

(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**ORSZÁGOS
TALÁL MÁNYI
HIVATAL**

**SZABADALMI
LEÍRÁS**
SZOLGÁLATI TALÁL MÁNY

(21) A bejelentés száma: 4627/90
(22) A bejelentés napja: 1990. 07. 26.

(40) A közzététel napja: 1992. 03. 30.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1994. 04. 28. SZKV 94/04

(11) Lajstromszám:

209 327 B

(51) Int. Cl.⁵

C 22 B 15/00
C 22 B 15/14

(72) Feltalálók:

Almáshegyi Lajos, Budapest (HU)
Horváth Csaba, Budapest (HU)
Varga Ferenc, Budapest (HU)
Zombori Ferenc, Budapest (HU)

(73) Szabadalmas:

Csepel Művek Fémmű, Budapest (HU)

(74) Képviselő:

Danubia Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

(54) **Salakképző keverék ólom- és óntartalmú primer rézanyagok
és rézhulladékok bázikus kemencében történő tűzi finomításához**

(57) KIVONAT

A találmány szerinti keverék
30–70 tömeg%vörösiszapból,
10–30 tömeg%kalciumoxidból, illetve annak sztöchi-
ometrikusan megfelelő mennyiségű kalciumkarbo-
nátból és/vagy kalciumhidroxidból,

14–30 tömeg%szilíciumdioxidból és
0–30 tömeg%galvániszapból
áll.

A jelen találmány tárgya salakképző keverék ólom és ón tartalmú primer rézanyagok és rézhulladékok bázikus bélésű kemencében történő tűzi finomításához.

Ismeretes, hogy a tűzi rézfinomítást kezdetben savanyú bélésű lángkemencében végezték (Edmund R. Thews: Metallurgische Verarbeitung von Altmetallen und Rührständen, Band II., Carl Hanser Verlag, München, 1951). Az eljárás során a híg folyós, jól kezelhető fémkohászati salak kialakításában jelentős mértékben részt vett a kemence kvarcbélése. Ennek természetes következménye volt, hogy a kémiai reakciók következtében fellépő rendkívül intenzív korrózió miatt a bélés meglehetősen rövid idő alatt elhasználódott.

A bázikus bélések bevezetésével megnövekedett a kemencék munkabéléseinek élettartama. Az eljáráshoz alkalmazott salak döntően a szennyezőelemek oxidjaiból állt és rendkívül viszkózus, nehezen kezelhető volt, esetenként táblássá vált. A salak rézoxid és réztartalma általában 50–70%-ra emelkedett, de olykor elérte a 80%-ot is. A magas rézoxid-tartalom következtében a salak egyes elemeinek infiltrációs képessége megnőtt és ez a bázikus bélés elhasználódását okozta. Hasonló hatása volt a króm-magnezit bélés oxid alkotói és a rézoxid egymásra hatása eredményeként bekövetkező eutektikum képződésnek is (F. Harders, S. Kienow: Feuerfestkunde; Herstellung, Eigenschaften und Verwendung feuerfester Baustoffe; Springer-Verlag, Berlin (Göttingen) Heidelberg, 1960).

A bórtrioxid olvadáspont csökkentő hatásának kihasználása, valamint a salak híg folyósságának növelése érdekében alkalmaztak olykor bórtrioxidot, illetve bórdioxidot hordozó anyagokat (kolemanit, asharit, bórsav) salakképzőként. Ez a viszkózitás csökkentése mellett az oxidsalak rézoxid tartalmát nem befolyásolta, ugyanakkor a bázikus bélés elhasználódását jelentősen siettetette.

A jelen találmánnyal ezért olyan megoldás kidolgozása a célunk, amely a hagyományos megoldásokkal szemben csökkenti a béléskorrózió sebességét, valamint a salak réztartalmát is, és ugyanakkor olcsó.

Találmányunk alapja az a felismerés, hogy a salak nem ideális állapotú egyensúlyi rendszer, hanem úgynevezett redoxi salak, melyben együttesen vannak jelen az alkotók alacsonyabb és magasabb fokozatú oxidjai, így például a Cu_2O és CuO , az FeO , az $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ stb. A salak egyes fázisait ezen oxidok, valamint ezek kémiai vegyületei alkotják, melyek a tűzi rézfinomítás során az oxigénpotenciál és a koncentráció függvényében alakulnak át.

A találmány alapja továbbá az a felismerés, hogy a Pb és Sn tartalmú primer rézanyagok és rézhulladékok bázikus bélésű kemencében történő tűzi finomítása során vastartalmú környezetszennyező ipari melléktermékből (vörösiszap), réztartalmú ipari melléktermékből (galvániszap), kalcium hordozóból (kalciumoxidból, illetve azzal ekvivalens mennyiségű kalciumkarbonátból és/vagy kalciumhidroxidból), kvarcból (SiO_2), továbbá a tűzi úton finomítandó rézből eltávolított szennyezőelemek oxidjaiból olyan többfokozatú vasoxid (FeO , $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, Fe_2O_3) bázis-

sú salakot képezhetünk, amelynek megfelelő időben és mennyiségben történő alkalmazásával a tűzi finomítás folyamata intenzifikálható, azaz azonos mértékű szennyezőtartalom esetén az adagidő csökken, illetve magasabb szennyezőtartalom esetén az adagidő nem nő, valamint melynek hatására a végsalak réztartalma a klasszikus eljárásokéhoz képest legalább 50%-kal csökkenthető.

A találmány szerint alkalmazott salakképző további előnye, hogy a bázikus kemencebéléssel szemben kevésbé korrozív és szennyezőorientált hatású, aminek eredményeképpen a kemencebélés élettartama is jelentős mértékben növekszik a hagyományos megoldásokhoz képest.

A kitűzött feladatot tehát olyan salakképző keverékekkel oldottuk meg, amely 30–70 tömeg% vörösiszapot, 10–30 tömeg% kalciumoxidot, illetve annak sztöchiometrikusan megfelelő mennyiségű kalciumkarbonátot és/vagy kalciumhidroxidot, 14–30 tömeg% szilíciumdioxidot és 0–30 tömeg% galvániszapot tartalmaz. A megadott értékek tömegszázalékok és jelen leírásban a továbbiakban a százalékban megadott mennyiségeken mindig tömegszázalékos értéket kell érteni.

A találmány szerint felhasznált vörösiszap a timföldgyártás legnagyobb mennyiségű mellékterméke, amely főleg vasoxidot, alumíniumoxidot, szilíciumdioxidot és nátriumoxidot tartalmaz (Műszaki Lexikon, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1974, 3. kötet, 1055. oldal). Az ugyancsak felhasznált galvániszap fémek elektrolízise, illetve galvanizálása során az elektrolit fürdőben összegyűlő iszap, amely fémoxidokat tartalmaz. Ezt a mérgező anyagoktól (veszélyes anionoktól) megtisztított formában használjuk fel.

A találmány szerinti megoldás alapvető előnye, hogy az alkalmazott salakképző minden alkotója könnyen hozzáférhető és rendkívül olcsó, sőt a vörösiszap és a galvániszap alkotók egyébként a környezetre káros hulladékot képeznek, így felhasználásuk környezetvédelmi szempontból is kedvező.

Kalciumhordozóként általában közvetlenül kalciumoxidot alkalmazunk, de lehetséges azzal ekvivalens mennyiségű kalciumkarbonát, illetve kalciumhidroxid adagolása is (1% kalciumoxidnak 1,32% kalciumhidroxid vagy 1,78% kalciumkarbonát felel meg), mert a finomítás hőmérsékletén ezek az anyagok kalciumoxiddá alakulnak át.

A találmány szerint nyert salak híg folyós, könnyen kezelhető és olvadáspontja alacsony. A végsalak réztartalma a klasszikus rézfinomítói salak réztartalmának csupán 50%-a, azaz a rézfinomítás hatékonysága növekszik.

Alapvetően kedvező tulajdonsága a találmány szerinti salakképzőnek, hogy a segítségével létrehozott salak a bázikus kemencebéléssel szemben nem agresszív, segítségével a finomítandó réz ólom- és óntartalma könnyedén, hatékonyan eltávolítható.

A találmány szerint alkalmazott salakképző olcsó,

így a rézfinomítás is olcsóbbá válik és kisebb energiával végezhető el.

A találmány további részleteit kiviteli példák segítségével ismertetjük.

A példákban ismertetett technológiákhoz az alábbi összetételű vörösiszapot (a) és galvániszapot (b) használtuk:

a) $\text{Fe}(\text{OH})_3$	54%
Al_2O_3	20%
TiO_2	5%
SiO_2	5,1%
MgO	0,02%
NiO	0,04%
PbO	0,02%
Na_2O	4,5%
Nedvesség:	R
b) CuO	23%
CaO	3%
C_2O_3	6%
SiO_2	0,6%
FeO	10%
NiO	1%
ZnO	15%
Al_2O_3	2%
Nedvesség:	R

1. példa

Az ölomtalanítás hatékonyságának vizsgálatára kísérletet végeztünk téglakemencében, amelynek során 5000 g 0,32% Pb és 0,17% Sn tartalmú betétet finomítottunk. A finomítandó rézolvadékot katódrez ólommal és ónnal való ötvöztetésével állítottuk elő. A salakozást dekantálással végeztük.

Salakképző összetétele:

54,64% vörösiszap
16,39% SiO_2
28,95% CaO .

Ebből dekantálásonként 30 g-ot adagoltunk be.

A betét egyharmadának beolvadása után elvégeztük az első salakképző beadagolást, majd rézcsövön keresztül 5 percen át levegőt fúvattunk be. Ezután salakozást végeztünk.

A salakképző adagolást, a levegőbefúvatást és a salakozást hasonló módon még hatszor végeztük el és utolsó lépésben a CuP_{10} előötvöztetett redukciót végeztünk, majd az anyagot öntöttük.

A fém kémiai összetételét az alábbi táblázat mutatja:

1. táblázat

Műveletek	Cu%	Pb%	Sn%	Cr%	O%	P%
Beolvasztás után	99,3	0,32	0,17	0,001	0,025	0,001
1. dekantálás után	99,03	0,15	0,12	0,001	0,49	0,001
2. dekantálás után	99,00	0,090	0,046	0,001	0,84	0,002
3. dekantálás után	99,20	0,073	0,019	0,001	0,68	0,001
4. dekantálás után	98,96	0,030	0,015	0,001	0,87	0,001
5. dekantálás után	99,21	0,012	0,015	0,001	0,76	0,002
6. dekantálás után	99,24	0,008	0,015	0,001	0,72	0,003
7. dekantálás után	99,34	0,003	0,012	0,001	0,63	0,002
Öntés után	99,83	0,004	0,012	0,001	0,14	0,002

2. példa

Lángkemencében végeztük 30 000 kg rézhulladék finomítását. A rézhulladékot folyamatosan olvasztottuk meg és mintegy 8 t beolvadása után 300 kg salakképzőt adagoltunk a fémolvadék felületére. A salakképző összetétele a következő volt:

54,64% vörösiszap
16,39% SiO_2 és
28,95% CaO .

Miután a fémfűrdő kb. 15 tonnányira növekedett, a kemence boltozatán át bevezetett lándzsákon keresztül a fűrdőt folyamatosan oxidáltuk.

A teljes beolvadást követő oxidáció befejezése után a fémfűrdőt lesalakoztuk és az oxidált rézolvadékot redukáló kemencébe csapoltuk át, ahol farönkökkel redukáltuk, majd anóda dormában öntöttük.

Az eljárás során folyamatosan mintákat vettünk az oxidáló kemencéből és ezeket elemeztük. A mintákat a 100 mm fűrdőmélység elérésekor és azt követően óránként vettük. A minták kémiai összetételét a 2. táblázat mutatja.

2. táblázat

A fém kémiai összetétele:

Minta	Cu%	Pb%	Sn%	Fe%	Ni%	Zn%	O%	Si%	Ca%
1.	99,23	0,098	0,048	0,004	0,040	0,013	0,54	0,001	0,001
2.	99,25	0,22	0,15	0,10	0,035	0,12	0,09	0,001	0,001
3.	99,11	0,094	0,013	0,002	0,021	0,001	0,66	0,001	0,001
4.	98,77	0,040	0,020	0,037	0,024	0,010	0,84	0,001	0,006
5.	98,65	0,027	0,018	0,009	0,035	0,004	1,07	0,001	0,003
6.	98,97	0,012	0,017	0,004	0,024	0,002	0,60	0,001	0,005

3. példa

Lángkemencében finomítottunk 50 000 kg különösen magas szennyezettségű rézolvadékokat. A rézolvadék 2,2% ólmot és 2,7% ónt tartalmazott.

Az eljárás során a betét 25%-ának beolvasztását követően az alábbi salakképzőt adagoltuk 2200 kg mennyiségben:

50,72% vörösiszap
18,81% SiO₂
27,00% CaO.
3,51% galvániszap.

A salakképző adagolás után oxidálást, majd salakozást és elődeoxidálást végeztünk. Ezután ismét salakképzőt adagoltunk 2,5 t mennyiségben. A második al-

kalommal beadagolt salakképző összetétele a következő volt:

54,64% vörösiszap
16,39% SiO₂
28,95% CaO.

A második salakképző beadagolás után ismét oxidálást, salakozást, majd redukálást és öntést végeztünk. Elődeoxidáló szerként réz- és vastartalmú ipari melléktermékeket, végdeoxidáló szerként CuP10 előtözetet alkalmaztunk. A salakképzést a már említett módon: egyszeri beadagolással, egyszeri lehúzással végeztük.

Az eljárás során az előoxidálásig 50 percenként, ezt követően 30 percenként mintát vettünk a fémolvadékból. A fém összetételének változását a 3. táblázat mutatja.

3. táblázat

A fém kémiai összetétele:

Minta	Cu%	Pb%	Sn%	Cr%	Fe%	Ni%	Zn%	Al%	S%	P%	O% 3.1
3.2	95,05	2,13	2,68	0,001	0,005	0,005	0,007	0,0009	0,0038	0,001	0,033
3.3	95,07	2,22	2,57	0,001	0,004	0,006	0,006	0,0021	0,0057	0,001	0,088
3.4	95,33	2,09	2,39	0,001	0,004	0,007	0,008	0,01	0,0047	0,002	0,138
3.5	95,65	1,89	2,25	0,002	0,002	0,005	0,004	0,01	0,0046	0,001	0,148
3.6	95,90	1,98	1,86	0,003	0,003	0,007	0,004	0,01	0,0038	0,003	0,166
3.7	97,12	1,44	0,97	0,001	0,003	0,009	0,003	0,007	0,0020	0,002	0,350
előoxidálás											
3.8	96,43	1,49	0,74	0,001	1,23	0,009	0,013	0,001	0,0080	0,005	
3.9	96,33	1,62	0,73	0,001	1,16	0,011	0,017	0,075	0,0117	0,006	
3.10	97,16	1,43	0,98	0,001	0,30	0,012	0,012	0,001	0,0122	0,022	
3.11	97,83	1,10	0,90	0,001	0,004	0,010	0,007	0,0008	0,0122	0,102	
3.12	98,05	0,80	0,92	0,001	0,004	0,010	0,002	0,0007	0,0094	0,179	
3.133*	98,60	0,47	0,80	0,001	0,006	0,010	0,004	0,0008	0,0088	0,000	

* a dezoxidált fémből vett próba

4. példa

Lángkemencében végeztük 30 t rézhulladék finomítását. A rézhulladékot folyamatosan olvasztottuk meg és 6 t beolvasztása után 300 kg salakképzőt adagoltunk a fémolvadék felületére. A salakképző összetétele a következő volt:

69,5% vörösiszap
10,1% kalciumoxidnak megfelelő mennyiségű kalciumkarbonát
19,4% szilíciumoxid.

Miután a megolvadt betét mennyisége 12 tonnára növekedett, a kemence boltozatán át bevezetett lándzsákon keresztül a fűrdőt folyamatosan oxidáltuk. A teljes beolvadást követő oxidáció befejezése után a fémfűrdőt lesalakoztuk és az oxidált rézolvadékokat redukáló kemencébe csapoltuk át, ahol farönkkel redukáltuk, majd anóda formába öntöttük. Az eljárás során folyamatosan 45 percenként mintákat vettünk az oxidáló kemencéből és ezeket elemeztük. A fém kémiai összetételét a 4. táblázat mutatja.

4. táblázat

A fém kémiai összetétele:

Minta	Cu%	Pb%	Sn%	Fe%	Ni%	Zn%	O%	Si%	Ca%
1.	99,31	0,062	0,022	0,003	0,05	0,005	0,46	0,001	0,001
2.	99,14	0,18	0,095	0,005	0,04	0,23	0,012	0,001	0,002
3.	98,85	0,11	0,072	0,008	0,05	0,001	0,74	0,001	0,002
4.	98,72	0,083	0,064	0,006	0,04	0,002	0,82	0,002	0,001

Minta	Cu%	Pb%	Sn%	Fe%	Ni%	Zn%	O%	Si%	Ca%
5.	98,86	0,051	0,041	0,005	0,03	0,001	0,95	0,002	0,003
6.	98,75	0,029	0,033	0,004	0,03	0,001	1,05	0,001	0,001
7.	98,87	0,016	0,025	0,004	0,03	0,001	0,87	0,001	0,001
8.	99,19	0,006	0,019	0,004	0,02	0,001	0,65	0,001	0,002

5. példa

Lángkemencében végeztük 30 t rézhulladék finomítását. A rézhulladékot folyamatosan olvasztottuk meg és 10 t beolvasztása után 300 kg salakképzőt adagoltunk a fémolvadék felületére. A salakképző összetétele a következő volt:

30,3% vörösiszap
29,7% SiO₂
10,5% kalciumoxidnak megfelelő mennyiségű kalciumhidroxid

29,5% galvániszap.

Miután a megolvadt betét mennyisége 20 tonnára növekedett, a kemence boltozatán át bevezetett lándzsákon keresztül a fűrdőt folyamatosan oxidáltuk.

A teljes beolvadást követő oxidáció befejezése után a fémfűrdőt leszalakoztuk és az oxidált rézolvadékot redukáló kemencébe csapoltuk át, ahol farönkkel redukáltuk, majd anóda formába öntöttük. Az eljárás során folyamatosan 50 percenként mintákat vettünk az oxidáló kemencéből és ezeket elemeztük. A fém kémiai összetételét a 5. táblázat mutatja.

5. táblázat

A fém kémiai összetétele:

Minta	Cu%	Pb%	Sn%	Fe%	Ni%	Zn%	O%	Si%	Ca%
1.	99,34	0,072	0,014	0,005	0,020	0,002	0,42	0,001	0,002
2.	99,25	0,23	0,11	0,009	0,073	0,23	0,16	0,001	0,002
3.	98,78	0,15	0,082	0,007	0,059	0,001	0,59	0,001	0,003
4.	98,63	0,09	0,065	0,023	0,041	0,001	0,93	0,001	0,001
5.	98,61	0,04	0,032	0,010	0,008	0,005	1,03	0,001	0,001
6.	98,85	0,04	0,017	0,005	0,003	0,005	0,88	0,001	0,002
7.	99,25	0,008	0,011	0,007	0,003	0,004	0,61	0,001	0,002

6. példa

Lángkemencében végeztük 30 t rézhulladék finomítását. A rézhulladékot folyamatosan olvasztottuk meg és 8 t beolvasztása után 300 kg salakképzőt adagoltunk a fémolvadék felületére. A salakképző összetétele a következő volt:

44,1% vörösiszap
14,7% SiO₂
29,4% kalciumoxidnak
11,7% galvániszap.

Miután a megolvadt betét mennyiség 15 tonnára növekedett, a kemence boltozatán át bevezetett lándzsákon keresztül a fűrdőt folyamatosan oxidáltuk.

A teljes beolvadást követő oxidáció befejezése után a fémfűrdőt leszalakoztuk és az oxidált rézolvadékot redukáló kemencébe csapoltuk át, ahol farönkkel redukáltuk, majd anóda formába öntöttük. Az eljárás során folyamatosan 50 percenként mintákat vettünk az oxidáló kemencéből és ezeket elemeztük. A fém kémiai összetételét a 6. táblázat mutatja.

6. táblázat

A fém kémiai összetétele:

Minta	Cu%	Pb%	Sn%	Fe%	Ni%	Zn%	O%	Si%	Ca%
1.	99,46	0,030	0,045	0,010	0,03	0,004	0,35	0,001	0,001
2.	99,14	0,16	0,084	0,005	0,03	0,31	0,22	0,001	0,001
3.	99,11	0,10	0,063	0,005	0,02	0,003	0,63	0,001	0,001
4.	98,85	0,064	0,052	0,007	0,008	0,003	0,81	0,001	0,001
5.	98,78	0,035	0,048	0,004	0,012	0,001	0,87	0,001	0,002
6.	98,75	0,020	0,037	0,004	0,006	0,002	0,96	0,001	0,001
7.	99,17	0,009	0,012	0,003	0,006	0,002	0,72	0,001	0,001
8.	99,23	0,004	0,011	0,002	0,005	0,002	0,68	0,001	0,001

A példákban bemutatott salakképző keverék segítségével a finomítandó réz ólomtartalma 0,1% alatti értékről 0,005–0,01%-ra csökkenthető 6–9 óra alatt, beleértve a beolvasztási időt is. Jelentősen csökkenthető ugyanakkor az óntartalom is. Ugyanezen eredmény eléréséhez a hagyományos eljárással körülbelül 14 óra szükséges. Természetesen az megoldás alkalmas 0,1%-nál nagyobb ólomtartalmú anyagok finomítására is, ekkor azonban mind a végső ólomtartalom, mind a finomítási idő növekszik.

A hagyományos eljárás alkalmazásakor a lángkemence bélést 84 adagonként kellett cserélni, míg a találmány bevezetése után a lángkemence bélések 167 adag finomítását bírták el.

Mindezekből látható, hogy a találmány szerinti salakképző keverék a rézfinomítás hatékonyságát jelentős mértékben növeli és ugyanakkor az ezzel kapcsolatos költségeket csökkenti. Természetesen a bemutatott

példák a találmány szerinti salakképző keverék csupán néhány változatát szemléltetik, a csatolt igénypontok oltalmi körén belül még számtalan egyéb lehetőség áll a szakember rendelkezésére.

5

SZABADALMI IGÉNYPONT

- 10 Salakképző keverék ólom és ón tartalmú primer rézanyagok és rézhulladékok bázikus béléstű kemencében történő tűzi finomításához, *azzal jellemezve*, hogy 30–70 tömeg% vörösiszapot, 10–30 tömeg% kalciumoxidot, illetve annak sztöchiometrikusan megfelelő mennyiségű kalciumkarbonátot és/vagy kalciumhidroxidot, 14–30 tömeg% szilíciumdioxidot és 0–30 tömeg% galvániszapot tartalmaz.
- 15