elő.

A rézmetallurgia fejlődésének területén példa értékű lehet az Outokumpu Oy kutatóinak legújabb fejlesztése, nevezetesen az ún. a HydroCopper eljárás[3], mellyel hidrometallurgiai úton nagytisztaságú rezet lehet kinyerni kalkopirites koncentrátumokból. Az eljárásban oxidáló körülmények között folytatott kioldással először egy réz(I)-klorid tartalmú oldatot nyernek, melyből azután nátrium-hidroxid adagolásával réz(I)-oxid csapadék formájában ejtik ki a rezet. Ebből a réztartalmú precipitátumból pedig hidrogénes redukcióval tudnak nagy tisztaságú fém rezet előállítani. Az eljárás azért is figyelemre méltóan újszerű, mivel a technológia utolsó fázisában alkalmazott hidrogénes redukció egyetlen melléktermék tiszta víz.

A magas energiaárak, valamint az egyre szigorúbb környezetvédelmi törvények betartásának kényszere az alumíniumipart is folyamatos fejlesztésekre késztetik, különös tekintettel a magas elektromos energiafelhasználást igénylő, nagyhőmérsékletű (900-1000 °C), és jelentős károsanyag (CO_x, CF_4) kibocsátással járó olvadékelektrolízisre. Az utóbbi években kifejlesztett szerves elektrolit oldatokon keresztül („ionic liquids") e problémakörre olcsóbb megoldást kereső kutatások egyik célkitűzése az erősen negatív standard elektródpotenciállal rendelkező alumíniumnak közel szobahőmérsékleten történő elektrolitikus leválasztásának a megoldása[4]. Ilyen rendszerek megfelelő alkalmazása esetén akár 85 %-os elektromos energiafelhasználás csökkenés is elérhető, valamint káros melléktermékek képződésével sem kell számolni az alumínium elektrolitikus kinyerésénél és raffinálásánál[5]. Ezeknek az új eljárásoknak a bevezetését azonban egyelőre e szerves elektrolitok magas ára akadályozza.

Energetikai és környezetvédelmi szempontból tekintve talán a cink metallurgiája szorul legkevésbé technológiaváltásra a cinkércek feldolgozását illetően, mivel a világ cink termelésének több, mint 80 %-a jelenleg is hidrometallurgiai úton történik. A cinkben szegényebb ércek feldolgozására a Técnicas Reunidas által kifejlesztett Modified ZINCEX[6], valamint a Teckcominco által szabadalmaztatott HydroZinc[7] eljárások oldószeres extrakciós alkalmazásával oldják meg a gazdaságos

cinkkinyerést. A Modified ZINCEX eljárásra Lisszabonban, Bilbaóban, valamint két évvel ezelőtt Kumbában épült kohászati üzem. A közeljövőben a ZINCEX eljárás további alkalmazására lehet számítani Iránban, valamint Luxemburgban, mivel koncentrátumaik feldolgozása már kísérleti üzemi szinten folyamatban van a TR Kutatóintézetében.

A cink, valamint egyéb fémek oldhatatlan anódos elektrolitikus kiejtését illetően a hosszú távú jövőben, kifejlesztésre és bevezetésre kerülhet egy olyan speciális elektrolizáló cella, amelyben az ún. PEM (Proton Exchange Membrane) típusú üzemanyag cellák anódjaihoz hasonló kialakítású anódok helyettesíthetik az elektrolizáló cella oldhatatlan ólom anódjait, alacsonyabb elektromos energiafelhasználást biztosítva[8,9]. Ezekben a cellákban az anódon - az oxigén-fejlődés helyett - heterogén katalitikus folyamatokon keresztül, a hidrogén oxidációja játszódik le, s ezzel jelentősen csökken a cellafeszültség is. Amint olcsó és nagy mennyiségű hidrogén fog rendelkezésünkre állni, - például a General Atomic által jelenleg fejlesztés alatt álló ún. „sulfur-iodine" eljárásból[10-14], mely a növekvő számban megjelenő nukleáris reaktorok által termelt hőt használja fel hidrogéntermelésre igen kedvező hatásfok mellett -, ez a fentebbi cella-kialakítás forradalmasíthatja a cink, a réz, a nikkel, a vas és a kadmium oldhatatlan anódos elektrolitikus leválasztásán alapuló jelenlegi eljárásokat.

A cinktartalmú melléktermékek legkisebb energiafelhasználás és melléktermék képződés mellett történő újrahasznosítása továbbra is napjaink energetikai és környezetvédelmi problémáját képezik. Gondoljunk csak az elektromos ívkemence szállóporának[15-21], a galvániszapoknak[22-29], a jarozitos csapadékoknak[30-35], vagy a tűzihorganyzói pácleveknek[9,36,37] a kezelési igényére, illetve a cink, a vas és az egyéb hasznosítható fémtartalmuknak a visszanyerésére. Számos eljárást kidolgoztak ezeknek a melléktermékeknek az újrahasznosítására, azonban alkalmazásuk sok esetben rendkívül költséges.

A tűzihorganyzás során képződő keményhorgany cinktartalmának visszanyerésére is igen sok eljárás lett kidolgozva (Részletesebben lásd az Irodalmi áttekintés c. fejezetben), melyek nagyhőmérsékletű módszerek alkalmazását igénylik magas energiaköltségek mellett, sok esetben pedig a környezetre ártalmas szén-dioxid

kibocsátással is járnak. Mindezekre figyelemmel, a tudományos kutató munkám során alapvető célkitűzésem az volt, hogy a korábban kidolgozott és szokásosan alkalmazott kezelési eljárások hátrányait minél teljesebb mértékben kiküszöbölve, tudományos megalapozását adjam egy olyan új környezetbarát hidrometallurgiai eljárásnak, mely eljárás napjaink energetikai és környezetvédelmi követelményeit is célirányosan kielégíti.

A doktori (PhD) értekezésem két fő fejezetből áll. Az első fejezet egy irodalmi áttekintés, amely részletesen tárgyalja a keményhorgany morfológiáját, kémiai összetételét, képződési kinetikáját, valamint ismerteti az újrahasznosítására eddig kidolgozott eljárásokat. A második fő fejezet az elvégzett laboratóriumi kísérleteket tartalmazza, amelyben tudományos megalapozását adom egy új hidrometallurgiai eljárásnak, melynek alapja az a felismerés, hogy cink-szulfát oldatban egyenáram hatására a keményhorgany melléktermékből (ún. alsó salakból) öntött anód fémes cinktartalma oldatba vihető, majd a katódon redukálható. Az elektrolitos raffinálás során nem csak a cinknél elektronegatívabb alumínium, hanem az annál pozitívabb szennyező elemek (Fe, Pb) is oldódnak, csökkentve ezzel az egyterű cellában leválasztható katódcink minőségét. A visszanyert cink kívánt tisztaságának elérése céljából anioncserélő membránt (IONAC SYBRON) helyeztem az anód és a katód közé, lehetőséget teremtve ezzel egy indirekt úton történő oldattisztítási folyamat beiktatására. Ennek során az elektrolitot szennyező vasat és alumíniumot hidrolízis útján ejtettem ki a cink-szulfátos anolitból, míg a cinknél pozitívabb elektródpotenciállal rendelkező szennyezőket cinkporos cementálással. Az oldattisztítást követően a tiszta cink-szulfátos elektrolitot az elektrolizáló cella katódterébe vezettem vissza, lehetővé téve ezzel a cinkionok folyamatos redukcióját a katódon. Mivel az anód fémes cinktartalmának elektrokémiai oldása, illetve katódos leválasztása közben vegyületbontás nem történik, ezért az eljárás fajlagos energiafelhasználása jóval kisebb, mint az oldhatatlan anódos elektrolitikus cinkleválasztásé. Az eljárást addig fejlesztettem, amíg a katódcink minősége el nem érte a piaci szükségleteket kielégítő SHG (Special High Grade) minőséget.

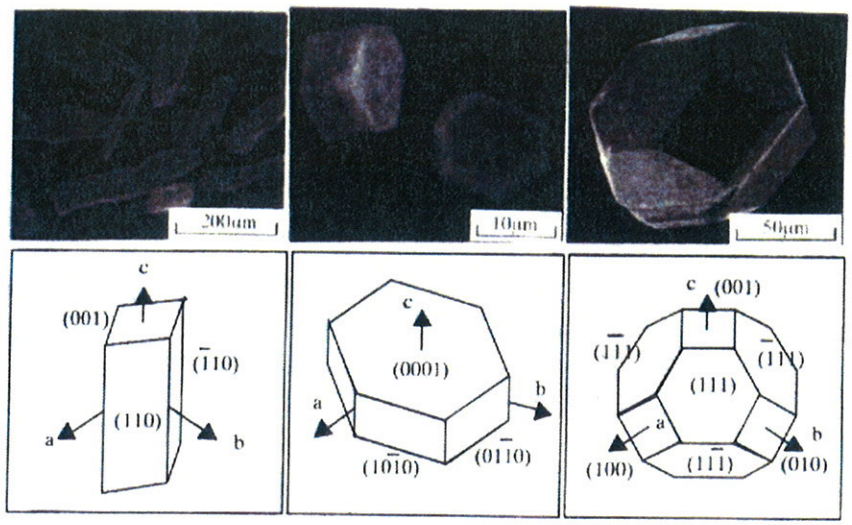
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. A keményhorgany képződése, morfológiája és kémiai összetétele

A tűzihorganyzás során „alsó salak" (vagy ún. keményhorgany) képződik, amely a horganyzó kád alján gyűlik össze, ahonnan időszakonként el kell távolítani a zavartalan üzemvitel és a megfelelő minőségű bevonatképzés érdekében. A keményhorgany cinktartalma legkevesebb 92 tömeg-%, tehát értékes (másodnyers)anyag, azonban egyes szennyezői miatt veszélyes melléktermékeknek minősül. Legfontosabb szennyezői a vas, az alumínium és az ólom, azonban csekély mennyiségben tartalmaz rezet, kadmiumot, nikkelt, mangánt és kobaltot, mely utóbbi elemek - a vasat is ide sorolva - diffúziós folyamatokon keresztül az acél szubsztrátból kerülnek bele. Az oldódás során a cinkfürdő telítetté válik vasban, amely különböző vas-cink, valamint vas-alumínium intermetallikus vegyületfázisok (ξ-$FeZn_{13}$, δ_1-$FeZn_7$, Γ_1-Fe_5Zn_{21}, η-Fe_2Al_5) kiválásához vezet a kétalkotós vas-cink, valamint a háromalkotós cink-alumínium-vas egyensúlyi fázisdiagramokban is feltüntetett vegyület-termékeknek megfelelően[38-42].

Az alumíniummal történő ötvözés hármas célt szolgál; elsősorban erősen negatív standard elektródpotenciálja révén korrózióállóbb bevonatot eredményez, másodsorban dekoratívabb megjelenésű bevonatot biztosít, harmadsorban pedig csökkenti a tűzihorganyzás során képződő keményhorgany mennyiségét, mivel termodinamikailag stabilisabb ötvözetfázist tud képezni a vassal, mint a cink. A fürdőösszetétel alumínium tartalmának szabályozása céljából különböző elektrokémiai elven működő szenzorokat is kifejlesztettek[43-48], s ezek alkalmazása révén a képződő keményhorgany mennyisége csökkenthető.

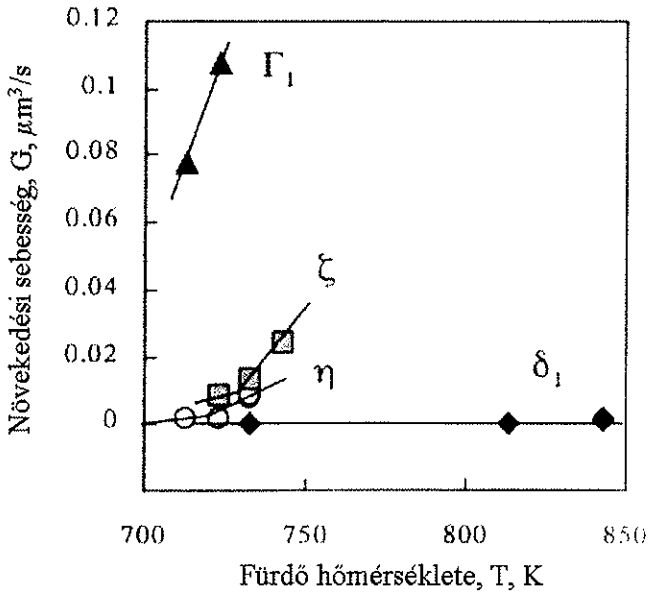
Mivel a tűzihorganyzás során keletkező ξ-$FeZn_{13}$, δ_1-$FeZn_7$, és Γ_1-Fe_5Zn_{21} intermetallikus vegyület fázisok sűrűsége nagyobb, mint az olvadt cinkké, ezért a ξ, δ_1 és Γ_1 fázisok a kád aljára ülepednek, míg a η-Fe_2Al_5 a cinkfürdő felszínén fog felhalmozódni és alsó, ill. felső salaknak nevezett melléktermékeket képezni[38]. A ξ, δ_1 és Γ_1 fázisok alakja elnyújtott téglatest, lapos hatszög alapú hasáb és a gömbölyded poliéder, melyek - felsorolás szerinti - szemléltetése az 1. ábrán látható[38].



ζ-$FeZn_{13}$ (monoklin) | δ_1-$FeZn_7$ (hexagonális) | Γ_1-Fe_5Zn_{21} (köbös [fkk])

1. ábra: A Fe-Zn intermetallikus vegyületfázisok (Γ_1, ζ, η) térbeli geometriája

Teruaki és társai[38] kimutatták, hogy mindegyik szemcsének van egy-egy úgynevezett habitussíkja, mely sík mentén növekszik, a többi sík változatlan marad. A Wullf elmélet szerint mindegyik test arra törekszik, hogy a szilárd/folyadék határfelületen a test felszíne a lehető legkisebb energiaszintre kerüljön[38]. Mindegyik szemcse átlagos térbeli rádiusza az idővel egyenes arányban nő, ugyanakkor a szemcséknek egyedi - méret szerinti - eloszlásuk lesz. Emellett mindegyik szemcse növekedési folyamatára érvényes kell legyen az ún. Ostwald-féle szabály is[38]. A 2. ábra alapján megállapítható, hogy adott hőmérsékleten e szóban forgó fázisok növekedési sebessége sorrendben a következő: Γ_1-Fe_5Zn_{21}, ζ-$FeZn_{13}$, η-Fe_2Al_5 és δ_1-$FeZn_7$.



2. ábra: Az intermetallikus vegyületfázisok (Γ_1, ζ, η, δ_1) növekedési sebességének változása a fürdő hőmérsékletének függvényében[38]

Ezeknek a szilárd vegyületfázisoknak (szemcséknek) a növekedése és felszaporodása a tűzihorganyzással gyártott (bevont) termékek minőségének romlásához vezethet, ezért szakaszosan eltávolítják a cinkolvadék aljáról a keményhorganyt, míg a fürdő tetejéről az ott összegyűlt felső salakot, felzéket. Ezeknek az intermetallikus vegyületfázisoknak az eltávolítása jelentős mennyiségű tiszta cinkolvadék veszteséggel is jár, ami tovább növeli az említett melléktermékek cinktartalmát. A keményhorgany és a felső salak jellemző (átlagos) összetételét az 1. táblázatban szemléltetem[49-51].

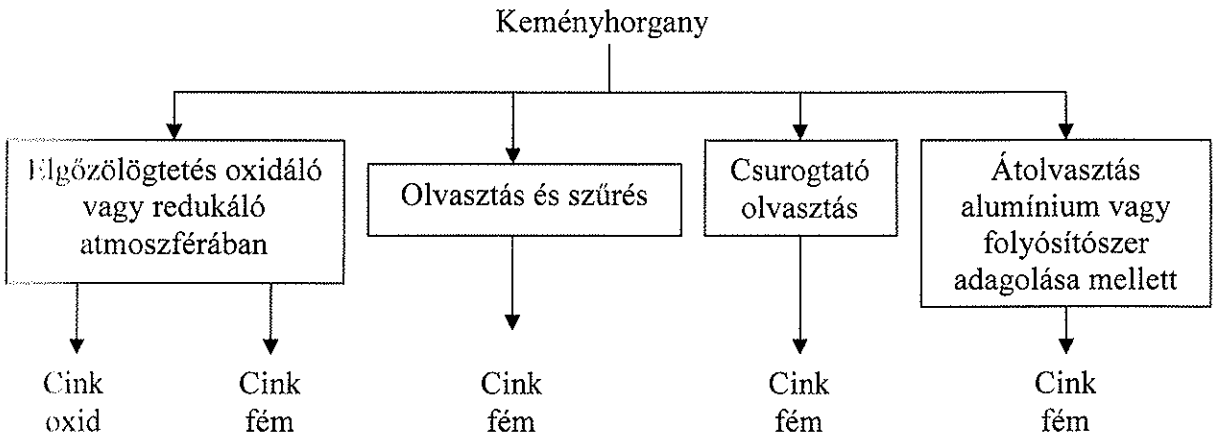
Megnevezés	Min. Zn [%]	Al [%]	Fe [%]	Pb [%]
Felső salak	90	1	1,5	-
Keményhorgany	92	0,1	3,5	1

1. táblázat: A keményhorgany és felső salak átlagos kémiai összetétele

2.2. A keményhorgany cinktartalmának visszanyerésére kidolgozott eljárások

A világ cinktermelése évente körülbelül 9,5 millió tonna, melyből 7,4 millió tonna a cinkércek feldolgozásából, 2,1 millió tonna pedig a cinktartalmú melléktermékek újrahasznosításából származik[52]. A termelt cinkből 3,3 millió tonnát a horganyzók használnak fel felületvédelmi kezelés céljából, mely technológia során évente 0,8 millió tonna cinktartalmú salak képződik[53,54], ami éves szinten hazánkban 700-800 tonna, Európában 50-60 ezer tonna.

A keményhorgany újrahasznosítása szokásosan és többnyire pirometallurgiai módszerekkel történik (3. ábra).



3. ábra: A keményhorgany cinktartalmának visszanyerésére kidolgozott főbb eljárások

2.2.1. Elgőzölögtetés oxidáló vagy redukáló atmoszférában

A keményhorgany újrahasznosításának egyik módja egy kombinált piro-hidrometallurgiai eljárás, ahol tokos kemencében a melléktermék cinktartalmát szennyezett cink-oxiddá alakítják, melyből hidrometallurgiai úton (feltárás, oldattisztítás, oldhatatlan anódos elektrolízis) nyerik vissza az értékes cinket[55,56,57]. Példának említeném a Kuusakoski üzemet, amely Finnországban Heionolában található (személyesen is meglátogattam), ahol a keményhorganyt pirometallurgiai úton kezelik, majd az eljárás során kinyert cink-oxidot Kokkolába adják el, ahol hidrometallurgiai úton cink-szulfátos elektrolitból nagytisztaságú cinket állítanak elő.

A keményhorgany értékes cinktartalmát nagyhőmérsékleten redukáló atmoszférában is vissza lehet nyerni. Általában keverik egyéb cinktartalmú melléktermékekkel, mint például a tűzihorganyzás során képződő felső salakkal és egyéb olvasztási maradványokkal, majd 1100-1200 °C-os munkahőmérsékleten, redukáló atmoszférában kigőzölögtetik belőle a nyers cinket, melyből desztillációval nagyobb tisztaságú (és értékesebb) cink nyerhető[55,56]. Az így visszanyert cink tisztasága körülbelül 99,8-99.99 %, azonban ez nagymértékben függ a desztilláló oszlopok számától.

2.2.2. Átolvasztás és szűrés

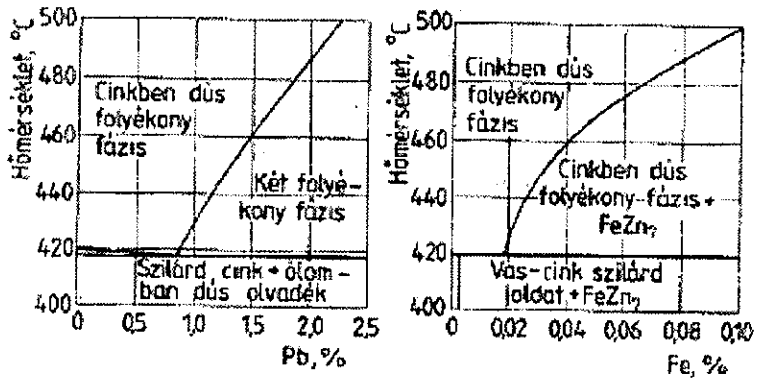
A fémes cink és az intermetallikus vegyületfázisok elválasztása speciális kerámiaszűrők alkalmazásával is megoldható, visszajáratva a fémes cinkes fázis jelentős részét a tűzihorganyzó kádba[58]. Ezen eljárás szerint a salakot 600 °C-ra hevítik, majd 37 perces kezelési idő után elválasztják a különböző fázisokat olvadékszűréssel, így 0,78 % vastartalmú cinket lehet visszanyerni 75 %-os cink kihozatal mellett[59].

Az eljárás előnye, hogy a keményhorgany fémes cinktartalmának egy része visszajáratható a tűzihorganyzáshoz, hátránya azonban a viszonylag alacsony cink kihozatal, valamint a szűrőn fennakadt intermetallikus vegyületfázisok további kezelési költsége vagy deponálása. További kérdést vet fel a kerámiaszűrő kényes tisztítása.

2.2.3. Csurogtató olvasztás

A cink, vas és ólom elválasztásának talán leghagyományosabb módszere a Fjalar Holmberg és Berndt Grönblom finn feltalálók által 1953-ban szabadalmaztatott csurogtató olvasztás[60]. A vastartalmú cinkes melléktermékет 700 °C-ra hevített ólomfürdőbe adagolják, ahol az ólom-cink-vas egyensúlyi fázisdiagramnak megfelelően a cink egészen addig oldódik, amíg telítetté nem válik cinkben az olvadt ólom. A nyers cinket az olvadásponthoz közeli hőmérsékletre hűtve, elméletileg az eutektikus összetételnek megfelelő, 0,8 % ólom- és 0,02 % vastartalomig csökkenthető

a cinkben a szennyezők aránya[61]. A Zn-Pb és Zn-Fe egyensúlyi fázisdiagramok vonatkozó részleteit a 4. ábrán láthatjuk.



4. ábra: Zn-Pb és Zn-Fe egyensúlyi fázisdiagramok részlete[61]

A gyakorlatban csak 1,2 % ólom- és 0,03 % vastartalom érhető el. A csurogtatást keskeny, mély medencéjű, alacsony boltozatú lángkemencében végzik. A cink oxidációjának megakadályozására a fürdőt kloridos salaktakaróval borítják. A medencében három termék különül el egymástól. A medence alján helyezkedik el az ólomban dús, 5-6 % cinktartalmú olvadék, a fenékólom. A 86-95 % cinket zömében intermetallikus δ_1-$FeZn_7$ vegyületfázis alakjában tartalmazó, és a 4-8 % ólomtartalomtól szivacsos állagú keménycink a falakon kristályosodik. A fenékólom felett helyezkedik el a raffinált cinkolvadék.

2.2.4. Átolvasztás alumínium vagy folyósítószer adagolása mellett

A keményhorgany vas-cink intermetallikus vegyületfázisainak mennyisége csökkenthető alumínium adagolásával 700 °C-on történő kezeléssel, mivel az alumíniumnak nagyobb a vegyületképzési hajlama a vashoz, mint a cinknek, ami az Fe_xAl_y összetételű vegyületfázisok kiválásához vezet[62,63]. Mivel a vas-alumínium szilárd vegyületfázis sűrűsége kisebb, mint az olvadt (és túlhevített) cinké, ezért az a fürdő tetejére úszik, melyet egy erre alkalmas eszköz segítségével távolítanak el. Az eljárás során 60 %-os cinkkihozatalt lehet elérni. Az eljárás hátránya a magas

alumínium felhasználás, valamint a vas-alumínium tartalmú salak tovább-kezelésének vagy deponálásának költsége.

A tűzihorganyzók körében leggyakrabban alkalmazott cink visszanyerési eljárás az átolvasztás, folyósítószer (flux) adagolása mellett. A megömlesztett salakhoz cink- és nátrium-kloridot adnak, azzal a céllal, hogy könnyebben elkülöníthessék a vas- és alumínium tartalmú salakszemcséket a cinkolvadéktól[64-65]. A kezelés során biztosítani kell a reakció során képződő klórgáz elvezetését és utókezelését. E módszer további hátránya a cink-vas-alumínium-flux tartalmú maradvány további kezelési költsége.

3. CÉLKITŰZÉSEK

Az előző 2.2.-es fejezetben ismertetett eljárások hátrányai a következők:

1. A nagyhőmérsékletű kezelési módszereknek eleve magas az energiafelhasználási költsége, s általában kifejezetten kedvezőtlen a környezetvédelmi hatásuk, mint amilyen például az üvegházhatást fokozó káros szén-, kén- és nitrogén-oxidok képződése és kibocsátása. A kőolaj és földgáz készletek csökkenése miatt az energiaárak növekednek, az egyre szigorodó környezetvédelmi előírásoknak megfelelés pedig többletberuházást igényel, különösen a hosszabb távú jövőt tekintve.

2. Kedvezőtlen járulékos eleme ezeknek az eljárásoknak a képződő melléktermékek továbbkezelésének vagy deponálásuknak a költsége. A cink elgőzölögtetése során például üstmaradvány képződik, mely vasat, alumíniumot, ólmot és cinket tartalmaz. A keményhorgany átolvasztó kezelése esetén viszont az olvadékot szűrni kell és a szűrőn visszamaradó intermetallikus vegyületfázisok szemcséi, és a hozzájuk tapadt fémes cink egyaránt tartalmaz még vasat, alumíniumot és ólmot is. Így ennek a maradványnak a deponálási költsége szintén magas, további feldolgozása pedig rendkívül drága. A csurogtató olvasztás során szintén egy vas, ólom, cink és alumínium tartalmú melléktermék keletkezik. Az átolvasztáshoz adagolni szükséges folyósítószerből pedig egy klór, nátrium, vas, cink, alumínium és ólomtartalmú felzék képződik, melynek újrahasznosítása vagy deponálása szintén többletköltséggel jár.

3. Hátrányos az is, hogy a pirometallurgiai úton visszanyert cinknek még eléggé magas a kezelés után visszamaradt szennyezőanyag tartalma. Az egyre korszerűbb és egyre kifinomultabb horganyzási technológiáknál rendkívül fontossá válik a fürdőösszetétel megfelelő szabályozása, ami egyik legfontosabb előfeltétele a horganyzott termékek megfelelő minőségben történő gyártásának. Ezért a modern technológiák csak nagytisztaságú (ún. SHG minőségű) cinket használnak, s a keményhorganyból ilyen minőségben nem lehet visszanyerni egyszerű átolvasztással vagy csurogtató olvasztással a cinket; a többlépéses desztillációval történő cinkraffinálás pedig költséges.

Mindezekre figyelemmel, a tudományos kutató munkám során alapvető célkitűzésem az volt, hogy a korábban kidolgozott és szokásosan alkalmazott kezelési eljárások hátrányait minél teljesebb mértékben kiküszöbölve, tudományos megalapozását adjam egy olyan új környezetbarát hidrometallurgiai eljárásnak, amellyel alacsony energiafelhasználás és a lehető legkisebb környezetterhelés mellett nyerhető vissza a keményhorgany értékes cinktartalma. További szigorú követelményként tűztem ki célul a magas cink kihozatalt (95-98 %), valamint a visszanyert cink alacsony szennyező tartalmának (lehetőleg SHG minőség) elérését, amely a felhasználói oldalról a piaci és a modern technológiai követelményeket teljesíti. Ezen felül, további célkitűzésem volt, hogy olyan tudományos összefüggéseket állapítsak meg, amelyek segítik az eljárás egyes műveleti lépeseit befolyásoló üzemviteli paraméterek optimalizációját egy esetleges kísérleti üzemi kipróbálás számára.

4. LABORATÓRIUMI KÍSÉRLETEK ÉS A KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK

4.1. Alapvizsgálatok

4.1.1. A keményhorgany minta kémiai összetétele

A laboratóriumi kísérleteim során használt reprezentatív keménycink salak mintát a Dunaferr Rt. szélesszalag tűzihorganyzó üzeméből (METAB) kaptam, ahol az úgynevezett Sendzimir eljárást alkalmazzák felületkezelés céljából. A salak minta kémiai összetételét a Dunaferr Rt. Analitikai laboratóriumában határozták meg ICP AES (ARL-3520) analitikai elemző berendezéssel. A minta kémiai összetételét a 2. táblázat mutatja.

Elem	Zn	Al	Fe	Pb	Cd	Co	Ni	Cu	Mn
Tömeg %	94,69	1,28	3,92	0,015	<0,003	<0,001	0,01	0,038	0,041

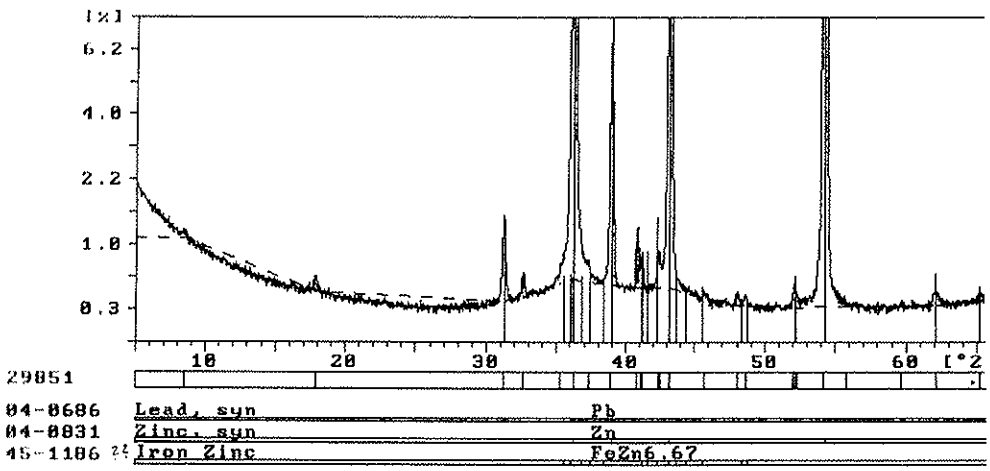
2. táblázat: A laboratóriumi kísérletek során felhasznált keményhorgany minta kémiai összetétele

4.1.2. A keményhorgany minta röntgendiffrakciós vizsgálatának eredménye

A keményhorgany minta kémiai összetételének ismeretén túlmenően fontosnak tartottam az ásványos összetételének meghatározását is, annak ellenére, hogy az irodalmi kutatásaim során részletes ismeretet szereztem erről. A keményhorganyt alkotó fázisok meghatározására a röntgendiffrakciós elemzést választottam, melyet a Qualitest Lab. Kft.-én keresztül a Veszprémi Egyetem Föld- és Környezettudományi Tanszékén végeztek el, Philips gyártmányú (PW 1730) röntgendiffraktométer segítségével. A kapott diffraktogram (5. ábra) PC-APD 3.6 és PC-IDENTIFY 1.0 programok segítségével lett kiértékelve.

Az analízis során sikerült azonosítani az irodalom szerint említett δ_1-$FeZn_7$ ($FeZn_{6,67}$) intermetallikus vegyületet, a fémes cink és csekély mennyiségű ólom mellett. Az irodalomban említett $FeZn_7$ és a mérés során megállapított $FeZn_{6,67}$

intermetallikus fázis szemcsék összetételének kis mértékű eltérését a következők indokolják: a fémek kristályosodásuk során igen gyakran képeznek elegykristályokat, így az intermetallikus fázisok összetétele legtöbbször eltér a pontos sztöchiometriai összetételtől, valamint a rendszerben kis mennyiségben jelenlévő ötvöző vagy szennyező elemek gyakran helyettesítik a fázisokban szereplő más fémeket a kristályrácsban[66]. A mérés során a nem azonosított néhány karcsú és hegyes reflexió esetleg valamilyen más fém-elegykristálytól eredhet, mint például a ξ-$FeZn_{13}$, azonban e fázis sajnos nem szerepelt a mérőeszköz adatbázisában. Megjegyezném, hogy az azonosított kristályos fázisok mennyiségi meghatározására sajnos nem volt lehetőség, mivel standardok nem álltak rendelkezésre az analízis során.



5. ábra: A keményhorgany minta röntgen diffraktogramja

4.1.3. Pásztázó elektron mikroszkópos felvételek a keményhorgany minta csiszolatlan és csiszolt felületéről

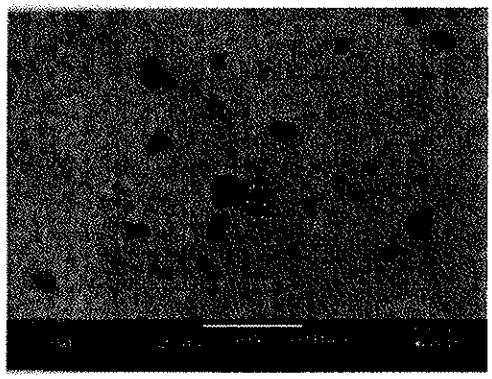
A kémiai összetétel, valamint a röntgendiffrakciós elemzésen túlmenően pásztázó elektron mikroszkópos (SEM: Scanning Electron Microscope) felvételeket készítettem a horgany salak csiszolatlan és csiszolt felületéről, AMRAY 1830I típusú berendezés segítségével.

6. ábra: A keményhorgany minta csiszolatlan felületének SEM felvételei (N=500)

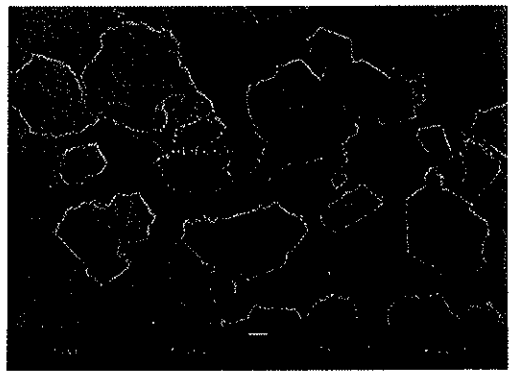
A 6. ábra alapján megállapítható, hogy a keményhorgany salak vas-cink intermetallikus vegyület fázisait megszilárdult cink olvadék veszi körül. A mikroszkópos felvételek alapján arra a következtetésre juthatunk, hogy a tűzihorganyzó kádból történő salakeltávolítás - melyre egy lyukakkal ellátott különleges eszközt használnak - jelentős mennyiségű cinkolvadék vesztességgel jár.

A minta csiszolt felületének pásztázó elektron mikroszkópos felvételei által részletesebb képet kaphatunk a különböző szemcsék és a megszilárdult olvadék fázis határfelületéről (7. ábra). A felvételeken jól látható, hogy egyes vegyület szemcsék vason és cinken kívül alumíniumot is tartalmaznak. Ezek a szemcsék feltételezhetően egymáshoz tapadt vas-alumínium és vas-cink intermetallikus vegyületfázisok, melyek egymással határos felületei nem láthatóak a csiszolás (minta előkészítés) miatt. A keményhorgany alumínium tartalma azzal magyarázható, hogy az alsó salak eltávolítása során, a folyamatosan képződő, cink olvadéknál kisebb sűrűségű vas-alumínium tartalmú vegyületek, kristályok is fennakadnak a lyukacsos szűrőn.

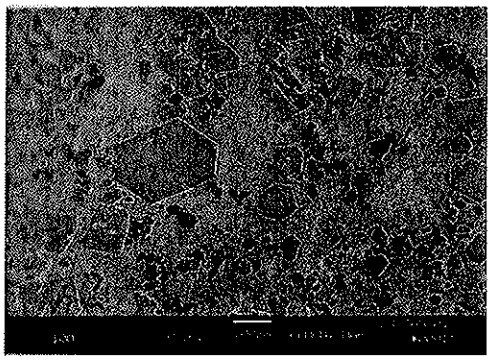
Összefoglalva, a pásztázó elektron mikroszkópos és röntgendiffrakciós vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a tűzihorganyzás során eltávolított keményhorgany (alsó salak), jellemzően vas-cink és vas-alumínium intermetallikus vegyületfázisokat, valamint megszilárdult cink olvadékot tartalmaz.



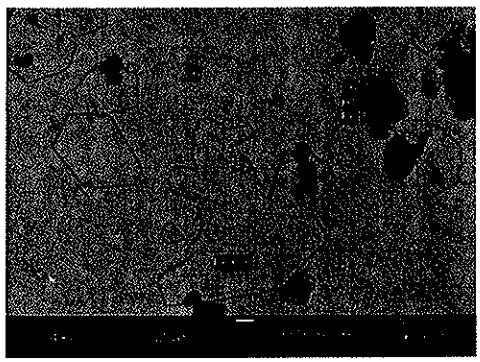
7/a



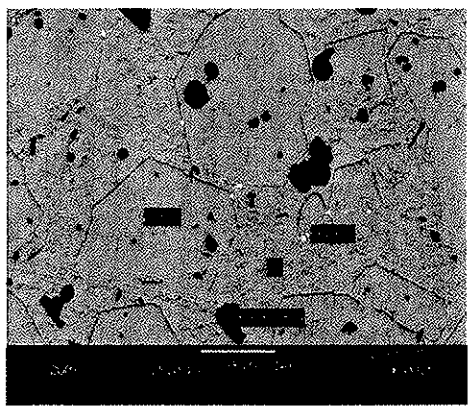
7/b



7/c



7/d



7/e

7. ábra: A keményhorgany minta csiszolt felületének SEM felvételei

(a: N=250, b: N=500, c: N=100, d: N=498, e: N=200)

(b, c, d, e: nitállal maratva)

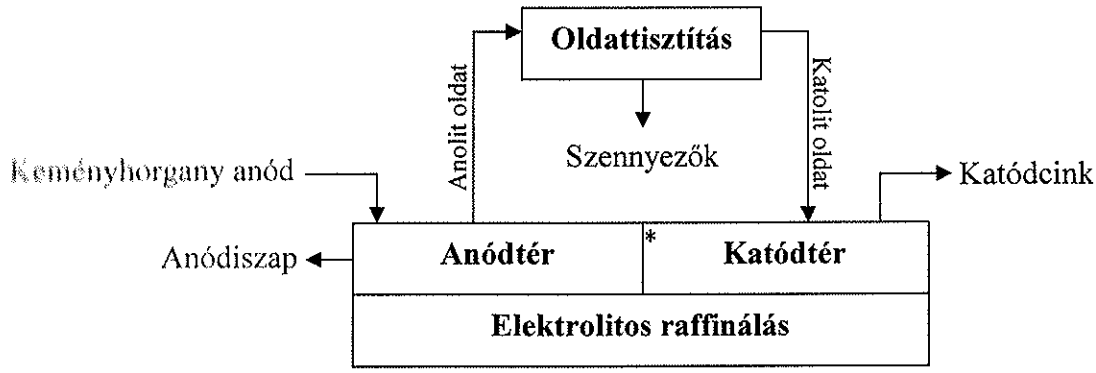
4.2. Egy új eljárás kifejlesztésére irányuló hipotézisek

Az előző 4.1-es fejezetben megállapítottak alapján feltételezhető volt, hogy ha a keményhorgany salakból anódot öntünk, akkor a cink egyik jól vezető sóját tartalmazó elektrolitba helyezve egyenáram hatására a fémes cink fázis oldódhat (galvanikus oldás), miközben a pozitívabb standard elektródpotenciállal rendelkező vegyületfázisok anódiszapként a kád alján akkumulálódhatnak, mely nagyságrendileg nagyobb fázis szeparációt jelenthet, mint az iparilag alkalmazott kerámiaszűrők alkalmazásával történő szűrés. Az elektrolízis során az elektrolit cink-koncentrációja csak csekély mértékben változhat, mert az áthaladó töltésmennyiség közel ugyanannyi cinket vihet oldatba az anódból, mint amennyit leválaszt a katódon. Mivel az anód fémes cink tartalmának elektrokémiai oldása ill. katódos leválasztása közben vízbontás nem történik, ezért kis cellafeszültség mellett elektrolizálva, a cink-visszanyerési (szeparációs) eljárás fajlagos energiafelhasználási költsége alacsony lehet.

Ha az elektrolitos raffinálás során az elektrolit szennyező-ion tartalma meghaladja a nagytisztaságú (SHG) cink leválasztásához szükséges mennyiséget (3. táblázat)[67], akkor anioncserélő membrán (anód-katód közé helyezve) alkalmazása által a kation transzport befolyásolható. Ennek megfelelően, indirekt úton (8. ábra) a szennyező elemek precipitációs folyamatok révén történő eltávolítását követően nagytisztaságú cink választható le a katódon a tisztított katolit oldatból.

Elemek	Cu	Ni	Co	Cd	Ge	Sb	As	Fe	Mn	Cl
Megengedett mennyiség [mg/dm^3]	10	0,5	1	12	0,05	0,3-1	0,1	30	330	50

3. táblázat: A cinkelektrolízishez vihető oldat szennyező elem tartalmának megengedett mennyisége



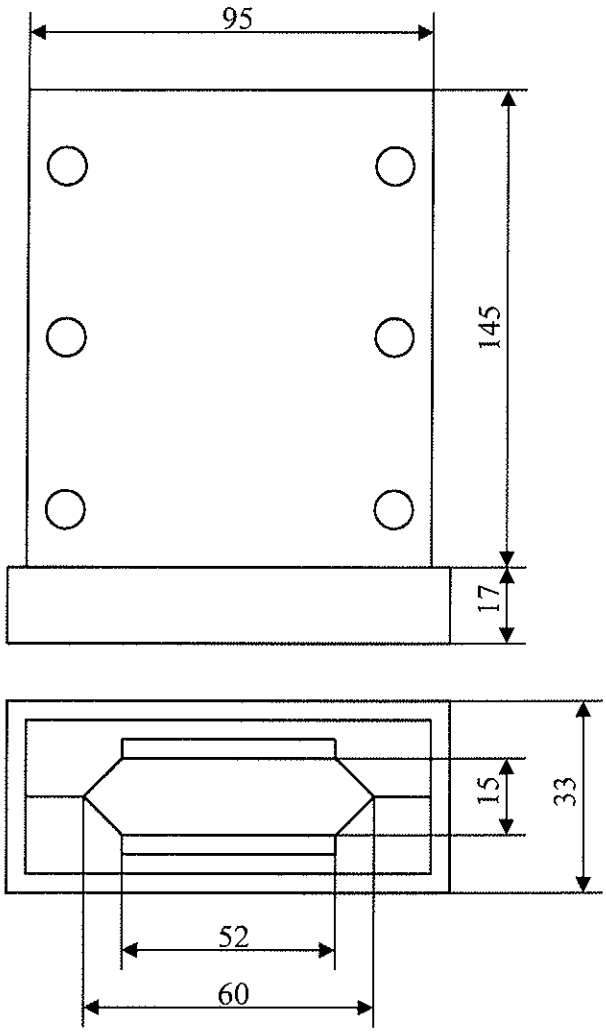
8. ábra: Egyszerűsített folyamatábra
a keményhorgany fémes cinktartalmának visszanyerésére
(* anioncserélő membrán)

4.3. Anódkészítés

A salak minta megömlesztésére egy szabályozható, 380 V-on üzemelő, szilitrudas kemencét használtam, melynek hőmérséklet-szabályozása a kemencetérben lévő PtRh-Pt termoelem segítségével történt. A grafittégelyben megömlesztett salak hőmérsékletét egy kalibrált NiCr-Ni termoelemmel is ellenőriztem, melyet az olvadékfürdőbe merítettem. A keményhorgany megömlesztése után az olvadékot egy rézkokillába öntöttem, melynek műszaki rajza a 9. ábrán látható.

A grafittégelybe helyezett keményhorgany salakot 460-470 °C-ra hevítettem fel, melyet a korábbi előkísérletek alapján találtam megfelelőnek, majd anódot öntöttem belőle. Alacsonyabb olvasztási hőmérsékleten a megömlesztett salaknak kisebb volt a viszkozitása, s emiatt az így öntött anódok felülete egyenetlenebb lett. Magasabb hőmérséklet alkalmazása viszont többlet-energia befektetést igényelt (fűtés) volna.

Mivel az alkalmasnak talált olvasztási hőmérséklet lényegében megfelel a tűzihorganyzásnál szokásos fürdő-hőmérsékletnek, ezért egy esetleges ipari alkalmazás esetén, költségcsökkentést érhetünk el, ha a keményhorgany salakból a horganyzókádhoz közel (in-situ) öntünk anódokat.

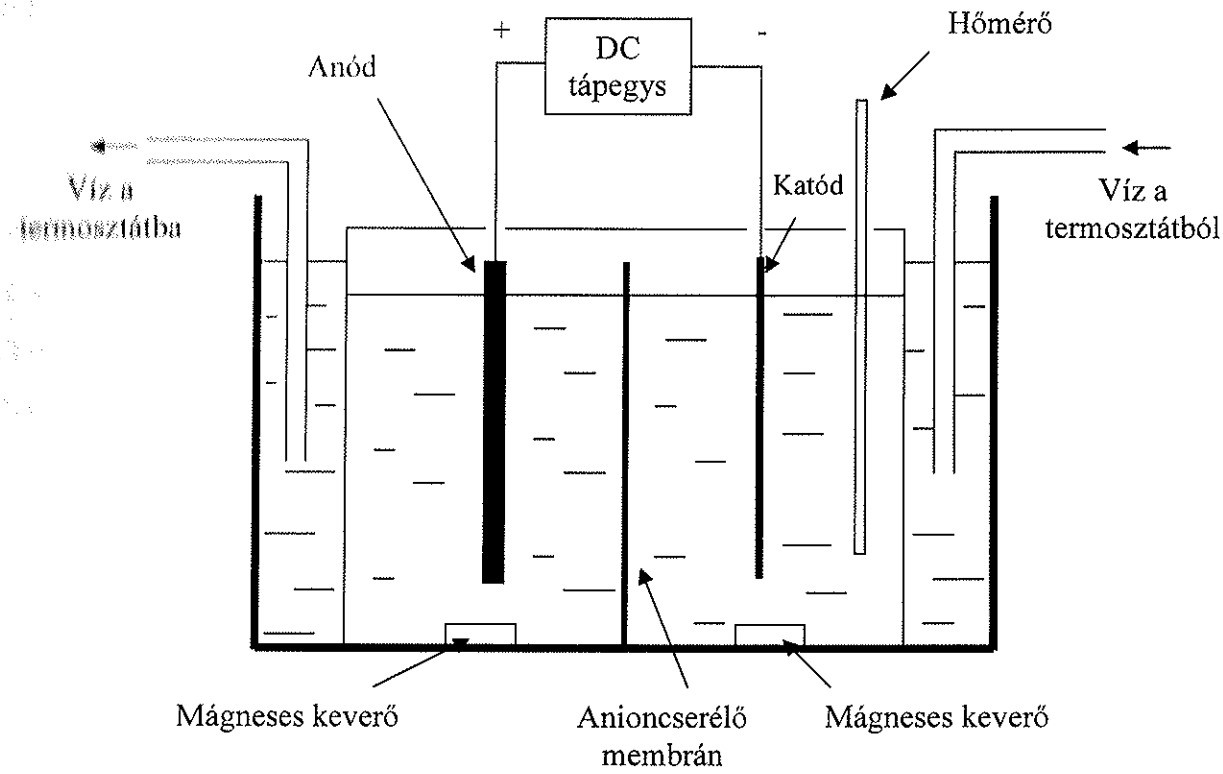


9. ábra: A keményhorgany anódok öntésére használt rézkokilla műszaki rajza

4.4. Elektrolitos raffinálás

4.4.1. A kétterű, anioncserélő membránnal elválasztott kísérleti cella

Az 4.3. fejezetben ismertetetett anódöntési folyamat során készített keményhorgany anód fémes cinktartamának elektrolitikus oldását célzó folyamat-vizsgálat számára, egy speciálisan kialakított kétterű, s anioncserélő membránnal (IONAC SYBRON) elválasztott cellát terveztem és építettem meg (10. ábra). A kísérleti cella főbb paraméterei a 4. táblázatban láthatók.



10. ábra: A keményhorgany salakból öntött anód elektrolitos raffinálására kifejlesztett cella sematikus vázlata

Magasság, mm	130
Szélesség, mm	130
Vastagság, mm	110
Katolit oldat térfogata, cm^3	500
Katolit oldat térfogata, cm^3	500
Aktív katódfelület, cm^2	16
Katód anyaga	hengerelt alumínium lemez
Aktív anódfelület, cm^2	16
Anioncserélő membrán típusa	Ionac Sybron MA 3475
Katódos és anódos áramsűrűség, A/m^2	150
Elektródtávolság, cm	3
Temperált elektrolit hőmérséklete, °C	30
Mágneses keverők sebessége, 1/min	300

4. táblázat: A kísérleti cella főbb paraméterei

4.4.2. Elektrokémiai összefüggések

Az elektrolitos raffinálás fejlesztésének célja a minél kisebb fajlagos energiafogyasztást és intenzív eszközkihasználást biztosító nagy termelékenységű technológia kialakítása, amely a megfelelő minőségű katódtermék előállítását is lehetővé teszi. Az adott termelőrendszerben az időegység alatt leválasztott fém tömege, vagyis a termelékenység, az alkalmazható áramsűrűséggel van összefüggésben[68]:

$$m = \frac{HI}{a} = \frac{HjA}{a} \quad , \text{g s}^{-1} \tag{1}$$

Ahol:

m : az adott termelőrendszerben az időegység alatt leválasztott fém tömege, g s^{-1},

H : bruttó áramhatásfok, %/100,

a : egységnyi tömegű fémion töltése, As g^{-1},

I : áramerősség a vizsgált termelőegységben, A,

j : az áramsűrűség abszolút értéke, A m^{-2},

A : a termelőegységben lévő összes katódfelület, m^2.

A fajlagos elektromos energia felhasználást pedig az:

$$N = \frac{EI}{m} = \frac{EI}{\frac{HI}{a}} = a\frac{E}{H} \quad , \text{J g}^{-1} \tag{2}$$

összefüggéssel lehet kifejezni, ahol:

E : a vizsgált termelőegységben mérhető elektromos feszültség, V

Ezáltal a nagyobb áramsűrűség alkalmazása a feszültségigény révén közvetlenül, illetve a katódminőség szempontjából tekintve közvetve, az eljárás fajlagos

energiafelhasználását meghatározza. A feszültségmérleget közvetlenül az egyes cellákra lehet értelmezni. A cellák feszültségtagjainak átlagolásával, pedig megkaphatjuk az egész kád feszültségmérlegét. Az üzemi kádfeszültség a következő fő összetevőkből áll:

$$E = (\varepsilon_a - \varepsilon_k) + e_{el} + e_m + e_{kont} \quad , \text{V} \tag{3}$$

ahol:

ε_a : az anód elektródpotenciálja, V,

ε_k : a katód elektródpotenciálja, V,

e_{el} : az elektroliton eső feszültség, V,

e_m : a membránon eső feszültség, V,

e_{kont} : a kontaktusokon eső feszültség, V

A cellán átfolyó véges nagyságú áram fenntartása érdekében az elektródreakciók egyensúlyát a külső feszültség megbontja, ami az elektródpotenciálok (illetve Galvani potenciálok) eltolódásában, a polarizációban nyilvánul meg[68]. A véges nagyságú eredő áramerősséget az egyensúlyinál pozitívabb anódpotenciál és a negatívabb katódpotenciál képes fenntartani. Így az anód és a katód túlfeszültsége (η_a, η_k) abszolút értékben (e_{ap}, e_{kp}) összeadódik, és ez képezi a teljes cella polarizációs túlfeszültségét (e_p).

A polarizációs feszültségek tehát a polarizált (áram alatti) és az egyensúlyi (nyugalmi) elektródpotenciálok különbségeként definiálhatók, azaz:

$$|\Delta\varepsilon_a| = |\varepsilon_a - \varepsilon_a^e| = |\eta_a| = e_{ap} \tag{4}$$

$$|\Delta\varepsilon_k| = |\varepsilon_k - \varepsilon_k^e| = |\eta_k| = e_{kp} \tag{5}$$

ahol:

ε_a^e, ε_k^e : anód és katód egyensúlyi elektródpotenciálja, V,

η_a, η_k : az elektródok túlfeszültsége, V,

e_{ap}, e_{kp} : az anód és a katód túlfeszültségének abszolút értéke (anód és katódpolarizáció), V

A polarizációs feszültségekkel a (3) feszültségmérleg a következő formában is kifejezhető:

$$E = e_{ap} + e_{kp} + \varepsilon_a^e - \varepsilon_k^e + e_{el} + e_m + e_{kont} \tag{6}$$

ahol, az elektrolit ellenállásán eső feszültség:

$$e_{el} = j_{eff}\, pl \quad , \text{V} \tag{7}$$

j_{eff} :az elektrolit effektív keresztmetszetére vonatkoztatott áramsűrűség, A m^{-2},

p : az elektrolit fajlagos ellenállása, Ohm m,

l : elektródtávolság, m

Árammentes egyensúlyi állapotban az anód- és a katódpotenciál közötti különbség elvileg zérus, ha feltételezzük azt, hogy az intermetallikus vegyületfázisok nem vesznek rész az anódos oldás folyamatában, valamint a keményhorgany anód fémes cinktartalmának kismértékben oldott szennyezői nem változtatják meg jelentősen az anód egyensúlyi elektródpotenciál értékét a katód egyensúlyi elektródpotenciál értékéhez képest, azaz $\varepsilon_a^e - \varepsilon_k^e \cong 0$.

Ebben az esetben a (6) egyenlet egyszerűsíthető:

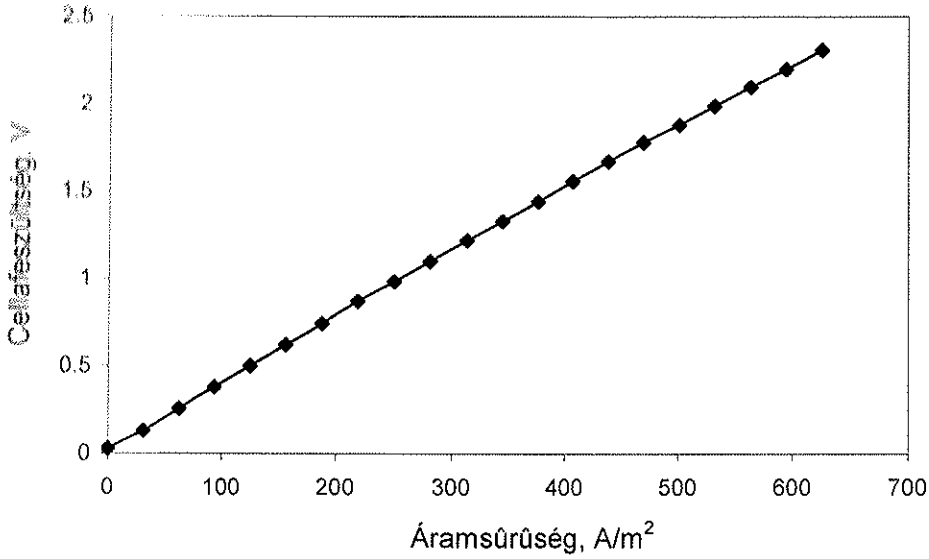
$$E = e_{ap} + e_{kp} + e_{el} + e_m + e_{kont} \tag{8}$$

4.4.3.1. A katódos áramsűrűség és a cellafeszültség viszonya

A cellafeszültség és áramsűrűség viszonyának megállapítása céljából különböző speciálisan előkészített katódokat és anódokat készítettem. A hengerelt 99,9 %-os tisztaságú alumínium katódok felületét 3 percen keresztül 15 %-os nátrium-hidroxid oldattal marattam oxidmentesítés céljából. Desztillált vízzel való öblítést követően vékony cinkbevonatot választottam le a különböző, de azonos méretű katódok felületére, analitikai tisztaságú, 100 g/dm^3 cinktartalmú szulfátos oldatból 30 °C-on, 120 percen keresztül, 150 A/m^2 áramsűrűség mellett. A gondosan előkészített katódokat a 10. ábra alapján bemutatott cellába helyeztem, ahol különböző katódos áramsűrűség-értékek beállítása mellett a cellafeszültséget regisztráltam. Minden egyes mérés után friss, analitikai tisztaságú elektrolit oldatot helyeztem a cella anód és katódterébe, azzal a céllal, hogy a cinkionok aktivitása ne legyen különböző az egyes mérések során.

A 11. ábrán jól látható, hogy a cellafeszültség - Ohm törvényének megfelelően közel lineárisan növekszik a katódos áramsűrűség növelésével, amely a 4.4.2.-es fejezetben leírtak alapján, a következő főbb tényezőkre vezethető vissza:
Az áramsűrűség növelésével ugyanis

- nagyobb az elektroliton eső feszültség,
- növekszik a katódos és anódos polarizáció, és
- nagyobb lesz a membrán ellenállása (koncentrációs polarizáció).



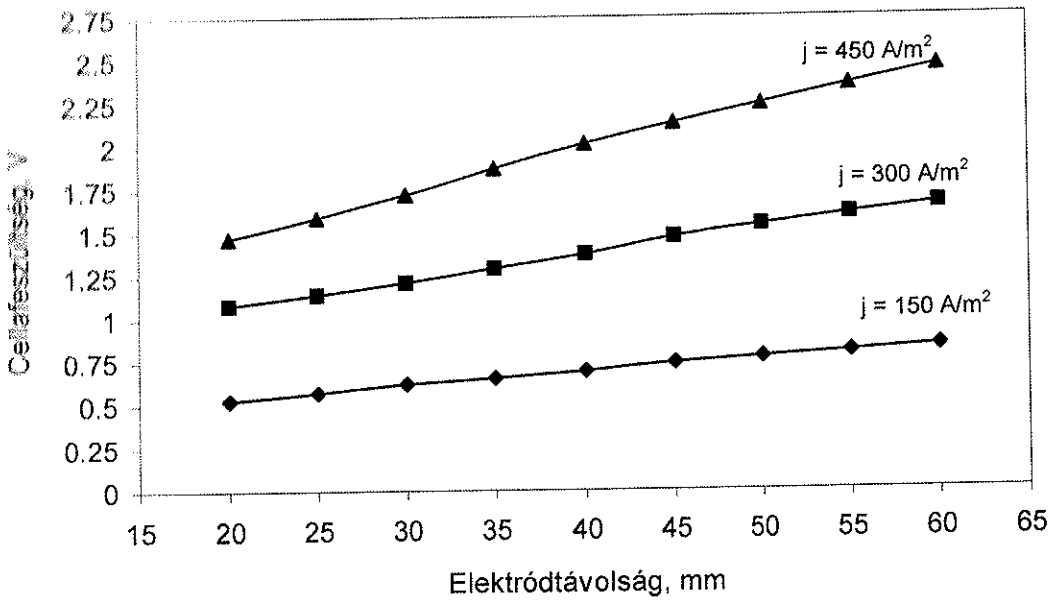
11. ábra: A cellafeszültség változása az áramsűrűség függvényében

($C_{Zn^{2+}} = 100$ g/dm^3, $T = 30$ °C, $l = 30$ mm)

A 11. ábra alapján megállapíthatjuk, hogy az elektrolitos raffinálás során célszerű lenne minél kisebb áramsűrűséget alkalmazni, amely alacsonyabb fajlagos energiafelhasználást eredményezne, azonban ezzel a termelékenység is csökken.

4.4.2.2. A cellafeszültség, elektródtávolság és az áramsűrűség kapcsolata

Az anyag- és energiamérleg megállapítását célzó nagyobb, két- vagy többterű elektrolitikus cella tervezéséhez értékes adatokkal szolgálhat az elektródtávolság, az áramsűrűség és a cellafeszültség kölcsönös viszonyának ismerete is. E méréshez szükséges katódok előkészítése az előző alfejezetben (4.4.2.1.) leírtak alapján történt.

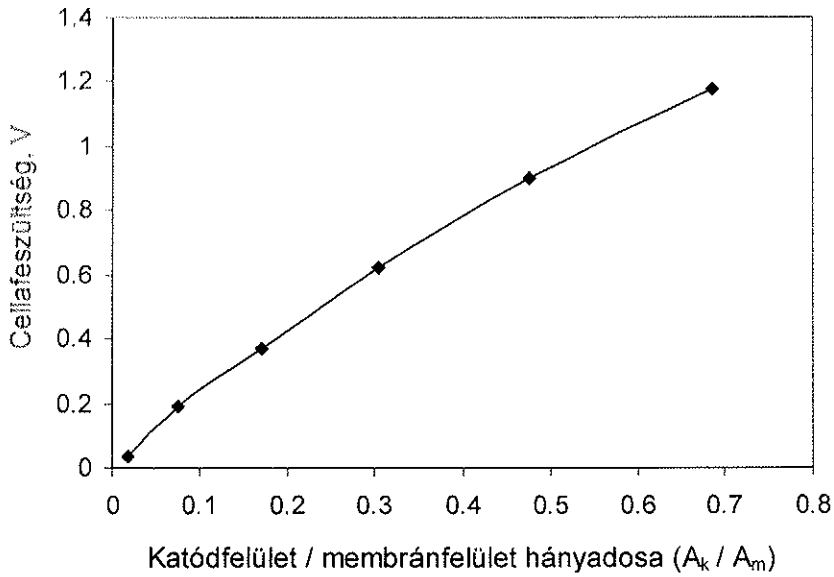


12. ábra: A cellafeszültség változása
az elektródtávolsággal és az áramsűrűséggel
($C_{Zn^{2+}} = 100$ g/dm^3, $T = 30$ °C)

A 12. ábrán jól látható, hogy az elektródtávolság, valamint az alkalmazott katódos áramsűrűség növelésével a cellafeszültség növekszik. Állandó áramsűrűség mellett történő elektródtávolság növelésével a cellafeszültség azért növekszik közel lineárisan, mert az elektroliton eső feszültség is növekszik a (7) egyenlet szerint. Ebből következően, célszerű lenne minél közelebb helyezni egymáshoz az anódot és katódot, azonban a kádak tervezésénél figyelembe kell venni azt is, hogyha a katódon levált cink réteg egyenetlen, akkor ez könnyen a membrán sérüléséhez vezethet. Az áramsűrűség növelésével a leválasztott réteg egyre egyenetlenebb, azonban alkalmas szerves adalékanyagokkal (pl. zselatin, enyv) az elektrokristályosodás nukleációs folyamata többé-kevésbé szabályozható.

4.4.2.3. A cellafeszültség változása a katód- és a membránfelület hányadosának függvényében

A cellában az oldat elektromos vezetését főként a szulfát anionok biztosítják, mivel a kationok transzportját - az anódtérből a katódtérbe - gátolja e két teret elválasztó anioncserélő membrán. A 13. ábra alapján megállapítható, hogy ha a katód aktív felületét a membránfelülethez képest növeljük állandó katódos áramsűrűség és elektródtávolság megtartása mellett, akkor a cellafeszültség növekszik, mivel a membránon -, valamint az elektroliton eső feszültég is nő. A megállapítottak ismeretében, célszerű csökkenteni a katód méretét a membrán felületéhez képest, természetesen a megfelelő termelékenység megtartásának határáig.

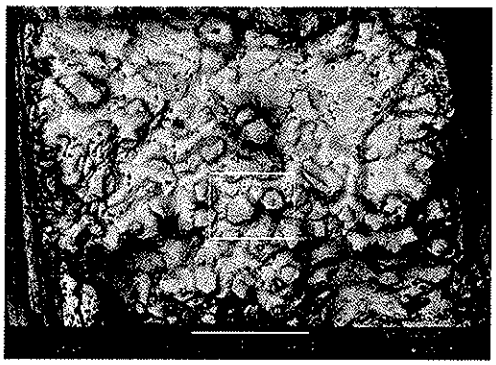


13. ábra: A cellafeszültség változása a katód- és membránfelület hányadosának függvényében állandó áramsűrűség esetén ($C_{Zn^{2+}}$ = 100 g/dm^3, T = 30 °C, j_k = 150 A/m^2, l = 30 mm)

4.4.2.4. Az anódos polarizáció csökkentésének lehetősége

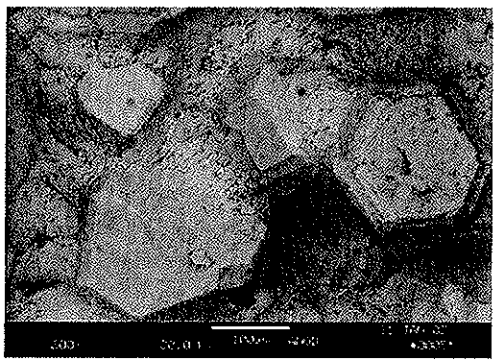
Az anódos oldódás folyamatának tanulmányozása céljából pásztázó elektron mikroszkópos felvétel sorozatot készítettem az oldódó anód felületéről (14. ábra). A felvételsorozaton jól látható, hogy egyenáram hatására a keményhorganyból öntött

anód fémes cinktartalma oldódik, ellenben az intermetallikus vegyületfázisok nem oldódnak, ami az anód polarizációjához, vagyis az egyensúlyi potenciál eltolódásához vezethet. Az elektrolízis során fellepő anódos és katódos túlfeszültség változásának mérésére referencia elektródként telített kalomel elektródot használtam. Az elektródoknak csak a homlokfelülete vehetett részt az elektrolízis folyamatában, mivel a többi oldalát többrétegű – cinkszulfát elektrolitban nem oldódó - saválló festékkel kentem le az előkészítés során, az árameloszlás irányított kialakítása érdekében. A polarizációs mérést megelőzően az alumínium katódra egy vékony cink réteget választottam le a 4.4.2.1.-es fejezetben leírtak szerint.



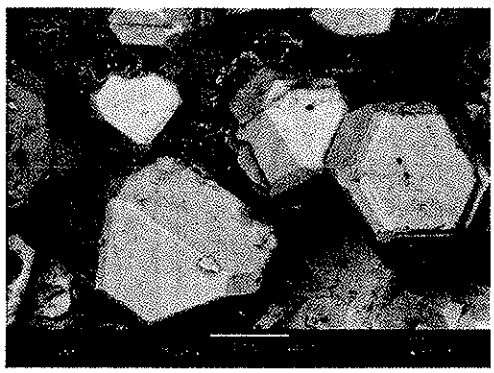
14/a

14/b



14/c

14/d



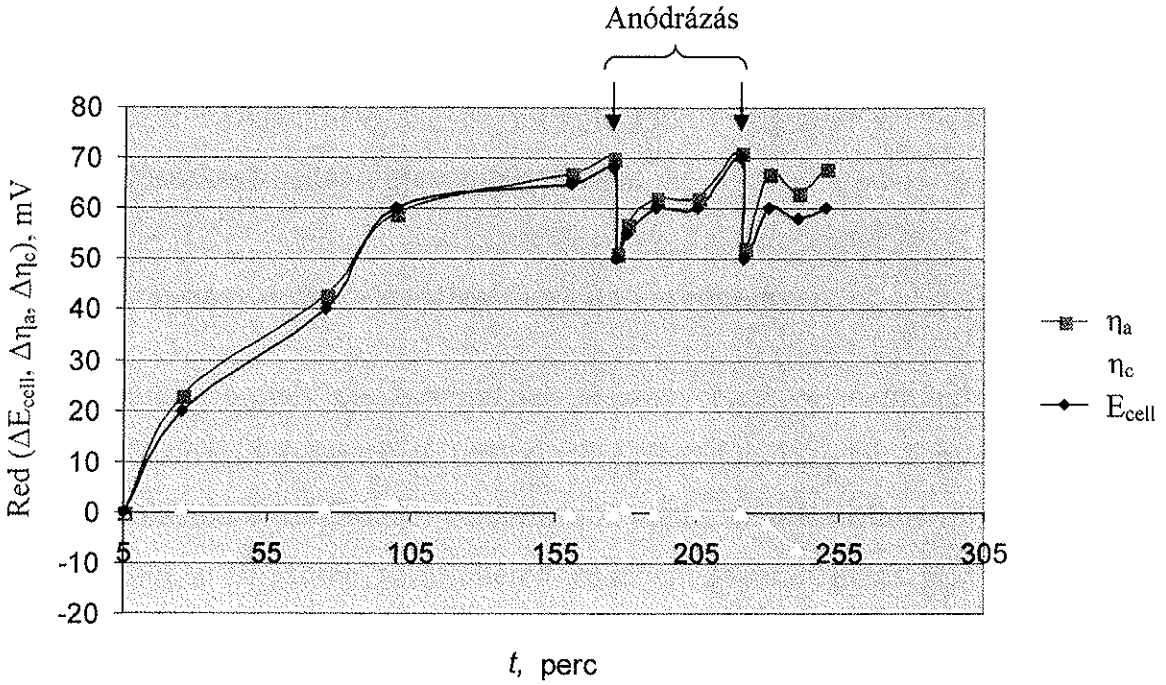
14/e

14. ábra: Az elektrolitos raffinálás során oldódó anód SEM felvétel sorozata

($C_{Zn^{2+}}$ = 100 g/dm^3, T = 30 °C, j_k = 150 A/m^2, l = 30 mm)

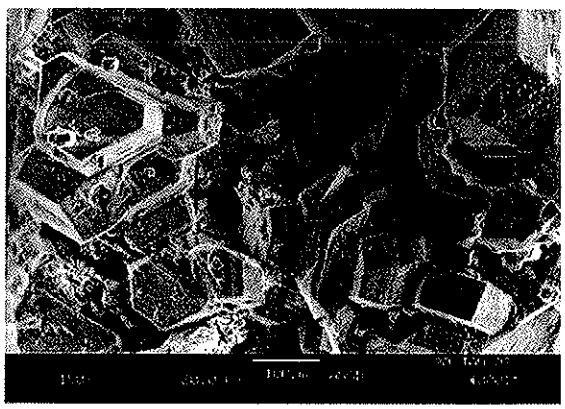
A polarizációs vizsgálat (15. ábra) alapján megállapítható, hogy cellafeszültség változását az anódos túlfeszültség növekedése okozza. Ez azzal magyarázható, hogy a keményhorgany egyenáram hatására történő oldása során az elektrokémiai kettős réteg

szerkezete megváltozik, mivel az intermetallikus vegyület fázisok nem oldódnak (14, 16, 17. ábra).

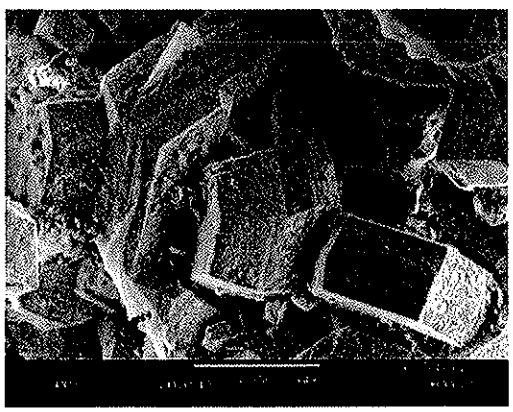


15. ábra: Az anódos- és katódos túlfeszültség, valamint a cellafeszültség változása az elektrolitos raffinálás során

($C_{Zn^{2+}} \cong 100$ g/dm^3, T=30 °C, $j_{a,k}$= 400 A/m^2, $A_{k,a}$=16cm^2, l = 30 mm)



16. ábra: SEM felvétel az anód felületéről (elektrolízis után, N = 150 x)



17. ábra: SEM felvétel az anód felületéről (N = 300 x)

A fémes cink fázis oldódását a diffúziós anyagtranszport lassúsága okozhatja, amely az anód mentén a cinkion koncentráció növekedéséhez vezethet. Az így

kialakuló diffúziós (koncentrációs) túlfeszültség összetevő eltolja az elektródreakció saját kinetikai viszonyai által meghatározott elektródpotenciált, így tovább növeli az egyensúlyi potenciáltól való eltérést, a polarizációt. A 15. ábrán jól látható, hogy a keményhorgany elektrolitos raffinálása során a cellafeszültség az anódos túlfeszültség tagon keresztül csökkenthető, ha az intermetallikus vegyület szemcséket az anód felületéről időszakosan eltávolítjuk anódrázással.

4.4.3. A huszonnégy órás elektrolízis vizsgálati eredményei

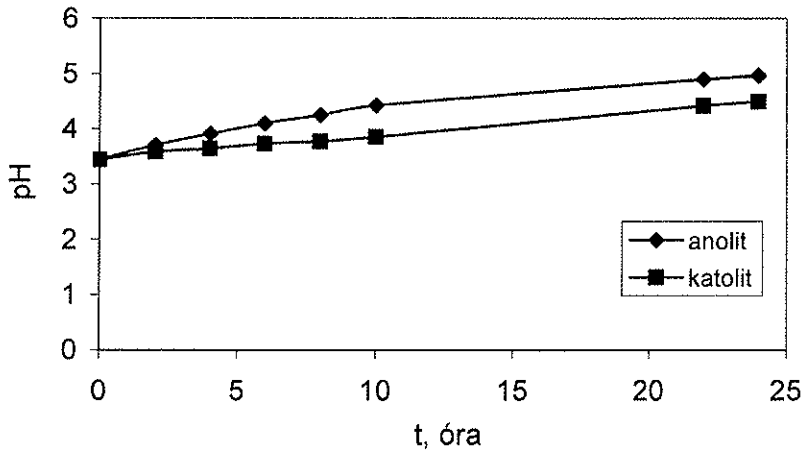
A keményhorgany cinktartalmának visszanyerését célzó új hidrometallurgiai eljárás oldattisztítási folyamatának tervezhetőségéhez fontos tudni, hogyan változik az anolit és katolit oldat összetétele, valamint pH értéke az elektrolitos raffinálás során. Ebből a célból a 10. ábrán szemléltetett cellában 24 órán keresztül, 150 A/m^2-es áramsűrűség mellett oldottam a keményhorganyból öntött salak mintát.

4.4.3.1. Az anódtér és a katódtér oldatainak pH-ja

A 18. ábrán jó látható, hogy az anolit és katolit oldat pH-ja kismértékben nő az anódos oldás és katódos leválasztás folyamán. A katolit oldat pH értékének növekedését a katódos áramhatásfokot csökkentő csekély mennyiségű hidrogén gáz képződése okozhatja:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2(g) \qquad (9)$$

A cellában az oldat elektromos vezetését döntő mértékben az anioncserés folyamaton keresztül a szulfát-ionok biztosítják – a katódtérből az anódtérbe -, azonban a transzportfolyamat során, kis mértékben vízmolekulák és hidroxil-ionok is átjuthatnak az ioncserélő membránon, növelve ezzel az anolit oldat pH-ját.

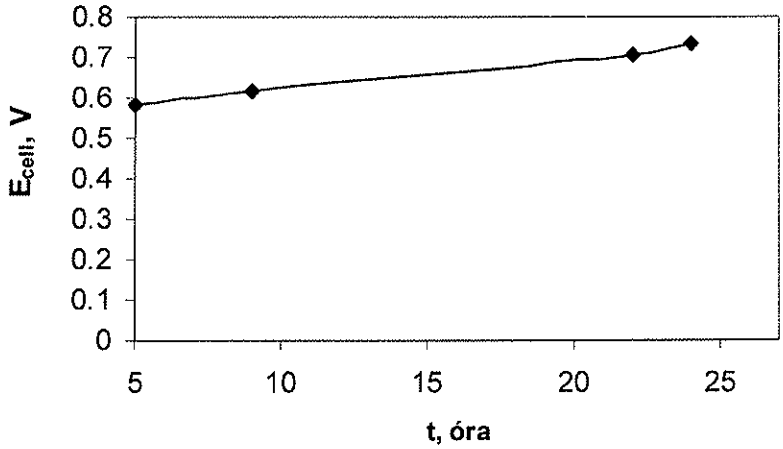


18. ábra: Az anolit és katolit oldat pH értékének változása az idő függvényében (T=30 °C, $j_{a,k}$ = 150 A/m^2, $A_{k,a}$=16cm^2, l = 30 mm)

4.4.3.2. A cellafeszültség változása

Az anódos oldás és a katódos leválasztás során a cellafeszültség csak kismértékben növekszik (19. ábra), amely a következő főbb tényezőkre vezethető vissza:

- Anódos polarizáció (az anódhoz tapadó intermetallikus vegyület fázisok miatt az anód aktív felülete kismértékben csökken)
- Az anolit és katolit oldat pH-jának növekedésével az elektrolit vezetőképessége csökken
- Az anolit oldat szennyező tartalmának növekedése szintén csökkentheti az elektrolit vezetőképességét.



19. ábra: A cellafeszültség változása az idő függvényében
(T=30 °C, $j_{a,k}$= 150 A/m^2, $A_{k,a}$=16cm^2, l = 30 mm)

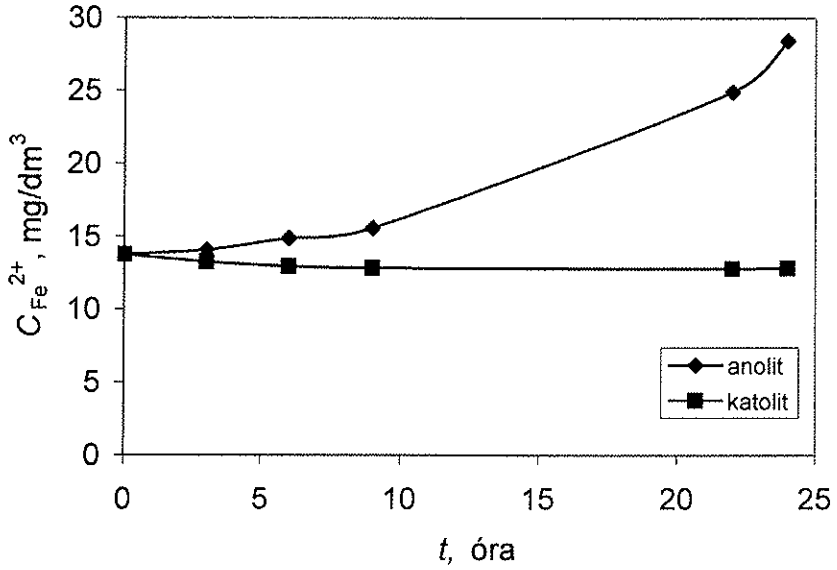
4.4.3.3. A vas és ólom koncentrációjának változása az osztott terű cellában

A keményhorganyból öntött anód elektrolitos raffinálása során az anolit oldat vastartalma növekszik (20. ábra), amely a vassal telített fémes cink fázis elektrokémiai, valamint a vas-cink vegyületfázisok kismértékű oldódásának a következménye. Elméletileg a vassal telített fémes cink fázis vas atomjainak – legalábbis kezdetben és elméletileg zérus áramsűrűség mellett - nem szabadna oldódnia, mivel a vas standard elektródpotenciálja pozitívabb a cinkénél[69]:

$$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe \qquad (E^0 = -0.475\ V) \qquad (10)$$

$$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn \qquad (E^0 = -0.764\ V) \qquad (11)$$

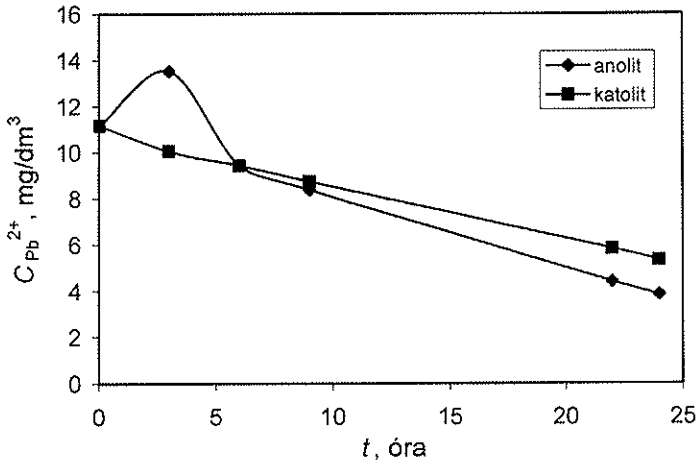
A folyamatosan végzett elektrolízis közben azonban az anód kémiai összetétele és szerkezete is változik (heterogénebbé válik), s az anódos polarizáció, valamint a vas-cink szemcsék cink-szulfátos elektrolitban történő oldódásának következményeként az anolit oldat vastartalma növekedhet.



20. ábra: Az anolit és katolit oldat vastartalmának változása az elektrolitos raffinálás során (T=30 °C, $j_{a,k}$ = 150 A/m^2, $A_{k,a}$=16cm^2, l = 30 mm)

A 21. ábrán látható, hogy a raffinálás során az anolit oldat ólom koncentrációja idővel egyértelműen csökken, feltételezhetően az egyre nagyobb mennyiségben felgyülemlő vas-cink intermetallikus vegyületfázisok redukáló (cementáló) hatása következtében., lévén a két vegyértékű ólom standard elektródpotenciálja[69]viszonylag csak kevéssé negatív értékű:

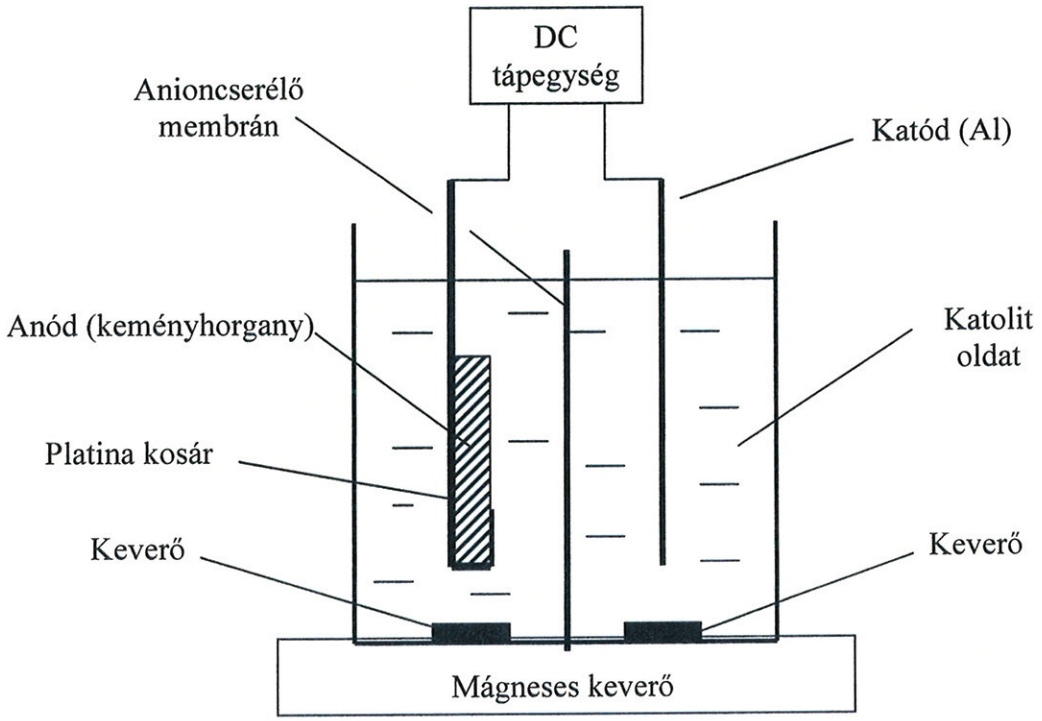
$$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb \qquad (E^o = -0.124\ V) \qquad (12)$$



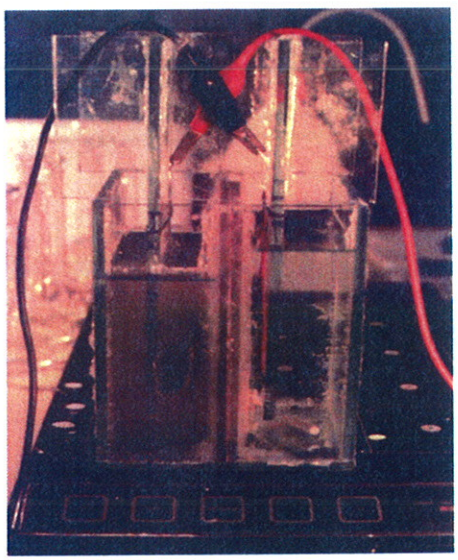
21. ábra: Az anolit és katolit oldat ólomtartalmának változása az elektrolitos raffinálás során (T=30 °C, $j_{a,k}$= 150 A/m^2, $A_{k,a}$=16cm^2, l = 30 mm)

4.4.4. Hosszú ciklusidejű (8 napos) elektrolízis

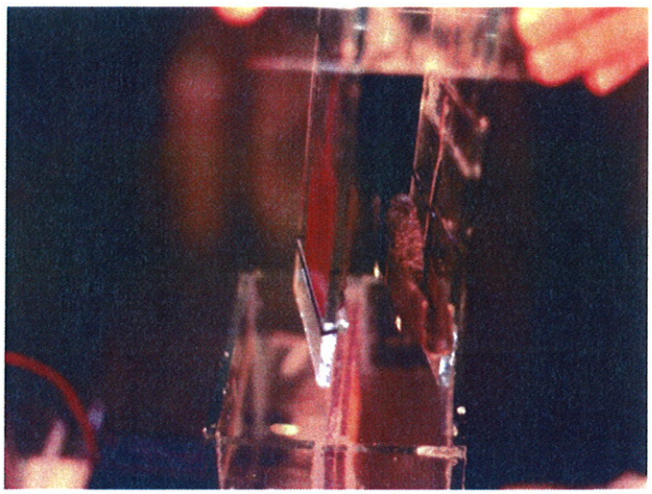
A keményhorgany salak elektrolitos raffinálásának további és részletesebb tanulmányozása céljából hosszabb ciklusidejű (8 napos) kísérletet is végeztem. Az előző 24 órás kísérlet során azt tapasztaltam, hogy az anód egyenetlenül oldódik, így az ipari megvalósítást elsődleges szempontként tekintve, módosítottam a cella kialakításán úgy, hogy az új cellában az anódot egy platina kosárba helyeztem, azzal a céllal, hogy csökkentsem az anódmaradvány mennyiségét. Az új cella összeállításának vázlata a 22. ábrán, fényképfelvételek pedig a 23. és 24. ábrán láthatók.



22. ábra: A keményhorgany salakból öntött anód fémes cinktartalmának hosszú ciklusidejű (8 napos) anódos oldását vizsgáló elektrolizáló cella összeállítási vázlata



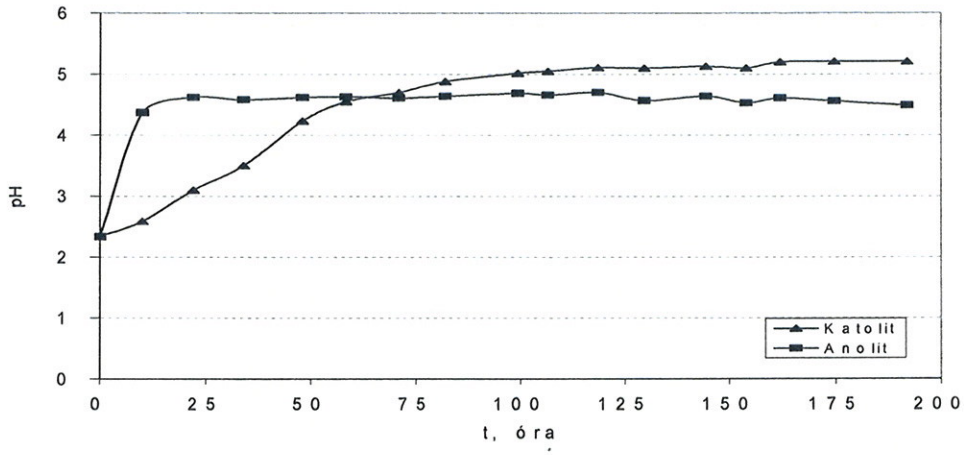
23. ábra: A keményhorgany salakból öntött anód fémes cinktartalmának anódos oldását vizsgáló elektrolizáló cella fényképe (8 napos elektrolízis után)



24. ábra: Az elektrolitos raffinálás során oldódó salak fényképfelvétele

4.4.4.1. Az anolit és a katolit pH-jának változása

A 8 napos elektrolízis során az anolit oldat pH értéke a 25. órát követően gyakorlatilag már nem változott (25. ábra). A katolit pH-ja az elektrolízis során kezdetben (mintegy 75 órán keresztül) kissé erőteljesebben növekedett, de a 100-125. óra után már jelentősebben nem változott, amikor is gyakorlatilag már több hidrogén nem vált le a katódon.



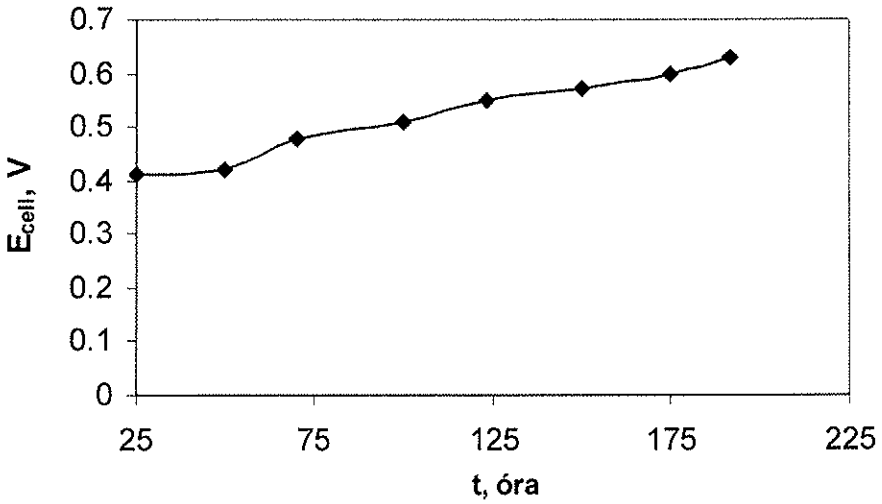
25. ábra: Az anolit és katolit oldat pH-jának változása az idő függvényében

[$C_{Zn^{2+}} \cong 100$ g/dm^3 (kezdeti), $j_k = 100$ A/m^2, $l = 30$ mm, $T = 30$ °C]

A kísérlet során azt is tapasztaltam, hogy a platinakosár alkalmazásával az anód egyenletesebben oldódott, így kevesebb lett az anódmaradvány mennyisége is.

4.4.4.2. A cellafeszültség alakulása

A 26. ábrán jól látható, hogy a cellafeszültség folyamatosan növekedett, melynek legfőbb oka az lehet, hogy az anód fokozatos oldódásával az anódos áramsűrűség növekszik, így megváltozik az elektrokémiai kettős réteg szerkezete is, amely végső soron a túlfeszültség növekedéséhez vezet.

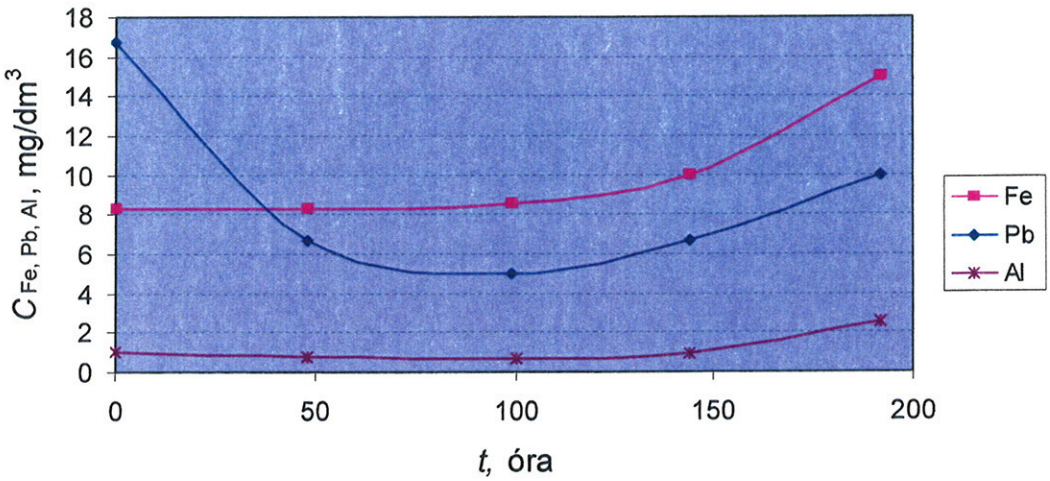


26. ábra: A cellafeszültség változása az idő függvényében

[$C_{Zn^{2+}} \cong 100$ g/dm^3(kezdeti), $j_k = 100$ A/m^2, $l = 30$ mm, $T = 30$ °C]

4.4.4.3. A szennyező elemek koncentrációjának változása az anolitban és a katolitban

A kísérlet során az anolit oldatból rendszeresen mintát vettem, majd szűrést követően a vas, alumínium- és ólomtartalmát megelemeztem (27. ábra). Az oldatmintákat azért szűrtem, hogy elválasszam az anolit oldatból kivált finom csapadékot – amely feltételezhetően zömében vas-hidroxid, alumínium-hidroxid és ólom-szulfát keveréke – az oldott állapotú szennyezőktől.



27. ábra: Az anolit oldat oldott vas-, ólom- és alumínium tartalmának változása

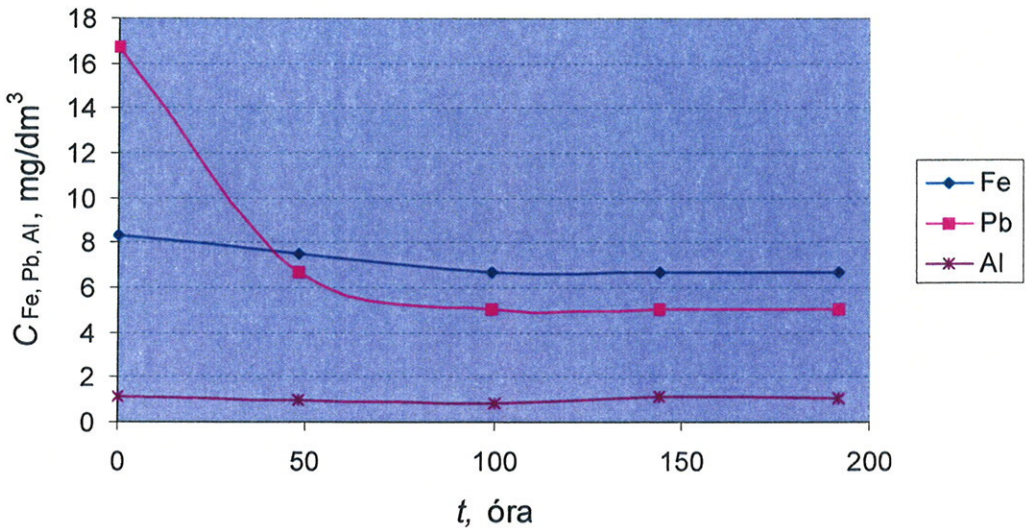
[$C_{Zn^{2+}} \cong 100$ g/dm^3 (kezdeti), $j_k = 100$ A/m^2, $l = 30$ mm, $T = 30$ °C]

A 27. ábrán jól látható, hogy az anolit oldat oldott vastartalma 8 mg/dm^3-ről 15 mg/dm^3-re nőtt, ami az anolit oldat tisztításának szükségességét jelzi.

Mivel a katolitban mért szennyező vas és ólom standard elektródpotenciálja pozitívabb, mint a cinké, ezért ezek az oldott fémkationok a katódon redukálódhatnak. A 28. ábra ezt a feltételezést alátámasztja, mivel az elektrolízis során a katolit oldat ólom- és vastartalma valóban csökkent. Az alumínium koncentrációja azért nem változott, mert standard elektródpotenciálja sokkal negatívabb a cinkéhez képest:

$$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al \qquad (E^o = -1.685\ V) \qquad (13)$$

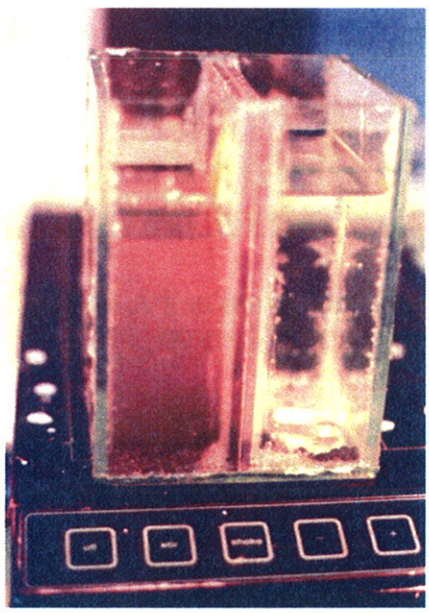
Mivel az elektrolitos raffinálás során a katolit oldat ólom, vas és alumínium koncentrációja nem növekedett, ezért az a következtetés is levonható az elvégzett kísérletből, hogy a célirányosan kiválasztott és alkalmazott anioncserélő membrán szelektivitása megfelelő.



28. ábra: A katolit oldat oldott vas, ólom és alumínium tartalmának változása

[$C_{Zn^{2+}} \cong 100$ g/dm^3, $j_k = 100$ A/m^2, $l = 30$ mm, $T = 30$ °C]

A 8 napos elektrolízist követően fényképet készítettem a celláról (29. ábra), amely jól demonstrálja, hogy az anolit oldat elszennyeződött, miközben a katolit oldat tiszta maradt.



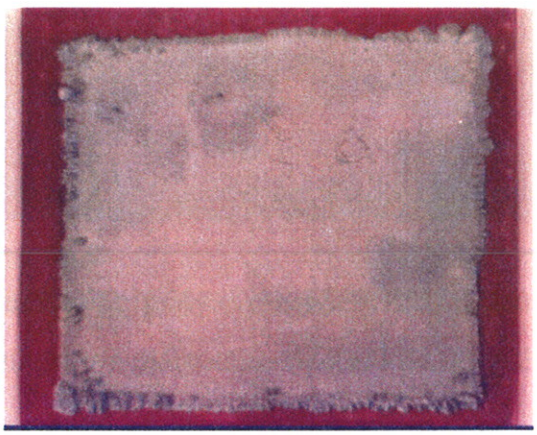
29. ábra: A cella fényképfelvétele 8 napos elektrolízis után

(a cella katolit oldata jobb oldalt, az elszennyeződött anolit oldata bal oldalt látható)

A katódon leválasztott cinkről fényképfelvételeket készítettem (30, 31, 32. ábra), melyeken jól látszik a viszonylag tömör, egyenletes szerkezet.

30. ábra: A katódcink pásztázó elektronmikroszkópos felvétele (N = 1000x)

31. ábra: A katódcink pásztázó elektronmikroszkópos felvétele (N = 2000x)

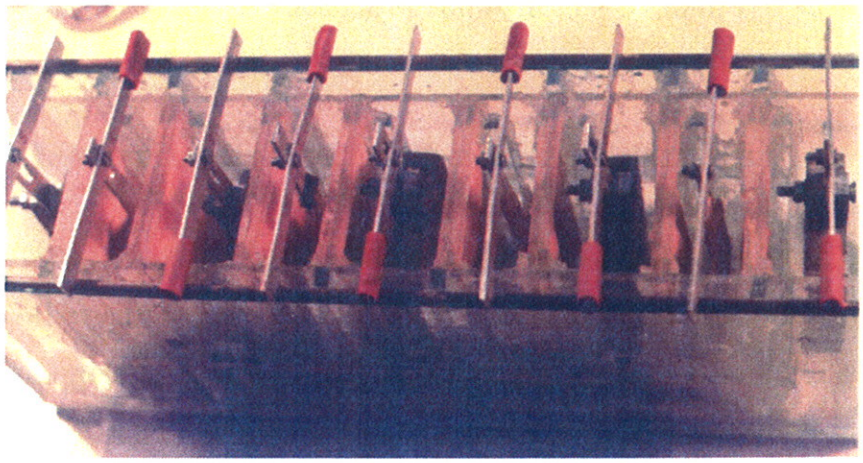


32. ábra: A katódcink fényképe (N ≈ 1x)

4.4.5. Rövid ciklusidejű elektrolízis multicellás elektrolizáló berendezésben

Az elektrolitos raffinálás további tanulmányozása céljából egy multicellás elektrolizáló berendezést is terveztem és állítottam össze (33. ábra). A kádban a katód- és az anódterek egymással össze vannak kötve az elektrolitok keverésének biztosítása céljából, amelyeket egy-egy perisztaltikus szivattyú segítségével áramoltattam. Az

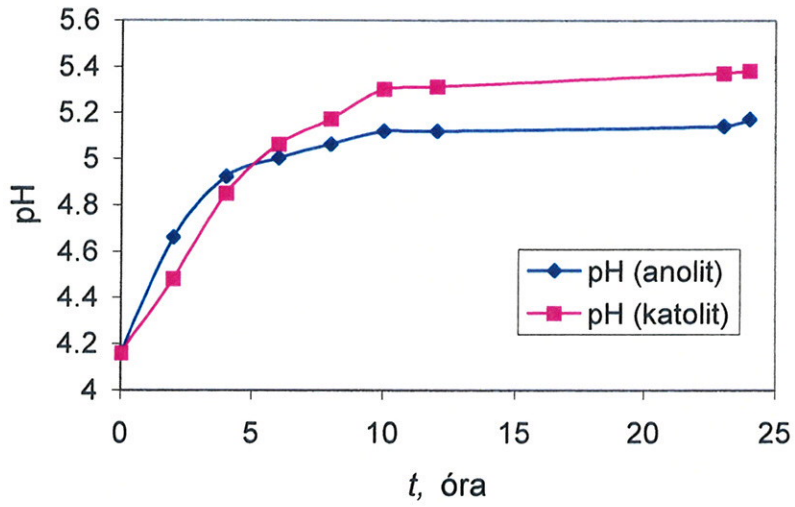
áram hozzávezetést egy-egy rézsín biztosította. A kádba 5 db keményhorgany anódot és 4 db katódlemezt helyeztem, míg az egyes cellákat 8 db anioncserélő membránnal választottam el. Az anolit oldat térfogata 1200 cm^3, a katolité pedig 800 cm^3 volt. A cellákat cink-szulfátos oldattal töltöttem fel, amely literenként 100 g cinket tartalmazott. Az anódok és katódok közötti távolság 30 mm. Az anolit- és katolit oldatokat folyamatosan cirkuláltattam körülbelül 3400 cm^3/h-ás térfogatáram mellett. Induláskor az anódok összfelülete 380 cm^2, míg a teljes katódfelület 87,12 cm^2 volt. Az elektrolit hőmérsékletét 30 °C-ra állítottam be, melyet termosztát segítségével tartottam állandó értéken. A 24 órás kísérletek során 100 A/m^2-es katódos és állandó értéken tartott áramsűrűséggel dolgoztam.



33. ábra: A keményhorgany elektrolitos raffinálására kifejlesztett kis méretű multicellás elektrolizáló kád fényképfelvétele

4.4.5.1. Az anód-, ill. a katódtér oldatainak pH-ja

A 34. ábrán látható, hogy az anolit- és a katolit oldat pH-értéke kezdetben nő, majd az egyensúly beállta után nem változik, hasonló tendenciát mutatva az előző mérési eredményekhez.



34. ábra: Az anolit- és katolit oldat pH-értékének változása

[$C_{Zn^{2+}} \cong 100$ g/dm^3(kezdeti), $j_k = 100$ A/m^2, $l = 30$ mm, $T = 30$ °C]

4.4.5.2. A cink koncentrációjának változása az elektrolitoldatokban

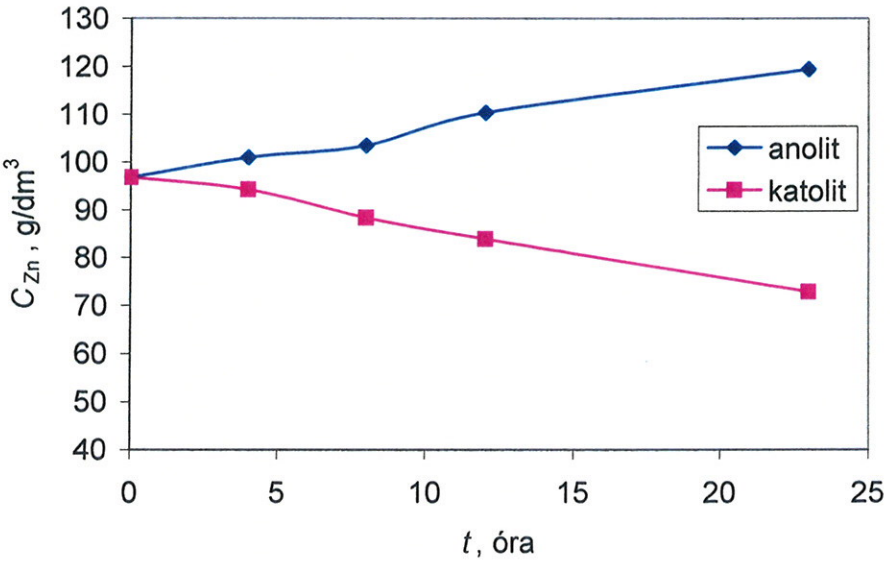
A 35. ábrán megfigyelhető, hogy az anolit oldatban a cink koncentráció növekszik, mivel az anód fémes cinktartalma oldódik a raffinálás során (14. egyenlet), azonban a cinkionok az anioncserélő membránon keresztül nem tudnak átjutni a katódtérbe. Ezzel szemben a katolit oldat cinktartalma csökken, mivel a cinkionok a katódon folyamatosan redukálódnak (15. egyenlet).

Anódreakció: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ (14)

Katódreakció: $Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$ (15)

Bruttó reakció: $Zn(\text{anód}) \rightarrow Zn(\text{katód})$ (16)

Mivel az anód fémes cinktartalmának elektrokémiai oldódása, illetve katódos leválasztása közben vegyületbontás nem történik, ezért a fajlagos energiafelhasználás jóval kisebb, mint az oldhatatlan anódos elektrolitikus cinkleválasztás esetében.



35. ábra: A cink koncentrációjának változása az elektrolízis ideje alatt

[j_k = 100 A/m^2, l = 30 mm, T = 30 °C]

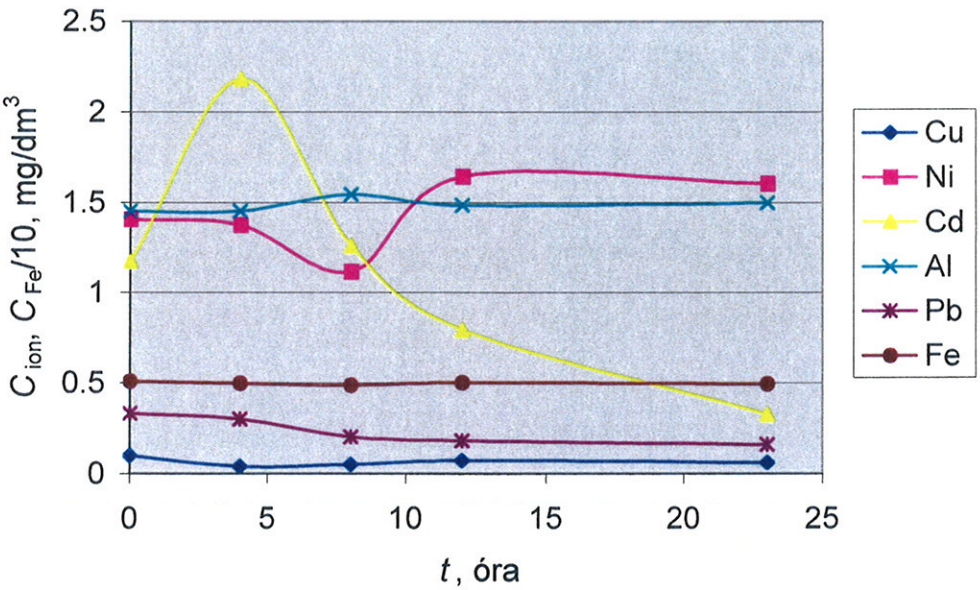
A kísérletek során megállapítottam, hogy a katódos és anódos áramhatásfok 90-94 % közötti, míg a fajlagos elektromosenergia-felhasználás körülbelül 600 kWh/t cink. A képződött anódiszap mennyisége mintegy 25-35 %-a az anód eredeti tömegének. Az anódiszap kémiai összetételét az 5. táblázat mutatja.

Elem	Összetétel [tömeg- %]
Zn	87,017
Fe	8,96
Al	3
Pb	0,69
Cd	0,237
Co	0,001
Ni	0,041
Cu	0,045
Mn	0,009

5. táblázat: Az anódiszap kémiai összetétele

4.4.5.3. A szennyező elemek koncentrációjának változása az anolit- és a katolit oldatban

A keményhorgany főbb szennyezői a vas, az alumínium és az ólom, azonban csekély mennyiségben ezek mellett tartalmaz még rezet, kadmiumot, nikkelt stb. (2. táblázat), mely utóbbi elemek diffúziós folyamatokon keresztül, az acél szubsztrátból kerülnek bele. Ezért a raffinálás során, az említett szennyezők oldódásának vizsgálatát is kifejezetten fontosnak tartottam (36. ábra). Megjegyzem, hogy a mintavételezés során itt is csak az oldott szennyezők mennyiségét határoztam meg, mivel az elektrolitos raffinálás közben csapadékot képző szennyezők szűréssel könnyen eltávolíthatók az anolitból.



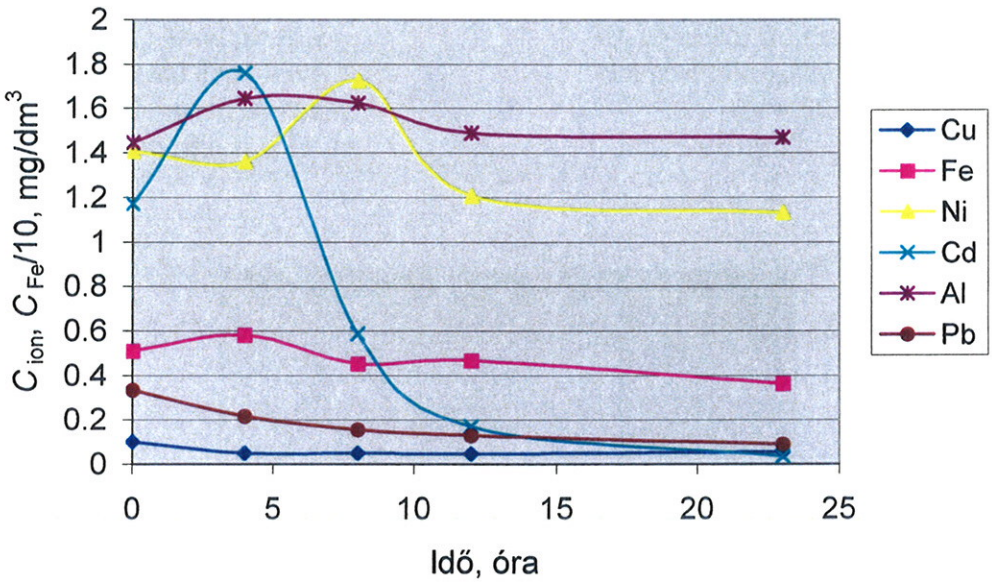
36. ábra: A szennyezők koncentrációjának változása az anolitban

[j_k = 100 A/m^2, l = 30 mm, T = 30 °C]

A 36. ábrán jól látható, hogy a kadmium koncentrációja az elektrolízis első öt órájában növekszik, majd csökkenő tendenciát mutat. Ennek magyarázata az lehet, hogy a raffinálás során, az egyre nagyobb mennyiségű intermetallikus vegyületfázisokból álló anódiszap, redukció útján kicementálja a pozitívabb standard elektródpotenciállal rendelkező kadmiumot. A Cu, Ni, Al, Pb és Fe koncentráció a mérés során jelentősen nem változott.

A 37. ábra alapján a vas, az ólom és a réz koncentrációjának kismértékű csökkenése - hasonlóan az előző kísérleteknél tapasztaltakhoz - azzal magyarázható, hogy ezeknek a fémeknek a standard elektródpotenciálja pozitívabb mint a cinké, így a katódon redukálódnak.

Mivel a katolit- és anolit oldat oldott szennyező tartalma csak nagyon csekély mértékben változott, így nehéz egyértelmű magyarázatot találni a koncentrációk kismértékű változásának okára. A mért értékek számszerű értékei azonban fontosak, mert ezekből megállapítható, hogy a raffinálás során az egyes oldott szennyezők csak alacsony koncentrációban vannak jelen az anolit- és katolit oldatban.



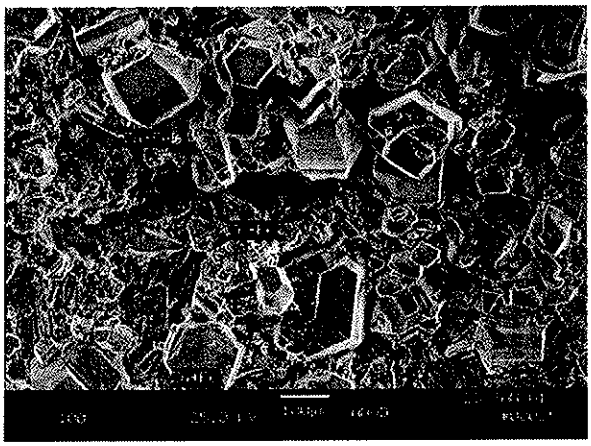
37. ábra: A szennyezők koncentrációjának változása a katolitban

[j_k = 100 A/m^2, l = 30 mm, T = 30 °C]

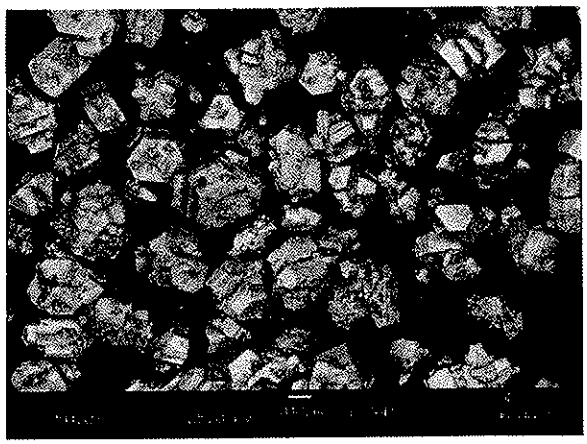
4.5. Az anódiszap morfológiai vizsgálata

A 4.4.2.4.-es fejezetben pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételek alapján megállapítottam, hogy a keményhorganyból öntött anód fémes cinktartalma egyenáram hatására oldódik, míg az intermetallikus vegyület fázisok nem oldódnak (38. ábra), így a cella alján az anódiszapban gyűlnek össze. Az anódiszapot alkotó

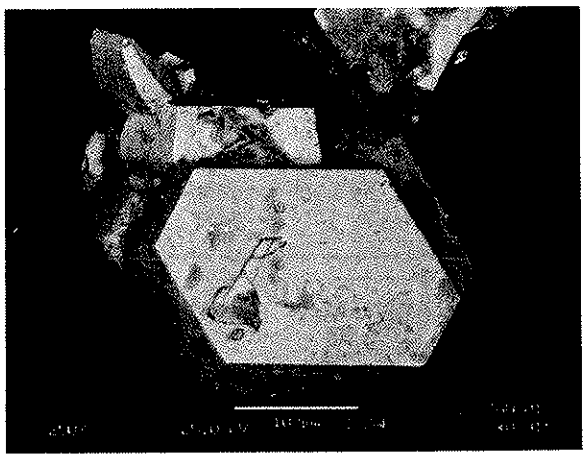
szemcsékről is készítettem pásztázó elektronmikroszkópos felvételeket, melyek a 39. és a 40. ábrán láthatóak.



38. ábra: Az anód pásztázó elektronmikroszkópos felvétele 24 órás elektrolízis után (N = 100x)

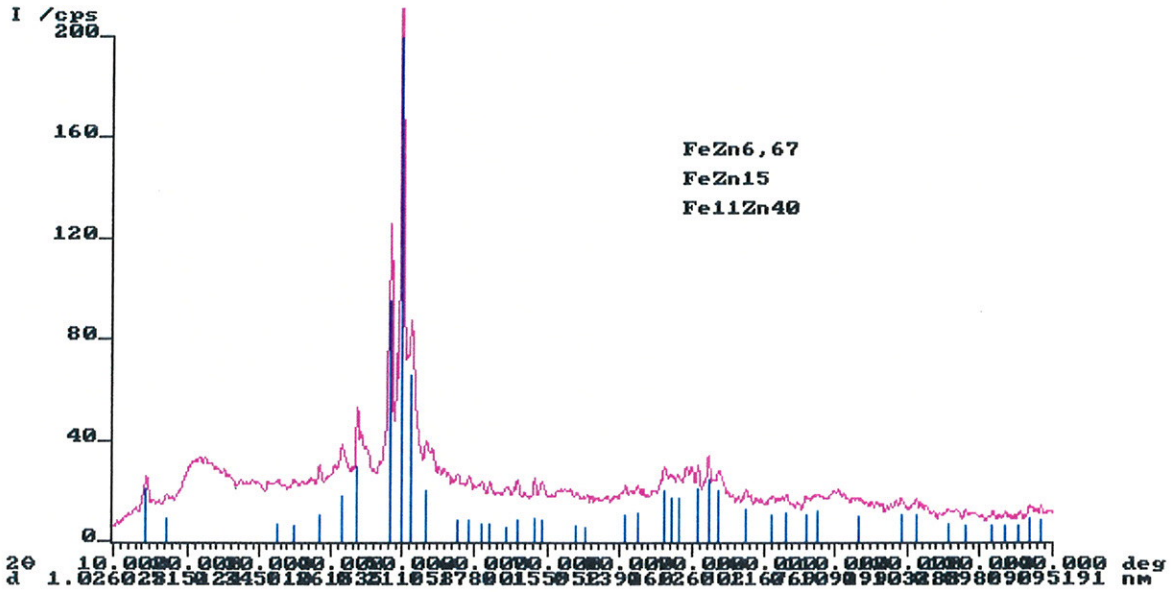


39. ábra: Az anódiszap pásztázó elektronmikroszkópos felvétele (N = 50x)



40. ábra: Vas-cink intermetallikus fázis (szemcse) pásztázó elektronmikroszkópos felvétele (N = 250x)

Az anódiszapot alkotó vegyületfázisok azonosítása céljából röntgendiffrakciós vizsgálatot végeztem. Az elemzés alapján sikerült bebizonyítani, hogy az anódiszap fémes cink fázist nem tartalmaz, főként $FeZn_{6,67}$ (delta fázis), $FeZn_{15}$ (zeta fázis) és $Fe_{11}Zn_{40}$ (gamma fázis) szemcsék alkotják. (41. ábra).

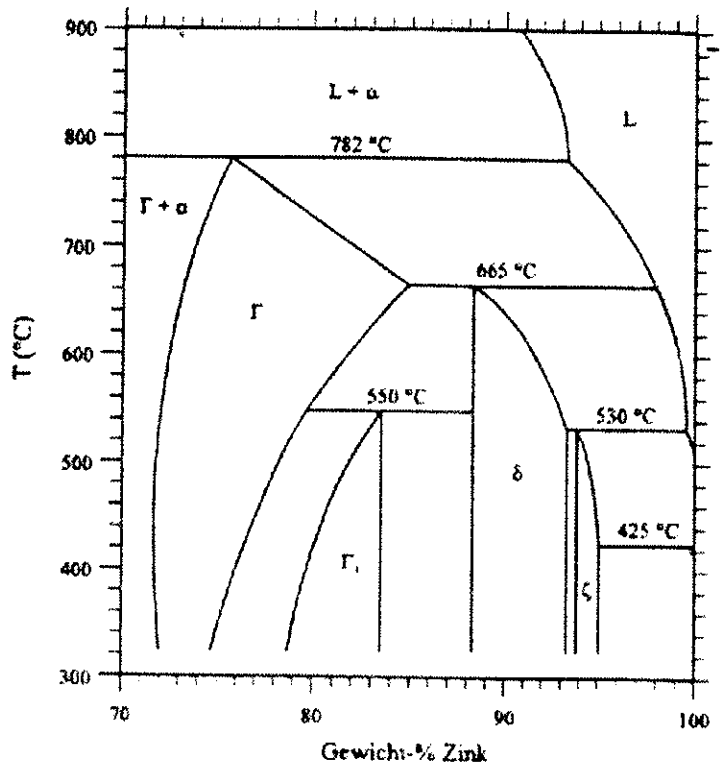


41. ábra: Az anódiszap röntgen diffraktogramja

4.5.1. Az anódiszap mennyiségének csökkentése

A keményhorganyt részben alkotó intermetallikus vegyületfázisok átalakulásának tanulmányozása céljából DSC (Differential Scanning Calorimetry) vizsgálatot végeztem. A mérés során megállapítottam, hogy a hőmérséklet növelésével az utolsó fázisátalakulás 690 °C történik, ahol feltételezhetően – a vas-cink egyensúlyi fázisdiagram alapján (42. ábra) – a Γ-Fe_5Zn_{21} fázis megolvad. Ebből a megfigyelésből kiindulva tettem azt a feltételezést, hogy a keményhorgany salakot 690 °C-ra hevítve, majd „gyors hűtést" alkalmazva, a kristályosodási folyamat kedvezően befolyásolható, s így az elektrolitos raffinálás során az anódiszap cinktartalma és mennyisége is változtatható.

A kísérlet során a keményhorgany salak megolvasztására egy szabályozható 380 V-os szilitrudas tokos kemencét használtam, melynek hőmérsékletszabályozása a kemencetérben lévő PtRh-Pt termoelem jele alapján történt. A grafittégelyben lévő olvadék hőmérsékletét egy NiCr-Ni termoelemmel is ellenőriztem, melyet közvetlenül a fürdőbe merítettem. A keményhorgany salakot (összetétele az 6. táblázatban látható) grafit tégelyben 690 °C –ra hevítettem, majd 15 perc után egy jegelt rézkokillába öntöttem (9. ábra). Az öntött anód összetétele a 7. táblázatban látható.



42. ábra: Vas-cink egyensúlyi fázisdiagram [9]

Elem	Összetétel, [tömeg- %]
Zn	93,815
Fe	4,27
Al	1,89
Pb	0,025

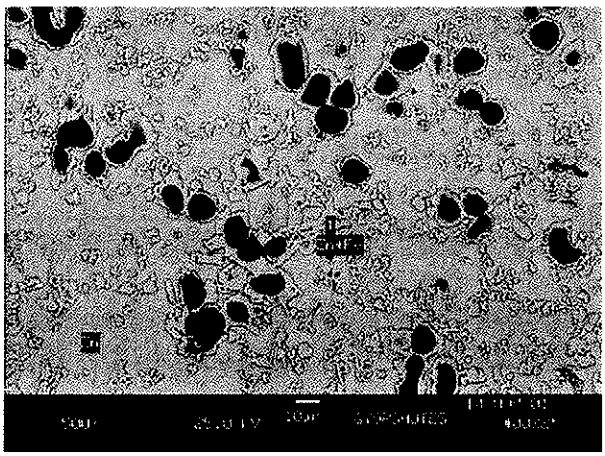
6. táblázat: A keményhorgany kémiai összetétele

Az 6. és 7. táblázat adatait összehasonlítva megállapítható, hogy a 690 °C-on történő olvasztás és hűtés jelentősen nem befolyásolta az öntött salak összetételét.

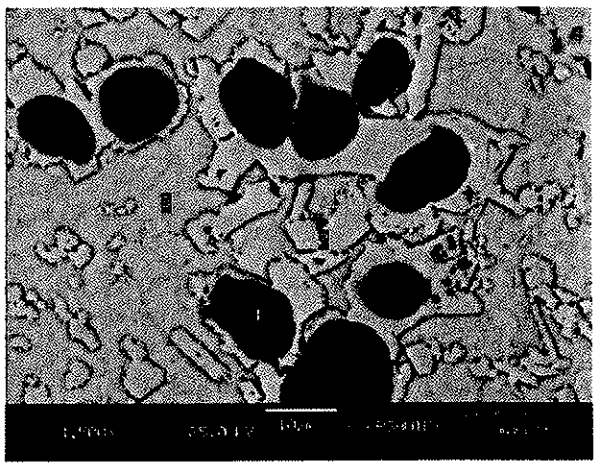
Elem	Összetétel, [tömeg %]
Zn	93,72
Fe	4,21
Al	1,73
Pb	0,071

7. táblázat: A „gyors hűtés" során készített anód kémiai összetétele

Az intenzív hűtést követően pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételeket készítettem az öntött anód csiszolt és nitállal maratott felületéről (43-44. ábra). A felvételek azt mutatják, hogy a „gyors hűtés" során a vassal szennyezett cink olvadékból tiszta vas szemcsék is kristályosodtak (szegregálódtak) csökkentve ezzel az öntött anód vas-cink intermetallikus vegyületfázisainak cinktartalmát.



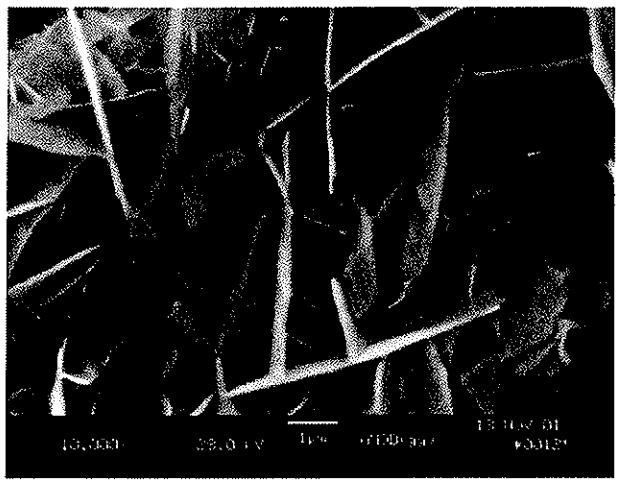
43 ábra: A „gyors hűtés" során készített anód pásztázó elektronmikroszkópos felvétele (N=500x)



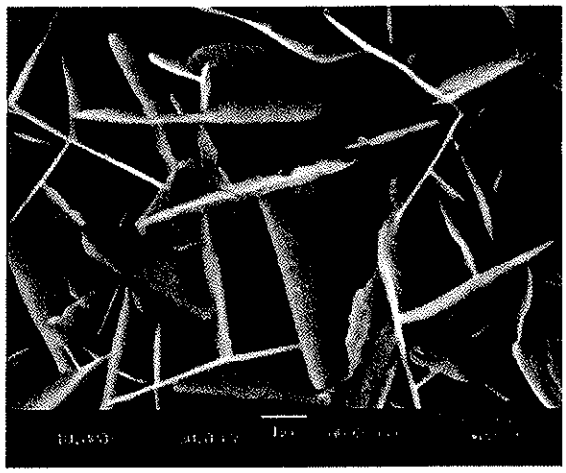
44. ábra: A „gyors hűtés" során készített anód pásztázó elektron-mikroszkópos felvétele (N=1500x) [1=Fe, 2=Fe-Zn, 3=Zn]

Az öntést követően az anódot platina kosárba helyeztem, majd 100 A/m^2 –es áramsűrűség mellett 30 °C-on cink-szulfátos elektrolitban 24 órán keresztül oldottam. A kísérlet végén az anód felületéről ismét SEM felvételeket készítettem (45 - 46.

ábra), melyeken jól látható, hogy az anódot alkotó fémes cink kioldódik, míg a lamellásan kristályosodott szemcsék nem oldódtak a raffinálás során. E szemcsés fázisok itt is anódiszapként a cella alján gyűltek össze. Az anódiszap SEM felvételeit a 47. és a 48. ábra mutatja.

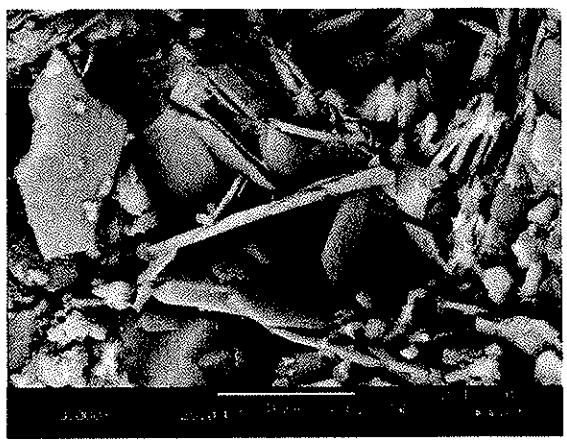


45. ábra: SEM felvétel a „gyors hűtés során készített anód felületéről. (elektrolízis után) (N=10000x)



46. ábra: SEM felvétel a „gyors hűtés során készített anód felületéről. (elektrolízis után) (N=10000x)

47. ábra: A „gyors hűtéssel" készített anód elektrolitos raffinálása során képződött anódiszap SEM felvétele (N=1000x)



48. ábra: A „gyors hűtéssel" készített anód elektrolitos raffinálása során képződött anódiszap SEM felvétele (N=3000x)

Az anódöntést, valamint az anódos oldást háromszor megismételtem, majd az elektrolitos raffinálás során képződött anódiszapot ICP spektrométerrel megelemeztem. Az anódiszap kémiai összetétele a 8. táblázatban látható.

Elem	Összetétel [%]
Zn	67,57
Fe	22,11
Al	9,86
Pb	0,44

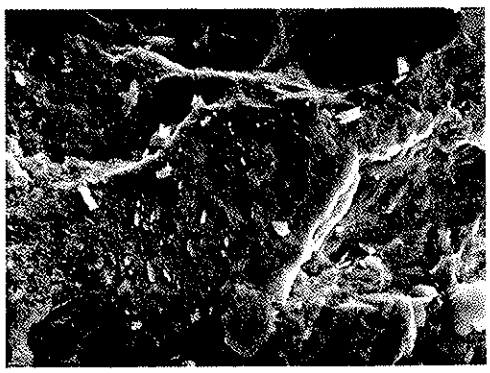
8. táblázat: A „gyors hűtéssel" készített anód elektrolitos raffinálása során képződött anódiszap kémiai összetétele

Az intenzív hűtés (690 °C ról 0 °C-ra) alkalmazása és a hagyományos úton készített (460 °C-ról öntött) anódok elektrolitos raffinálása során képződött anódiszap kémiai összetétele (8. és 5. táblázat) különböző. A „gyors hűtés" által készült anód elektrolitos raffinálása során képződött anódiszap cinktartalma 87,017 %-ról 67,57 %-ra csökkent, vastartalma 8,96 %-ról 22,11 %-ra nőtt, míg mennyisége csak harmada lett a 460 °C-ról öntött anódok elektrolitos raffinálása során képződött anódiszapjának. A cellafeszültség 0,5-0,6 V között változott, míg a katódos és anódos áramhatásfok 92-94 % volt.

Mivel az intenzív hűtés alkalmazása speciális berendezést igényel, valamint figyelembe véve azt, hogy az olvadékot magasabb hőmérsékletre kell hevíteni (nagyobb energiafelhasználás), ezért a további kísérletekben, a 460 °C-ról öntött anódot használtam.

4.6. Oldattisztítás

Vizsgálataim során azt tapasztaltam, hogy a keményhorgany anódos oldódása közben az anódtérben csapadékkiválás történik (29. ábra). A képződött csapadék SEM felvételét a 49. ábra mutatja. Kémiai összetételét tekintve főként vasat, kis mennyiségben alumíniumot és ólmot tartalmaz (EDS mérés alapján meghatározva). A csapadék pontos kémiai- és ásványos összetételének meghatározására sajnos nem volt lehetőségem, azonban feltételezhetően vas- és alumínium hidroxidból, valamint ólom-szulfátból áll, melynek feltételezését a következő alfejezetekben igyekszem bizonyítani.



49. ábra: A keményhorgany elektrolitos raffinálása közben képződött csapadék SEM felvétele

4.6.1. A vas kiejtése

A vassal telített fémes cink fázis anódos oldódása, valamint a képződött anódiszap kémiai oldódása által oldatba jutó kétvegyértékű vasionok már 2-es pH értéken a levegő oxigénjének jelenlétében (nyitott cella) az alábbi reakció szerint oxidálódnak:

$$2Fe^{2+} + \frac{1}{2} O_2 (g) + 5H_2O = 2Fe(OH)_3 + 4H^+ \qquad (17)$$

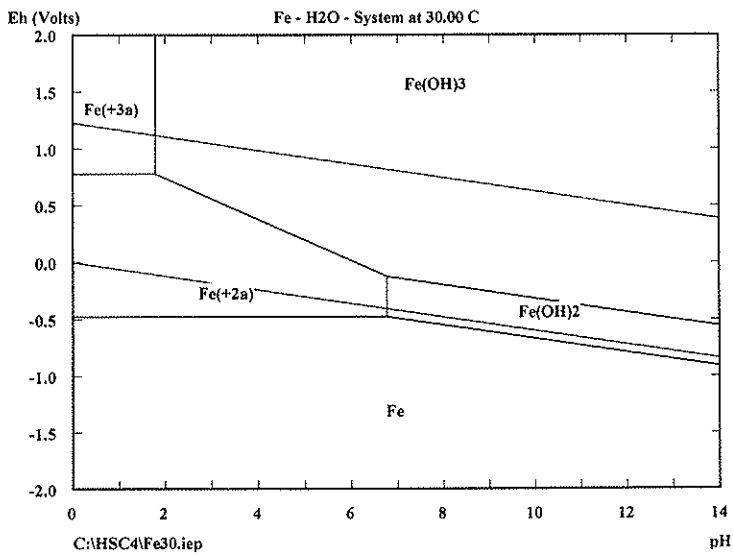
Azonban ez a reakció rendkívül lassú, így a vas(II)-hidroxid képződésével is számolnunk kell:

$$Fe^{2+} + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+ \quad (18)$$

Mivel a vas(II)-hidroxid csapadék nehezen szűrhető, ezért az ipari megvalósíthatóságot szem előtt tartva, az anolit oldatot hidrogén-peroxid adagolásával oxidáltam, miáltal az Fe(II)-ionok Fe(III) ionokká oxidálódtak. Ezt követően cink-oxid adagolásával az oldat pH értékét 4-esre növeltem, s ennél a pH értéknél már az összes vas jól szűrhető vas(III)-hidroxid formájában kiejthető:

$$2Fe^{3+} + 3H_2O + 3ZnO = 2Fe(OH)_3 + 3Zn^{2+} \quad (19)$$

A vas(III)-hidroxid csapadék képzésének további előnye, hogy felületén egyéb szennyezőket is képes adszorbeálni.



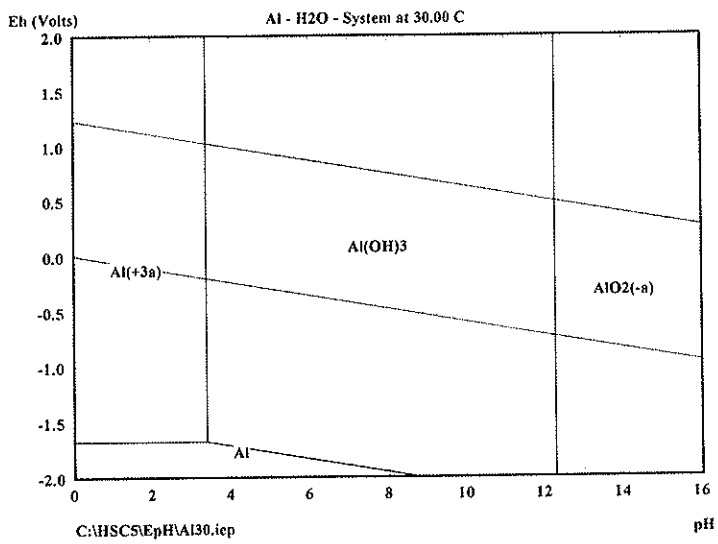
50. ábra: Fe-H_2O rendszer Pourbaix diagramja 30 °C-on[69]

4.6.2. Az alumínium hidrolízise

Mivel az alumínium standard elektródpotenciálja (-1,685 V) negatívabb, mint a cinké, így az anód-, ill. az anódiszap oldódása következtében a beoldódott alumínium elszennyezi az anioncserélő membránnal ellátott cella anolit oldatát. Ugyanakkor az alumínium, az alkalmazott pH tartományban (pH = 3-5) az alábbi reakció alapján könnyen hidrolizál:

$$Al^{3+} + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3H^+ \qquad (18)$$

Az 51. ábrán jól látható, hogy a három vegyértékű alumíniumion, közel 3,3-as pH-értéken hidroxid csapadék formájában kiejthető.



51. ábra: Al-H_2O rendszer Pourbaix diagramja 30 °C-on[69]

4.6.3. Az ólom precipitációja

Az ólom(II)-szulfát oldhatósági szorzata 25 °C-on $2{,}53 \cdot 10^{-8}$[70], ami azt mutatja, hogy az ólom szulfátos alakban igen rosszul oldódik. Ebből következően a raffinálás során a szulfátos elektrolitba beoldódott ólom az alábbi reakció szerint kiválik:

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} = PbSO_4 \qquad (19)$$

4.6.4. Cementálás cinkporral

A cinknél pozitívabb standard elektródpotenciállal rendelkező fémeket (Me = Cd, Cu, Co, Ni stb.) a szennyezett cink-szulfátos elektrolitból cinporos cementálással ejtettem ki az alábbi reakció szerint 4-es pH értéken 60 °C-on két órás kezelés során:

$$Zn + Me^{2+} = Zn^{2+} + Me \qquad (20)$$

4.7. A kidolgozott technológiai körfolyamat

Az előző fejezetekben megállapított tudományos eredményekre építve egy új hidrometallurgiai eljárást dolgoztam ki, melynek folyamatvázlata az 52. ábrán látható.

A 460 °C-on öntött majd szobahőmérsékletre hűtött anódokat a kifejlesztett multicellás elektrolizáló berendezésbe (33. ábra) helyeztem, majd egyenáram hatására 100 A/m^2-es katódos áramsűrűség alkalmazása mellett 30 °C-on cink-szulfátos oldatban raffináltam. A szennyezett anolit oldatot 24 órás elektrolízis után a 4.6-os fejezetben részletesen ismertetett oldattisztítási módszerekkel kezeltem, majd a tisztított oldatot a kád katódterébe helyeztem, miután a kád anódterét a cinkben szegény katolit oldattal töltöttem fel. Ezután a raffinálást tovább folytattam 5 napon keresztül, természetesen 24 óránként az anolit oldatot tisztítottam, majd a katódtérbe járattam a körfolyamat alapján.

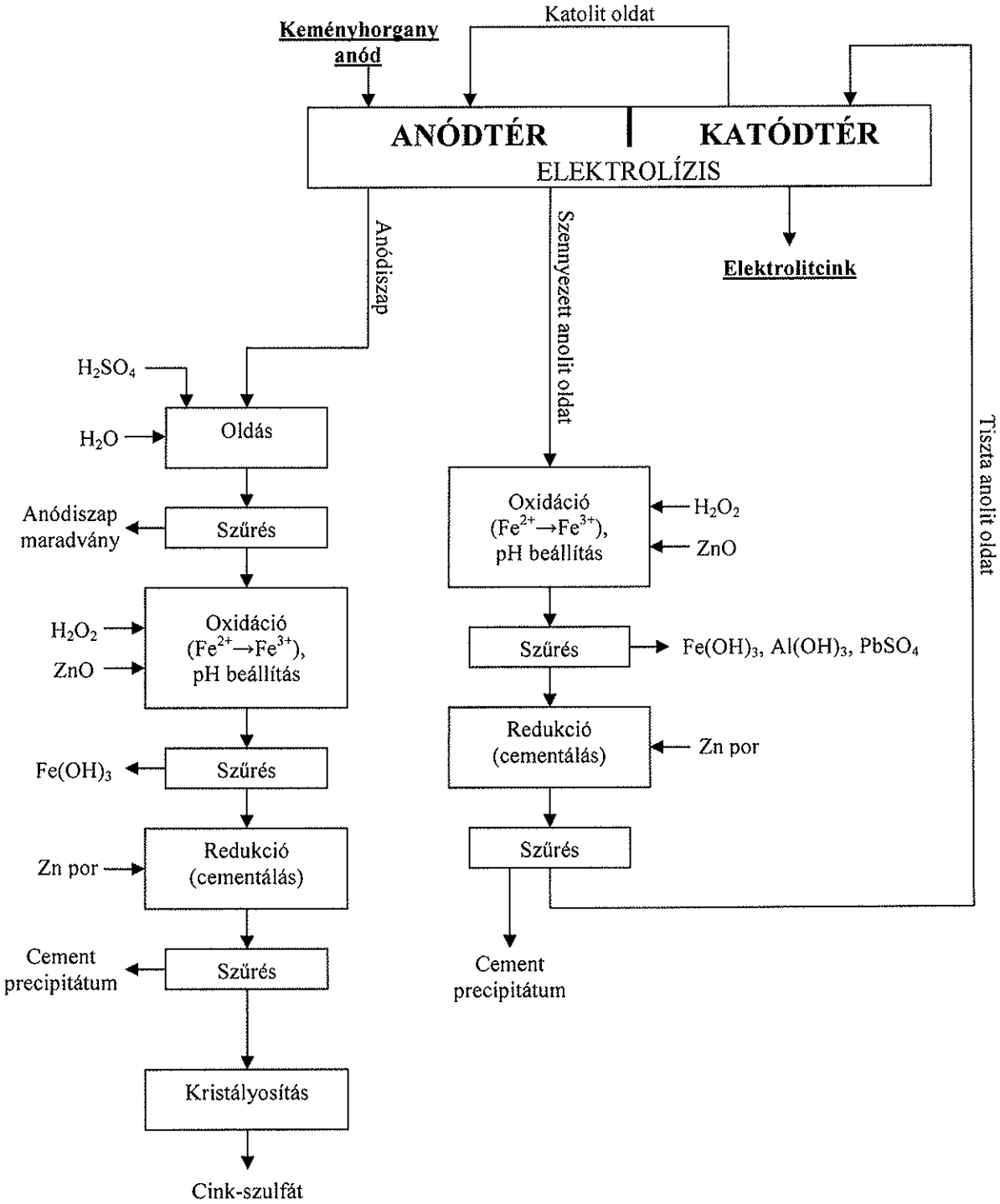
A kísérletet többször megismételtem, miközben a szűrési technika finomításán folyamatosan dolgoztam. Az eljárást addig fejlesztettem, míg a katód cinktartalma el nem érte a 99,995 %-ot.

Elemek	Katódcink összetétele (%)
Zn	Min 99,995
Al	< 0,001
Fe	0,002
Pb	< 0,001

9. táblázat: A katódcink kémiai összetétele

A kísérletek során megállapítottam, hogy a katódos és anódos áramhatásfok 90-94 %, míg a fajlagos elektromos energiafelhasználási költség körülbelül 600 kWh/t cink. A képződő anódiszap mennyisége 25-35 %-a az oldódó anód kiindulási tömegének.

Az anódiszapot szobahőmérsékleten 2 mol/dm^3-es koncentrációjú kénsavas oldattal kezeltem, miközben az anódiszap 98-99 %-a teljesen feloldódott. Az anódiszap maradványt szűréssel eltávolítottam a szennyezett oldattól, majd hidrogén-peroxiddal feloxidáltam a két vegyértékű vasat három vegyértékűvé. Ezt követően cink-oxiddal az oldat pH-ját 4-es értékre állítottam be, miközben a képződő csapadékot szűréssel eltávolítottam. Feltételezhetően az oldat kis mennyiségben tartalmazhatott a cinknél pozitívabb standard elektródpotenciállal rendelkező fémeket (Cd, Cu, Co, Ni stb.), ezért cinkporral kezeltem 4-es pH értéken 60 ^{o}C-on két órán keresztül. A tiszta oldatból a cinket kristályosítással ejtettem ki cink-szulfátként. Az eljárás optimalizálása, valamint az anyag- és energiamérleg számítása nem volt célja a tudományos munkámnak.



52. ábra: A keményhorgany cinktartalmának visszanyerésére kidolgozott új hidrometallurgiai eljárás folyamatvázlata

5. ÖSSZEFOGLALÁS

A tűzihorganyzás során „alsó salak" (más néven keményhorgany) képződik, amely a horganyzó kád alján gyűlik össze, ahonnan időszakonként el kell távolítani a zavartalan üzemvitel és a megfelelő minőségű bevonatképzés érdekében. A keményhorgany cinktartalma legkevesebb 92 tömeg-%, tehát értékes (másodnyers)anyag, azonban egyes szennyezői miatt veszélyes melléktermékének is minősül. Legfontosabb szennyezői a vas, az alumínium és az ólom, azonban csekély mennyiségben tartalmaz rezet, kadmiumot, nikkelt, mangánt és kobaltot, mely utóbbi elemek diffúziós folyamatokon keresztül az acél szubsztrátból kerülnek bele.

A keményhorgany újrahasznosítása szokásosan és többnyire pirometallurgiai módszerekkel történik, melyeknek több hátrányos tulajdonsága is van, például a magas energiafelhasználás és bizonyos káros anyagok kibocsátása. Mindezekre figyelemmel, a tudományos kutató munkám során alapvető célkitűzésem az volt, hogy a korábban kidolgozott és szokásosan alkalmazott kezelési eljárások hátrányait minél teljesebb mértékben kiküszöbölve, tudományos megalapozását adjam egy olyan új környezetbarát hidrometallurgiai eljárásnak, amellyel alacsony energiafelhasználás és a lehető legkisebb környezetterhelés mellett nyerhető vissza a keményhorgany értékes cinktartalma.

Az új hidrometallurgiai eljárás alapja az a felismerés, hogy cink-szulfát oldatban egyenáram hatására a keményhorgany salakból öntött anód fémes cinktartalma oldatba vihető, majd a katódon redukálható. Az elektrolitos raffinálás során nem csak a cinknél elektronegatívabb alumínium, hanem az annál pozitívabb szennyező elemek (Fe, Pb) is oldódnak, csökkentve ezzel az egyazon cellában leválasztható katódcink minőségét. A visszanyert cink kívánt tisztaságának elérése céljából anioncserélő membránt (IONAC SYBRON) helyeztem az anód és a katód közé, lehetőséget teremtve ezzel egy indirekt úton történő oldattisztítási folyamat beiktatására. Ennek során az elektrolitot szennyező vasat és alumíniumot hidrolízis útján ejtettem ki a cink-szulfátos anolitból, míg a cinknél pozitívabb elektródpotenciállal rendelkező szennyezőket cinkporos cementálással. Az oldattisztítást követően a tiszta cink-szulfátos elektrolitot az elektrolizáló cella

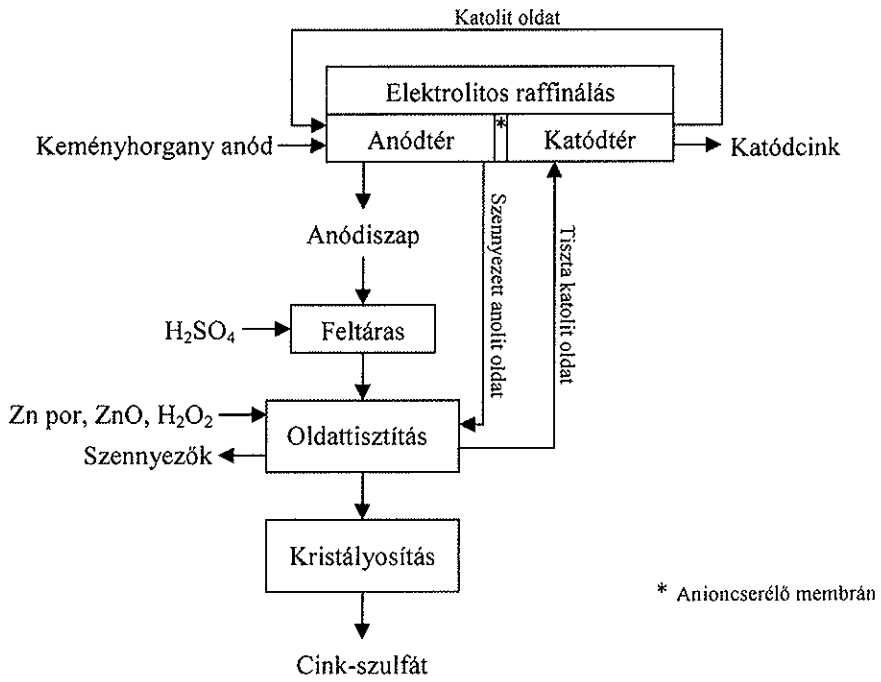
katódterébe vezettem vissza, lehetővé téve ezzel a cinkionok folyamatos redukcióját a katódon. Az eljárás egyes technológiai lépéseit addig fejlesztettem, amíg a katódcink minősége el nem érte a piaci szükségleteket kielégítő SHG (Special High Grade) minőséget. A katolit-oldat megfelelően nagy tisztaságának biztosítása azért is szükséges, mert már kicsiny szennyező-elem koncentráció esetén a katódcink leválasztási hatásfoka és struktúrája (egyenetlen réteg) is romlik, mely utóbbi a membrán sérülését, valamint élettartamának csökkenését vonhatja maga után.

Mivel az anód fémes cinktartalmának elektrokémiai oldása, illetve katódos leválasztása közben vegyületbontás nem történik, ezért az eljárás fajlagos energiafelhasználása jóval kisebb, mint az oldhatatlan anódos elektrolitikus cinkleválasztásé. A cellában az oldat elektromos vezetését döntő mértékben az anionok (szulfát-, illetve hidroxid-ionok) biztosítják, mivel a kationok transzportját - az anódtérből a katódtérbe - gátolja e két teret elválasztó anioncserélő membrán.

A raffinálás során a keményhorganyt szintén alkotó, a tiszta cinkhez képest pozitívabb standard elektródpotenciállal rendelkező vas-cink intermetallikus vegyületfázisok semlegeshez közeli pH tartományban számottevően nem oldódnak, azaz anódiszap formájában az elektrolizáló cella alján gyűlnek össze. Az anódiszap mennyisége és cinktartalma számottevően csökkenthető az anódkészítés során alkalmazott „gyors hűtés" hatására (690 °C-ról 0 °C-ra). E speciális anódöntés során azt tapasztaltam, hogy a kristályosodás közben a vassal szennyezett cink olvadékból tiszta vas szemcsék is képződnek.

Az elvégzett tudományos kísérletek alapján megállapítottam, hogy a keményhorgany fémes cinktartalma (65-75 %) alacsony energiafelhasználás mellett (kb. 600 kWh/t) kinyerhető az elektrolitos raffinálás során. A főként intermetallikus vegyületfázisokból álló anódiszap (25-35 %) cinktartalma kénsavval történő oldást és oldattisztítást követően kristályosítással (cink-szulfát) nyerhető ki.

A kidolgozott új eljárás egyszerűsített technológiai körfolyamatát az alábbi ábra mutatja be:



53. ábra: A keményhorgany cinktartalmának visszanyerésére kidolgozott új hidrometallurgiai eljárás egyszerűsített folyamatvázlata

6. AZ ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

1. *Röntgendiffrakciós és elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálatok segítségével bebizonyítottam, hogy a tűzihorganyzás során képződő keményhorgany salakból öntött anód vas-cink intermetallikus vegyületfázisai egyenáram alkalmazása során nem oldódnak cink-szulfátos elektrolitban 30 °C-on, 100-150 A/m^2-es áramsűrűség alkalmazása mellett, míg fémes cinktartalma oldatba vihető, majd az oldódást követően alumínium katódon redukálható.*

2. *Elektrokémiai polarizációs vizsgálat segítségével kimutattam, hogy a keményhorgany elektrolitos raffinálása során a cellafeszültség az anódos túlfeszültség tagon keresztül csökkenthető, ha az intermetallikus vegyület szemcséket az anód felületéről időszakosan eltávolítjuk. A technológiai művelet megvalósítható anódrázással.*

3. *A keményhorganyt alkotó fémes cink elektrolitikus raffinálásának tanulmányozása céljából kifejlesztettem egy kétterű cellát, valamint egy multicellás kisméretű elektrolizáló kádat. Bebizonyítottam, hogy az anód és katód közé anioncserélő membrán diafragmát helyezve, az anolit-oldat szennyezőinek transzportja (az anódtérből a katódtérbe) megakadályozható, lehetővé téve ezzel a nagytisztaságú cink katódos leválasztását, indirekt úton történő oldattisztítást követően.*

4. *Bebizonyítottam, hogy az anódiszap mennyisége és cinktartalma számottevően csökkenthető, ha „gyors hűtést" alkalmazva (690 °C-ról 0 °C-ra) öntünk anódokat. Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálattal kimutattam, hogy „gyors hűtés" során a vassal szennyezett cink olvadékból tiszta vas szemcsék is kristályosodnak (szegregálódnak), csökkentve ezzel az öntött anód vas-cink intermetallikus vegyületfázisainak cintartalmát.*

5. *Laboratóriumi kísérletekre alapozva egy új hidrometallurgiai eljárást dolgoztam ki a tűzihorganyzás során képződő keményhorgany melléktermék értékes cinktartalmának visszanyerésére, melynek főbb technológiai lépései a következők:*
   a. *Anódöntés: A keményhorganyból 460-470 °C-on – a tűzihorganyzás hőmérsékletéről indulva – vagy 690 °C-ról gyors hűtést alkalmazva anódot öntünk.*
   b. *Elektrolitos raffinálás: A keményhorgany salakból öntött anódot anioncserélő membránnal elválasztott elektrolizáló cella anódterébe helyezzük, majd egyenáram alkalmazásával fémes cinktartalmát oldjuk, miközben a cella katódterében nagytisztaságú cinket választunk le alumínium katódon. A katódos leválasztást követően a cinkben szegény katolit oldatot a cella anódterébe járatjuk vissza, miközben az oldattisztítási folyamatból kilépő 100-150 g/dm^3 cinket tartalmazó tiszta anolit oldatot az elektrolitikus cella katódterébe vezetjük.*
   c. *Oldattisztítás: Az anódtérben képződött szennyezett anolit oldatot pH szabályozással (vas és alumínium kiejtése hidroxid csapadékként) és cinkporral történő kezeléssel (cementálassal) tisztítjuk, mely utóbbi műveletben a cinknél pozitívabb standard elektródpotenciállal rendelkező fémeket (Cu, Co, Cd, Pb stb.) ejtjük ki.*
   d. *Anódiszap kezelése: Az elektrolitos raffinálás során képződött anódiszapot kénsavas oldattal kezeljük, majd a kapott oldatot pH szabályozással és cinkporral történő cementálással tisztítjuk. A tiszta cinktartalmú oldatot kristályosítjuk értékes cinktartalmának visszanyerése céljából.*

7. ANGOL NYELVŰ ÖSSZEFOGLALÓ (SUMMARY)

During the hot dip galvanizing process a considerable amount of zinc bottom dross is formed as a by product, accumulating at the bottom of galvanizing pot. This must be eventually removed from the zinc molten bath in order to maintain the quality of the galvanized product. As its zinc content of the bottom dross exceeds 92 mass percent, it is a valuable by product, however it is classified as a dangerous waste. Its main impurities are iron, aluminum and lead, however, it contains also copper, cadmium nickel, manganese and cobalt in trace amount, originating from the substrate steel.

In industrial applications, zinc bottom dross is recycled by pyrometallurgical processes requiring high energy consumption and furthermore produces large amounts of gases such as carbon oxides which contribute to the green house effect. Taking into consideration the above mentioned reasons, my objective was to establish a new environmentally friendly process by which the zinc contained in the bottom dross can be recovered with low energy consumption.

The new hydrometallurgical process relies on the fact that metallic zinc can be dissolved from zinc bottom dross in zinc sulfate media by application of direct current. After electrochemical dissolution, zinc ions are reduced on an aluminum cathode, closing the electrochemical loop in the cell. During electro-refining, small quantities of aluminum as well as more noble metals – relative to the normal electrode potential of zinc - dissolve in aqueous media, reducing the quality of the cathodic zinc. With the aim of improving the quality of the cathodic zinc deposit, an anion exchange membrane (IONAC SYBRON) is placed between the anode and the cathode – permitting purification of the impure anolyte solution. By means of pH adjustment and cementation, performed by addition of zinc oxide and zinc dust, impurities may be precipitated from the zinc sulfate containing solution. The PLS (purified liquid solution) can be transferred into cathode chamber of electrorefining cell enabling reduction of zinc ions on the cathode. The different operational steps of the new hydro-electrometallurgical process were developed until the cathode zinc deposit reached the SHG (Special High Grade) quality. A pure zinc rich solution is essential as

small amounts of impurities give rise to irregular cathode deposits and furthermore, may damage the anion exchange membrane.

During the electrochemical dissolution and cathodic electrodeposition, decomposition of water does not take place, thus the specific electrical energy consumption of the electrorefining stage is considerably lower relative to insoluble anode electrolysis.

During anodic dissolution a considerable amount of anode slime is produced, this consists of iron-zinc intermetallic phases that accumulate at the bottom of electrorefining cell (anode chamber). It was stated that by the application of "rapid cooling" technique (from 690 °C to 0 °C) in the anode casting operation, the amount of anode slime and its zinc content can be reduced due to the formation of iron crystals generated during anode casting.

It was assessed by performance of various experiments that metallic zinc (65-75 %) of bottom dross can be recovered with an electrical energy consumption of 600 kWh/t. The zinc containing anode slime (25-35 %) can be recycled by a conventional hydrometallurgical process involving leaching, solution purification as well as crystallization. The cathodic and anodic current efficiencies were found to be 90-94 %.

The simplified process flow sheet of the new hydrometallurgical method is illustrated in the following figure:

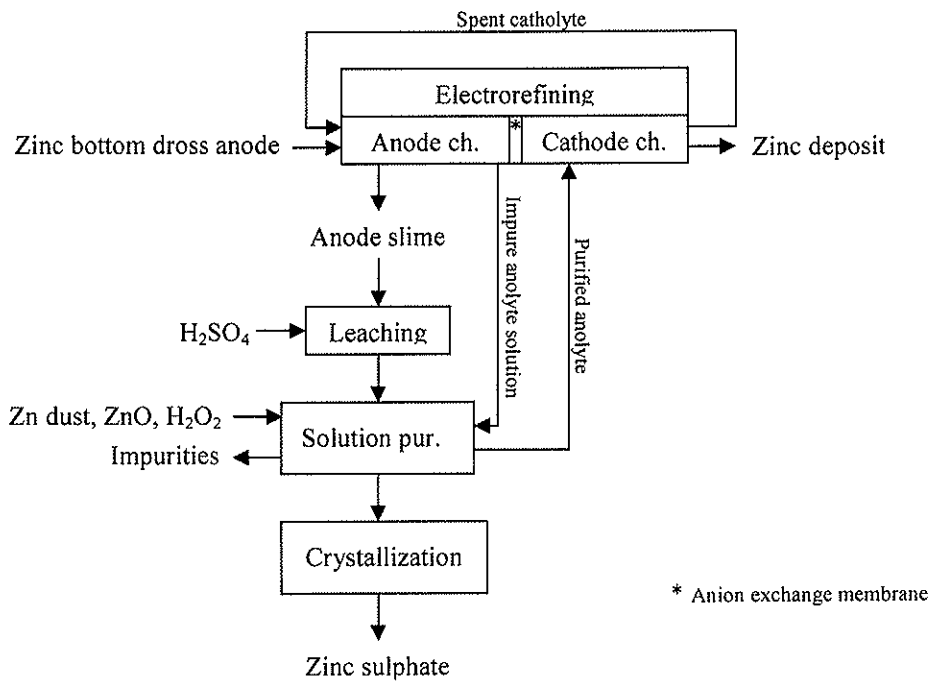


Figure 54: Simplified process flow sheet of the new hydrometallurgical method for recovery of zinc from zinc bottom dross

8. A TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK HASZNOSÍTÁSA

A világ cinktermelése évente körülbelül 9,5 millió tonna, melyből 7,4 millió tonna a cinkércek feldolgozásából, 2,1 millió tonna pedig a cinktartalmú melléktermékek újrahasznosításából származik. A termelt cinkből 3,3 millió tonnát a horganyzók használnak fel felületvédelmi kezelés céljából, mely technológia során évente 0,8 millió tonna cinktartalmú salak képződik, mely éves szinten hazánkban 700-800 tonna, Európában 50-60 ezer tonna. E melléktermék újrahasznosítását főként pirometallurgiai módszerekkel próbálják megoldani, melyek környezetterhelése és energiafelhasználási költsége is magas. Ezzel szemben a tudományos munkám során kidolgozott új hidrometallurgia eljárás környezetbarát, elkerüli az üvegházhatást okozó káros gázok képződését, fajlagos energiafelhasználási költsége pedig alacsony (oldható anódos elektrolízis: 600 kWh/t cink, oldhatatlan anódos elektrolízis: 3200 kWh/t cink). A kidolgozott eljárás megkapta az Alkotói Nívódíjat és a Genius Díjat. Az eljárás számos hazai és külföldi befektető, valamint kutatóintézet figyelmét felkeltette, jelenleg a Técnicas Reunidas (TR) Kutatási és Fejlesztési Laboratóriumában, Spanyolországban technológiai fejlesztés alatt áll.

A tudományos munkám során nyert tapasztalataimat felhasználva jelenleg további három új vizes közegű – membrán technológiát alkalmazó - eljárás (CLEANLEAD, LEADAL, HYDROWORLD) kifejlesztésén dolgozom a TR kutatóintézetében, melyek az ólom környezetbarát visszanyerését (elhasznált akkumulátorokból), valamint a hidrogén „Mint a jövő energiaforrása" alacsony energiafelhasználás mellett történő előállítását tűzték ki célul.

KÖSZÖNETNYILVÁNYÍTÁS

Ezen értekezés elkészítésében sokan és sokféleképpen voltak segítségemre.

Mindenekelőtt megköszönöm Dr. Török Tamás egyetemi docens, tudományos témavezetőm hathatós irányítását, tanácsait és javító szándékú kritikai észrevételeit.

Köszönet illeti Dr. Kékesi Tamás egyetemi docenst, akin keresztül megismertem a hidro- és elektrometallurgia tudományterületének modern kutatási módszereit.

Köszönettel tartozom Dr. Kaptay György egyetemi tanárnak, aki a kutatószemináriumi védések során szakértő tüzetességgel segített az elméleti részletek szabatosabb kidolgozásában.

Köszönetemet fejezem ki a Salgótarjáni Acélárugyár vezetőinek, akik anyagi támogatásukkal segítették a tudományos kutatásaimat.

Köszönetet mondok Dr. Károly Gyula egyetemi tanárnak, aki szakmai tanácsaival segítette munkámat.

Külön köszönetet mondok Dr. Sulyok András egyetemi adjunktusnak, aki ráirányította figyelmemet a cink másodlagos nyersanyagokból történő visszanyerésének jelentőségére.

Köszönetet mondok Dr. Simcsák István főiskolai docensnek, aki hathatós tanácsaival segítette a laboratóriumi kísérleteim kidolgozását.

Köszönettel tartozom Ferenczi Tibor tanszéki mérnöknek, aki szintén sokat segített a laboratóriumi mérések összeállításában, valamint külön köszönettel tartozom baráti tanácsaiért.

További köszönetemet szeretném kifejezni Bucz Erzsébet technikusnak, sokoldalú segítségéért, valamint Tisza Kálmán mechanikusnak, a technológiai kérdésekben nyújtott segítségért.

Köszönettel tartozom Kovács Árpád tanszéki mérnöknek, a pásztázó elektronmikroszkópos felvételek lehető legjobb minőségben történő elkészítéséért.

Ipari vonatkozásban megköszönöm Török Péter technológiai főmérnök (Dunaferr Rt. METAB Kft.) kémiai elemzésekben végzett munkáját.

Tudományos munkámat személyes nemzetközi kapcsolatokkal is elő tudtam segíteni. Finnországból a Helsinki Műszaki Egyetem Metallurgiai Intézetének

professzora Dr. Heikki Jalkanen sokat segített az elektrokémia tudományterületének megértésében.

Végezetül, de nem utolsó sorban külön megköszönöm szüleimnek éveken át tartó biztatását, türelmét és anyagi támogatását.

9. IRODALOMJEGYZÉK

[1] D. Andrews, A. Raychaudhuri, C. Frias: Environmentally sound technologies for recycling secondary lead. Journal of Power Sources, 2000, pp.124-129

[2] http://www.engitec.com/COMPACT.pdf

[3] Olli Hyvarinen, Kari Hietala: A new copper production method from Outokumpu, http://www.outokumpu.com/18939.epibrw

[4] Ionic liquids and their Use, Patent PCT/GB00/04306

[5] Mingming Zhang, Venkat Kamavaram, Ramana G. Reddy: New Electrolytes for aluminum production: Ionic liquids. JOM, November 2003, pp.54-57

[6] G. Díaz and D. Martín: Modified Zincex process: the clean, safe and profitable solution to the zinc secondaries treatment. Resources, Conservation and Recycling, Volume 10, Issues 1-2, April 1994, Pages 43-57

[7] http://www.teckcominco.com/presentations/technology/hydrozinc-aug03.pdf

[8] Michael B. Mooiman: Anodes and Anode reactions in aqueous electrometallurgy. JOM, March, 1993 pp. 40

[9] Gábor Csicsovszki, Tamás Kékesi and Tamás I. Török: Selective recovery of Zn and Fe from spent pickling solutions by the combination of anion exchange and membrane electrowinning techniques. Hydrometallurgy, Volume 77, April, 2005, pp. 19-28

[10] K. R. Schultz: Use of modular helium reactor for hydrogen production. World Nuclear Association, Annual Symposium 3-5 September 2003, London

[11] K. R. Schultz, L. C. Brown, G. E. Besenbruch, C. J. Hamilton: Production of hydrogen by nuclear energy; The enabling technology for the hydrogen economy. Progress report, General Atomic, San Diego, CA 92186, USA

[12] L. C. Brown, G. E. Besenbruch, J. E. Funk, A. C. Marshall, P. S. Pickard, S. K. Showalter: Highh efficiency generation of hydrogen fuels using nuclear energy. A nuclear energy research initiative (NERI) project for the U.S. Department of Energy. 6 May 2002

[13] Leanne M. Crosbie, Dr. Douglas Chapin: Hydrogen production by Nuclear heat. GENES4/ANP2003, Sep. 15-19, 2003, Kyoto, JAPAN, paper 022703

[14] James A. Lake, Richard R. Schultz: DOE advanced reactor Research. Nuclear Safety Research Conference. October 21, 2003

[15] Tomáš Havlík, Bruna Vidor e Souza, Andrea Moura Bernardes, Ivo André Homrich Schneider and Andrea Miškufová: Hydrometallurgical processing of carbon steel EAF dust. Journal of Hazardous Materials, In Press, Corrected Proof, Available online 25 January 2006

[16] Tomas Havlik, Martina Turzakova, Srecko Stopic and Bernd Friedrich: Atmospheric leaching of EAF dust with diluted sulphuric acid. Hydrometallurgy, Volume 77, Issues 1-2, April 2005, Pages 41-50

[17] N. Menad, J. N. Ayala, Fernando Garcia-Carcedo, E. Ruiz-Ayúcar and A. Hernández: Study of the presence of fluorine in the recycled fractions during carbothermal treatment of EAF dust. Waste Management, Volume 23, Issue 6, 2003, Pages 483-491

[18] S. A. Mikhail, A. M. Turcotte and J. Aota: Thermoanalytical study of EAF dust and its vitrification product. Thermochimica Acta, Volume 287, Issue 1, 25 September 1996, Pages 71-79

[19] J. A. Barrera-Godinez, T. J. O'Keefe and J. L. Watson: Effect of ultrasound on acidified brine leaching of double-kiln treated EAF dust. Minerals Engineering, Volume 5, Issues 10-12, October-December 1992, Pages 1365-1373

[20] T. W. Cheng: Combined glassification of EAF dust and incinerator fly ash. Chemosphere, Volume 50, Issue 1, January 2003, Pages 47-51

[21] D. Ionescu, T.R. Meadowcroft and P.V. Barr: Glassification of eaf dust: The limits for Fe_2O_3 and ZnO content and an assessment of leach performance. Canadian Metallurgical Quarterly, Volume 36, Issue 4, October 1997, Pages 269-281

[22] Gustavo Rossini and Andréa Moura Bernardes: Galvanic sludge metals recovery by pyrometallurgical and hydrometallurgical treatment. Journal of Hazardous Materials, In Press, Corrected Proof, Available online 16 November 2005,

[23] Vratislav Bednarik, Milan Vondruska and Marek Koutny: Stabilization/solidification of galvanic sludges by asphalt emulsions. Journal of Hazardous Materials, Volume 122, Issues 1-2, 30 June 2005, Pages 139-145

[24] Jorge M. Magalhães, João E. Silva, Fernando P. Castro and João A. Labrincha: Kinetic study of the immobilization of galvanic sludge in clay-based matrix. Journal of Hazardous Materials, Volume 121, Issues 1-3, 20 May 2005, Pages 69-78

[25] J.E. Silva, D. Soares, A.P. Paiva, J.A. Labrincha and F. Castro: Leaching behaviour of a galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media. Journal of Hazardous Materials, Volume 121, Issues 1-3, 20 May 2005, Pages 195-202

[26] J.E. Silva, A.P. Paiva, D. Soares, A. Labrincha and F. Castro: Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge. Journal of Hazardous Materials, Volume 120, Issues 1-3, 11 April 2005, Pages 113-118

[27] Jorge M. Magalhaes, João E. Silva, Fernando P. Castro and João A. Labrincha: Physical and chemical characterisation of metal finishing industrial wastes. Journal of Environmental Management, Volume 75, Issue 2, April 2005, Pages 157-166

[28] J. M. Magalhaes, J. E. Silva, F. P. Castro and J. A. Labrincha: Effect of experimental variables on the inertization of galvanic sludges in clay-based ceramics. Journal of Hazardous Materials, Volume 106, Issues 2-3, 30 January 2004, Pages 139-147

[29] Jitka Jandová, Tatána Stefanová and Romana Niemczyková: Recovery of Cu-concentrates from waste galvanic copper sludges. Hydrometallurgy, Volume 57, Issue 1, August 2000, Pages 77-84

[30] M. Loan, O.M.G. Newman, R.M.G. Cooper, J.B. Farrow and G.M. Parkinson: Defining the Paragoethite process for iron removal in zinc hydrometallurgy. Hydrometallurgy, In Press, Corrected Proof, Available online 3 January 2006

[31] Ellen H.M. Moors and Gerard P.J. Dijkema: Embedded industrial production systems: Lessons from waste management in zinc production. Technological Forecasting and Social Change, In Press, Corrected Proof, Available online 25 July 2005,

[32] Asokan Pappu, Mohini Saxena and Shyam R. Asolekar: Jarosite characteristics and its utilisation potentials. Science of The Total Environment, In Press, Corrected Proof, Available online 22 June 2005

[33] A. Agrawal, K. K. Sahu and B. D. Pandey: Solid waste management in non-ferrous industries in India. Resources, Conservation and Recycling, Volume 42, Issue 2, September 2004, Pages 99-120

[34] J. L. T. Hage and R. D. Schuiling: Comparative column elution of jarosite waste and its autoclaved product-evidence for the immobilization of deleterious elements in jarosite. Minerals Engineering, Volume 13, Issue 3, March 2000, Pages 287-296

[35] F. Elgersma, G. J. Witkamp and G. M. van Rosmalen: Incorporation of zinc in continuous jarosite precipitation. Hydrometallurgy, Volume 33, Issue 3, July 1993, Pages 313-339

[36] C. Stocks, J. Wood and S. Guy: Minimisation and recycling of spent acid wastes from galvanizing plants. Resources, Conservation and Recycling, Volume 44, Issue 2, May 2005, Pages 153-166

[37] Ulrich Kerney: Treatment of spent pickling acids from hot dip galvanizing. Treatment of spent pickling acids from hot dip galvanizing. Resources, Conservation and Recycling, Volume 10, Issues 1-2, April 1994, Pages 145-151

[38] Teruaki Arioka, Masahiko Hori, Tamotsu Toki, Atsuhisa Yakawa, Masahiro Morikawa: Growth mechanism of dross particles in molten Zn Baths. 5th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, Galvatech '2001 June 26-28, 2001 Brusseles, Belgium, pp. 393-400

[39] Joseph R. McDermid, Éric Baril, W.T. Thompson: Fe solubility in the Zn-Al-Fe system for use in continuous galvanizing and galvannealing. Galvatech'04 Conference Proceedings, 2004, pp. 491-499

[40] Jerzy Kozlowsky, Jan Laskawiec: Refining alloy zinc-iron with intermetallic phases Zn_nFe_m by formation phases Al_nFe_m. Intermetallics 8, 2000, pp. 1439-1442

[41] Akira Taniyama, Masahiro Arai, Toru Takayama, Masagu Sato: Initial stage reaction of Fe-Al and Fe-Zn Intermetallic Compounds during galvannealing process. Galvatech'04 Conference Proceedings, 2004, pp. 501-507

[42] Johann Strutzenberger, Reinhold Pree, Werner Maschek, Josef Faderl: Kinetic of dross formation and evolution of particle size distribution during bath transition. Galvatech'04 Conference Proceedings, 2004, pp. 871-881

[43] N. Qiang, N.-Y. Tang and G. R. Adams: Applications of Al Sensors in Continuous Galvanizing. The Minerals, Metals and Materials Society, Sensors and Modelling in Materials Processing: Techniques and Applications, 1997, pp. 397-407.

[44] J. Vangrunderbeek, P. Lens, B. Gay, E. Altafoglia, T. Massart: On-line aluminium sensors for continuous galvanizing baths. Galvatech 2001, June 26-28, Brussels, Belgium, pp. 469-473.

[45] Sarah Maniez, Guy Reumont, Pierre Perrot, Jacques Foct, Bruno Gay, Albano Piccinin, Serge Claessens: Thermodynamical Investigation of the Chromium Influence During Galvanizing and Galvannealing Reactions. Galvatech 2001, June 26-28, Brussels, Belgium, pp. 98-104.

[46] Dr. Yoshio Shindo: Effect of Different Alloying Elements in Steel on Galvanneal Coating Formation. Galvatech 2001, June 26-28, Brussels, Belgium, pp. 105-112.

[47] Takao Tsujimura, Atsushi Komatsu, Atsushi Andoh: Influence of Mg Content in Coating Layer and Coating Structure on Corrosion Resistance of Hot Dip Zn-Al-Mg Alloy Coated Steel Sheet. Galvatech 2001, June 26-28, Brussels, Belgium, pp. 145-152.

[48] Satoru Tanaka, Kazuhiko Honda, Akira Takahashi, Yasuhide Morimoto, Makotu Kurosaki, Hidetoshi Shindou, Kazumi Nishimura, Masaaki Sugiyama: The Performance of Zn-Al-Mg-Si Hot Dip Galvanized Steel Sheet. Galvatech 2001, June 26-28, Brussels, Belgium, pp. 153-160.

[49] http://app.nea.gov.sg/cms/htdocs/article.asp?pid=1538

[50]http://europa.eu.int/eurlex/pri/en/oj/dat/1998/l_165/l_16519980610en00200029

[51] www.zincrecycling.com/metallur.htm

[52] www.iza.com/zwo_org/Publications/ZincProtects/ZP1105/110503.htm

[53] Recycling circuit for zinc: http://www.iza.com/zwo_org/Publications/Zinc-Recycling/Zinc_coated_steel/Zcs-uk/Zcs-uk-1d.htm

[54] Recycling of galvanising process residues: www.iza.com/zwo_org/Publications/Zinc-Recycling/Zinc_coated_steel/Zcs-uk/Zcs-uk-3.htm

[55] Jerzy Kozlowski, Jan Laskawiec: Refining alloy zinc-iron with intermetallic phases Zn_nFe_m by formation phases Al_nFe_m. Intermetallics 8, 2000, pp. 1439-1442

[56] Zinc Recycling Technology: www.zincrecycling.com/Ego.htm, 2001. Október 9.

[57] EPA office of compliance sector notebook project profile of the nonferrous metals industry (EPA/310-R-95-010). US Environmental Protection Agency, Washington, DC 20460, September 1995

[58] Kanbara Shigeo, Arakawa Harumi, Gunji Naoki, Shoji Masahiro, Ito Saburo: Recovering method for zinc from dross produced zinc hot dipping. Patent, (58045340 A), 16/03/1983

[59] M.A. Barakat: The pyrometallurgical processing of galvanizing zinc ash and flue dust. JOM, August, 2003

[60] Fjalar Holmberg, Berndt Grönblom: Method of and aparatus for removal of metallic iron from zinc-containing materials such as zinc dross and iron-zinc compunds. Patent (696466), 1953

[61] Pásztor Gedeon, Szepessy Andrásné, Kékesi Tamás: Színesfémek metallurgiája. Egyetemi tankönyv, Tankönyvkiadó, Budapest, 1990

[62] Juan Blas Sitges Menendez, Perfecto Martin Sagrado, Alfonso Sanz Alonso: Refining process for zinc recovery. Patent (US 3902894), 1975, Szeptember 2

[63] Hughes Martin Luther: A new or improved process for the recovery of zinc from dross. Patent (GB739161), 1955, Október 26

[64] Uchida Sosuke: Recovery of zinc from zinc dross by melting. Patent 56072141 A, 1979, November 11.

[65] Uchida Sosuke: Recovering method for zinc from zinc dross by liquation. Patent (56102530 A), 1980, Január 1.

[66] Hartyáni Zsuzsanna: Zn tartalmú intermetallikus fázisok röntgendiffrakciós vizsgálatának eredményei (Qualitest Lb. Kft. részére). Föld- és Környezettudományi Tanszék, Veszprém, 2002. január 31.

[67] Dr. Horváth Zoltán: A cink kohászata. Tankönyv, Akadémiai Kiadó, Budapest 1961

[68] Kékesi Tamás: Az elektrolitos rézfinomításánál fellépő polarizáció kialakulása, jellemzői és befolyásolhatósága. Kandidátusi értekezés, Miskolc, 1991.

[69] Outokumpu Research Oy: HSC Chemistry 5.11 software

[70] http://www.ktf-split.hr/periodni/en/abc/kpt.html