



MISKOLCI EGYETEM
MŰSZAKI ANYAGTUDOMÁNYI KAR
TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT
3515 MISKOLC Egyetemváros



FORRASZTÁSI ÓNHULLADÉK OLVASZTÁSÁBÓL SZÁRMAZÓ
OXIDOS FELZÉK ÁTALAKÍTÁSA A FELDOLGOZÁSHOZ
SZÜKSÉGES OLDHATÓ ÁLLAPOTBA

Készítette:

Harangi Zoltán, *IV. éves BSc anyagmérnök hallgató*

Konzulens:

Prof. Dr. Kékesi Tamás, *egyetemi tanár*

KÉMIAI METALLURGIAI ÉS FELÜLETTECHNIKAI INTÉZETI TANSZÉK

2013

EREDETISÉGI NYILATKOZAT

Alulírott **Harangi Zoltán**, a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Karának hallgatója büntetőjogi és fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem és aláírásommal igazolom, hogy a(z) **„Forrasztási ónhulladék olvasztásából származó oxidos felzék átalakítása a feldolgozáshoz szükséges oldható állapotba”** című dolgozatot saját magam készítettem, a benne leírt vizsgálatokat – ha ezt külön nem jelzem – magam végeztem el, és az ismertetett eredményeket magam értem el. Adatokat, információkat csak az irodalomjegyzékben felsorolt forrásokból használtam fel. Minden olyan részt, melyet szó szerint, vagy azonos értelemben, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a forrás megadásával megjelöltem.

A dolgozat alapját képező kutató munka a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0019 jelű projekt részeként – az Új Széchenyi Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

Miskolc, 2013. november 11.

.....
a hallgató aláírása

A konzulens nyilatkozata

Alulírott **Prof. Dr. Kékesi Tamás**, a Miskolci Egyetem Metallurgiai és Öntészeti Intézetének egyetemi tanára, Harangi Zoltán **„Forrasztási ónhulladék olvasztásából származó oxidos felzék átalakítása a feldolgozáshoz szükséges oldható”** című dolgozatát beadásra alkalmasnak ítélem.

Miskolc, 2013. november 11.

.....
a konzulens aláírása

TARTALOMJEGYZÉK

EREDETISÉGI NYILATKOZAT	ii
1. BEVEZETÉS.....	1
2. AZ OXIDOS ÓNOLVASZTÁSI FELZÉK REDUKCIÓJA	5
2.1. Ipari redukciós technológia	5
2.2 Laboratóriumi módszerek	8
3. KÍSÉRLETI ELJÁRÁS.....	18
3.1 A felzék feldolgozása	18
3.2 Karbotermikus redukció.....	23
4. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS KÖVETKEZTETÉSEK	25
4.1. Laboratóriumi redukáló eljárás	27
4.2 Derivatográfiás ellenőrző mérések.....	33
5. ÖSSZEFOGLALÁS	35
6. IRODALOMJEGYZÉK.....	36

1. BEVEZETÉS

Hazánkban az elmúlt évtizedekben több elektronikai termékeket gyártó cég telepedett le (pl. Robert Bosch GmbH, Jabil Circuit Magyarország Kft.) [1]. Sokuk alkalmaz forrasztási, illetve érintkező ónozási technológiát, ahol az 1. ábrán látható ónban dús oxidos melléktermék, az ún. forrasztási/ónozási hulladék keletkezik. Az olvadt forrasztanyag felületéről az oxidos felzékot spatulával húzzák le, majd tárolják.



1. ábra Forrasztási és ónozási hulladék keletkezése [2].

Mechanikusan kezelve a forrasztási ónhulladékot a 2. ábrán látható EVS típusú salakprés alkalmazásával a bezáródott fémes frakció kinyerhető [2].

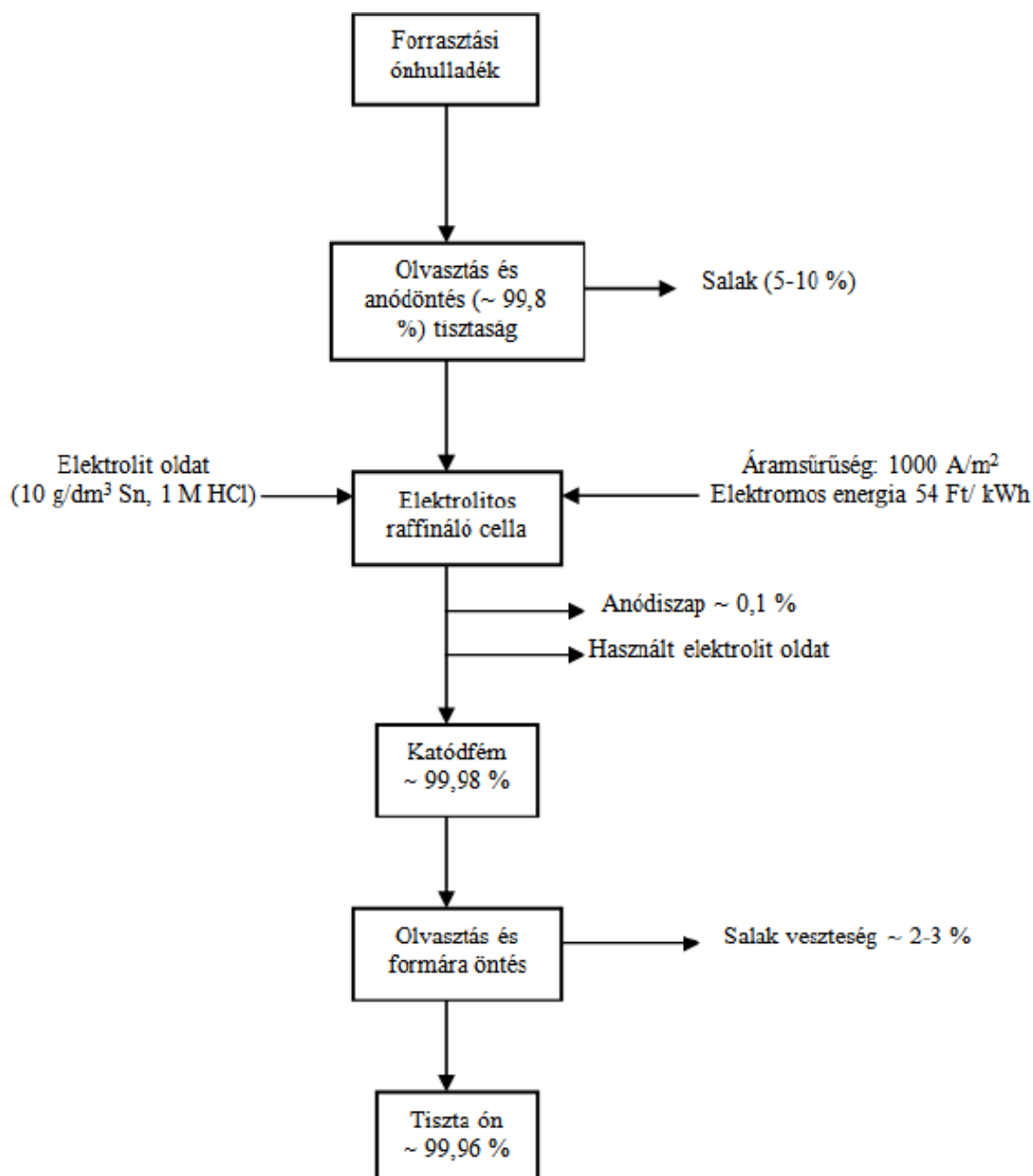


2. ábra Az EVS felzékfeldolgozó berendezés és annak főbb részei.

A) EVS berendezés; B) fogazott préskamra; C) kamra ajtó; D) salakvödör; E) fémtálca [1].

A feldolgozatlan felzékot a fémhulladék kereskedők felvásárolják, majd tovább adják külföldi feldolgozó műveknek, a megtisztított ónt és egyéb értékes fémeket ezek után a külföldi cégek értékesítik.

Hazai feldolgozásra eddig nem volt lehetőség, nem állt rendelkezésre olyan kis kapacitásokkal is működni képes rugalmas eljárás, aminek köszönhetően gazdaságosan fel lehetett volna dolgozni a forrasztási ón hulladékot. Ma már azonban kialakulóban van egy olyan technológia amellyel a forrasztási ónhulladék részleges újrahasznosítása megvalósítható [1]. Kulcsár, Rimaszéki, Kékesi kutatók [3] által kidolgozott eljárás folyamatábráját a 3. ábrán láthatjuk.

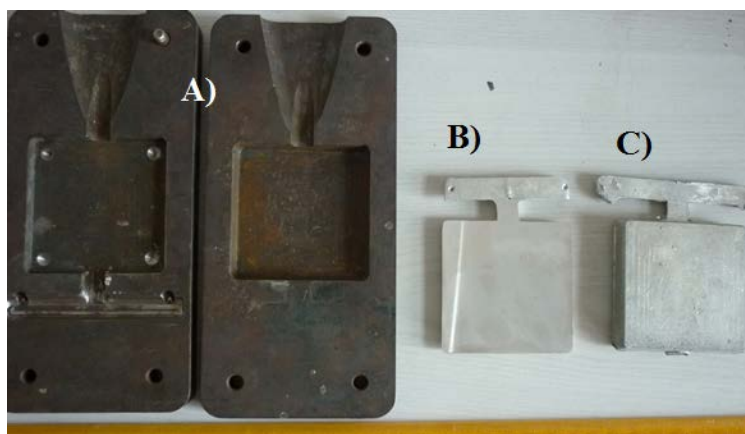


3. ábra Forrasztási ónhulladék feldolgozására kialakított eljárás [3].



4. ábra Forrasztási/ónozási hulladék képe.

Első lépéseként a 4. ábrán látható nagy óntartalommal rendelkező hulladékot hevítjük. Az olvadáspontja felett, a fémes alkotó olvadék formájában a tégely alján összegyűlik, de mechanikusan préselve a felzékot, az oxidhártyák közé beragadt maradék fémolvadék nagy része is különválasztható. A fémolvadékot az 5. ábrán látható kokillába leöntve anódként alkalmazható lapok állíthatóak elő. Az anódokból pedig, elektrolitos raffinálással nagytisztaságú ón nyerhető.



5. ábra Forrasztási ónhulladék elektrometallurgiai feldolgozásához szükséges alkotóelemek
A) Kokilla felek B) Katód C) Anód .

Az olvadék felszínéről lekanalizott oxidos felzékot a Rimaszéki és munkatársai [3] által kidolgozott folyamatban nem hasznosították. Az érces primer feldolgozására használaton kívül nem létezett olyan eljárás, ami a 6. ábrán látható oxidos mellékterméket feldolgozhatóvá tette volna.



6. ábra Forrasztási ónhulladék olvasztásából származó feldolgozatlan oxidos melléktermék (felzék) képe.

Dolgozatomban a külföldi és hazai irodalmat alapul véve azt kutattam, hogyan lehet az ón-oxidos felzéket a hulladékfeldolgozás helyén átalakítani egy olyan (közép) terméké, ami az elektrolitos raffinálásnál alkalmazott oldatba vihető, illetve más formában újra feldolgozható, esetleg értékesíthető.

2. AZ OXIDOS ÓNOLVASZTÁSI FELZÉK REDUKCIÓJA

A forrasztási ónhulladék jelentős mennyiségben tartalmaz oxidos alkotórészt, amely az olvasztása során, további oxidok képződése mellett, a fémolvadék felszínén elkülönül. Ugyanakkor az oxid szemcsék között jelentős mennyiségű fémolvadék is megragad. Az ón oxidációja során képződő stabil termék a 7. ábrán szemléltetett ón-dioxid (SnO_2) [4,5].



7. ábra A tiszta ón-dioxid por képe [6].

A nagytisztaságú ón-dioxid színe fehér, a szennyezett színe sárgás, vízben nem oldódik, tömény forró sósav és kénsav nagy hőmérsékleten és nyomáson valamennyire oldja, miközben ón(IV)-kloriddá ill. szulfáttá alakítja [4]. Forráspontja $1910\text{ }^{\circ}\text{C}$ míg, olvadáspontja $1630\pm 7\text{ }^{\circ}\text{C}$ [7]. Az ón(IV)-oxidon kívül képződhet az ón egyik metastabil oxidja az ón-monoxid, azaz az ón(II)-oxid, ami csak $1038\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on diszproporcionálódik ónra és ón-dioxidra [8]. Ennek a képződése előnyösnek is tekinthető, hiszen ebben a formában oldható marad az ón oxidáció után is.

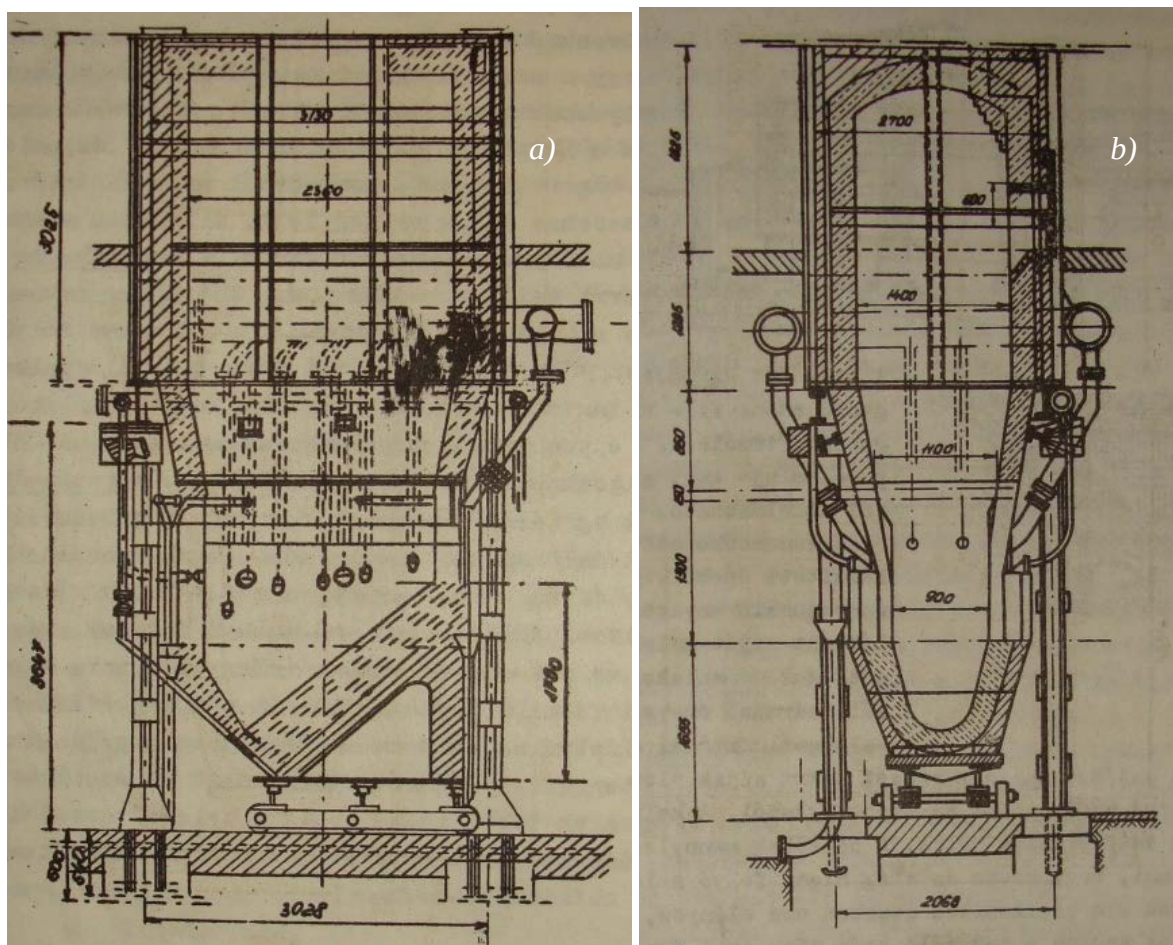
2.1. Ipari redukciós technológia

Az ón a legrégebbi idők óta ismert fémek egyike, előállítása során SnO_2 fő alkotót tartalmazó kassziterites ércekből (8. ábra), kohó-középtermekekből, ónt tartalmazó hulladékokból vagy bádoggal hulladékból állítják elő [9].



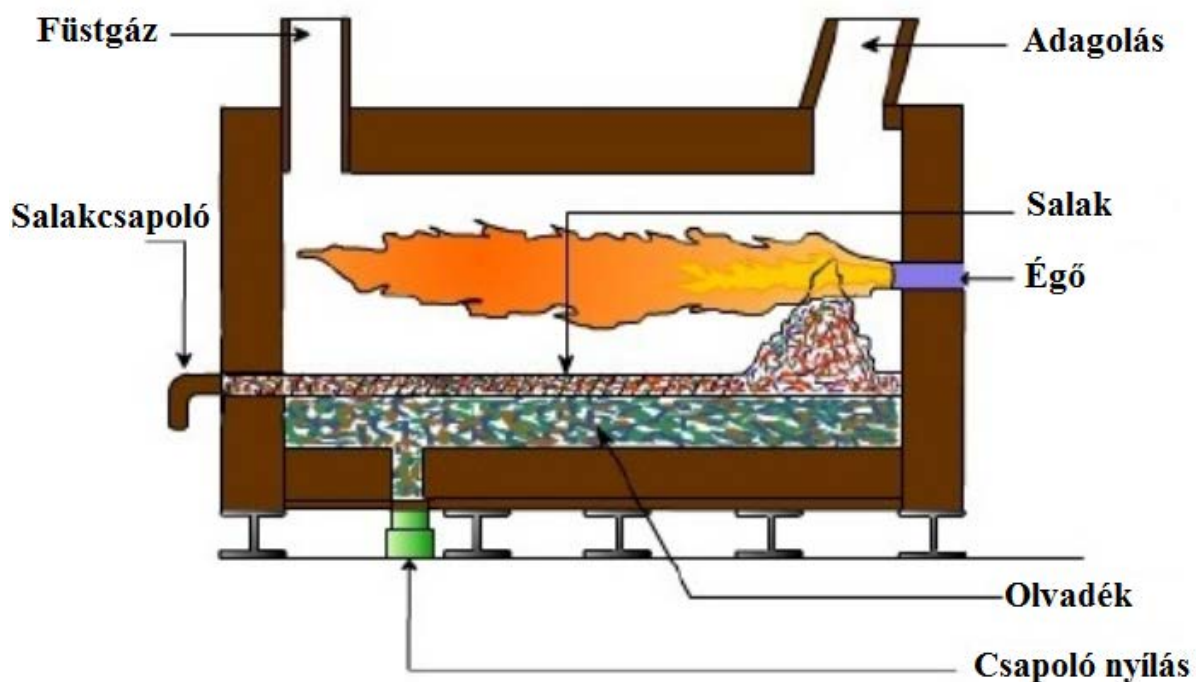
8. ábra A bányászott kassziterit (ónkő) [6].

A kassziterites érc fő alkotója, az ónkő savakban és lúgokban sem oldódik hidrometallurgiai feldolgozási eljárásai ennek következtében nem alakultak ki. A tűzi feldolgozás során az ércet először aprítják, őrlik majd flotálják, végül oxidáló, oxidáló-redukáló, ill. klórozó pörkölésnek vetik alá, ahol eltávolítják az ércről a szennyező elemeket. Oxidáló pörkölés esetén 600-700 °C-on a S, az As és az Sb egy része illó, a Cu, Pb és a Zn pedig, híg savba oldható vegyület formájában nyerhető ki. A Bi és a Fe koncentrált sósav segítségével nyerhető ki. Klórozó pörkölés esetén az ércet 1-5%-os klórozó pótlékkal összekeverve pörkölik. A szennyező elemek egy része vízben vagy híg savban könnyen oldható kloridokká alakul. Oxidáló-redukáló pörkölés során a cél az As és az Sb illanó trioxiddá való alakítása, az ércet jelentős mennyiségű szénnel keverve pörkölik. A pörkölés során kapott pörköléket végül forró vízben, vagy savakban tárják fel. A dúsított ón színporból történik a nyersón előállítása, hogy elkerüljük az ónban dús salak kialakulását a vasban dús ónnal csak annyi vasat viszünk az ércolvasztáshoz, hogy általa az ón nagy része kiszoruljon a szingulo szilikátos salakból. Az ércolvasztás történhet aknás kemencében, lángkemencében, valamint elektromos kemencében. A 9 *a-b* ábrán látható hagyományos aknás kemencék előnye a jó hőkihasználás, azonban erősebb redukáló hatás miatt az előállított ón szennyezettebb, mint a láng- vagy elektromos kemencéből származó [9].



9. ábra Rachette típusú aknákemence (a), és a hagyományos körkeresztmetszetű aknákemence (b) [9].

A gyengébb redukáló hatás érdekében a fémkohászatban az ún. Rachette típusú alacsonyabb aknás kemencéket alkalmazzák, melyek keresztmetszetét csak az egyik irányban történő lineáris méretváltoztatással lehet növelni. Az aknákemencék csak olyan helyeken terjedtek el, ahol megfelelő közelségben vannak az ércbányák, valamint viszonylag olcsón lehet kokszhoz jutni. Az érc olvasztása történhet a 10. ábrán vázolt modern lángkemencében is. Előnye, hogy gyengébb minőségű tüzelőanyag is alkalmazható, a fémfürdőt borító salak védi az ónt a fűtőgáz szennyező hatásától, gyorsan lehet az elegyösszetételt változtatni, a kemence belseje hozzáférhetőbb, valamint az aknás kemencéhez képest gyengébb redukáló hatás miatt kevésbé szennyezett ón állítható elő. Az elektromos kemence felépítése a lángkemencéhez hasonló, az ott felsorolt tulajdonságok itt is érvényesek, továbbá előnye a jobb hőkihasználás, kevés gáz keletkezik a folyamatok során, ezen kívül redukáló vagy akár neutrális atmoszféra is kialakítható, illetve a munkaidő rövidebb [9].



10. ábra Ón ércek redukálására használt lángkemence [10].

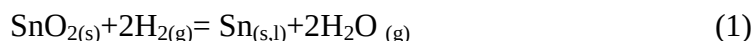
A ércolvasztó kemencék termékei a nyersón, a szállópor, a gáz, illetve a salak. A nyersón felhasználásra még alkalmatlan. Tisztítás szükséges, ami a hagyományos gyakorlatban szelektív oxidációval és gázöblítéssel, illetve csurogtatással. A kemencéket elhagyó gázok jórészt szén-monoxidból, szén-dioxidból és nitrogénből állnak. A gáz sok szállóport visz magával, ezért megfelelő tisztításáról gondoskodni kell. A keletkezett salak ón tartalma 10-25% között változhat. Ónban dús részét visszaadják az ércolvasztáshoz, a többi része pedig a salakolvasztáshoz kerül, ahol a fő cél az ónban szegény salak előállítás. Az ón túlnyomó része a kötött $\text{SnO} \cdot \text{SiO}_2$ szilikát alakban van jelen, ebből az állapotból nehezen sziníthető. Előnyösebb kalcium-oxiddal elbontani a sztanno-szilikát vegyületet, és a kiszorított ón-monoxid ezután már könnyebben redukálható. A szilikát molekulából az ón-monoxid vas – illetve vas-oxid – alkalmazásával is kiszorítható, így fajaltos salakot kapunk, olvasztása az ércolvasztáshoz hasonlóan történik [9].

2.2 Laboratóriumi módszerek

Az ón világpiaci ára, valamint az ipari igények kielégítése miatt egyre intenzívebben kutatnak olyan rugalmas, kis kapacitások esetén is gazdaságos technológiákat, ahol az ón előállítása másodnyersanyagokból (pl. forrasztási hulladék) történik. Mivel az ónt oxidos

állapotban tartalmazó salakok feldolgozása csak a primer technológiák esetében lehetséges, a kis volumenek mellett is gazdaságos, rugalmas hidrometallurgiai módszerek érdekében az inert ón-dioxid oldható formába történő előzetes átalakítása szükséges. Erre a részleges, illetve teljes redukció lehet a gyakorlatban legegyszerűbben megvalósítható módszer.

Lee és munkatársai [11] az ón-dioxid hidrogénnel történő redukciójának a lehetőségeit vizsgálták, melyhez 99,9%-os hidrogén gázt használtak. Elemezték a redukció nyomás, ill. hőmérséklet függését. Kimutatták, hogy 873-1173 K közt az

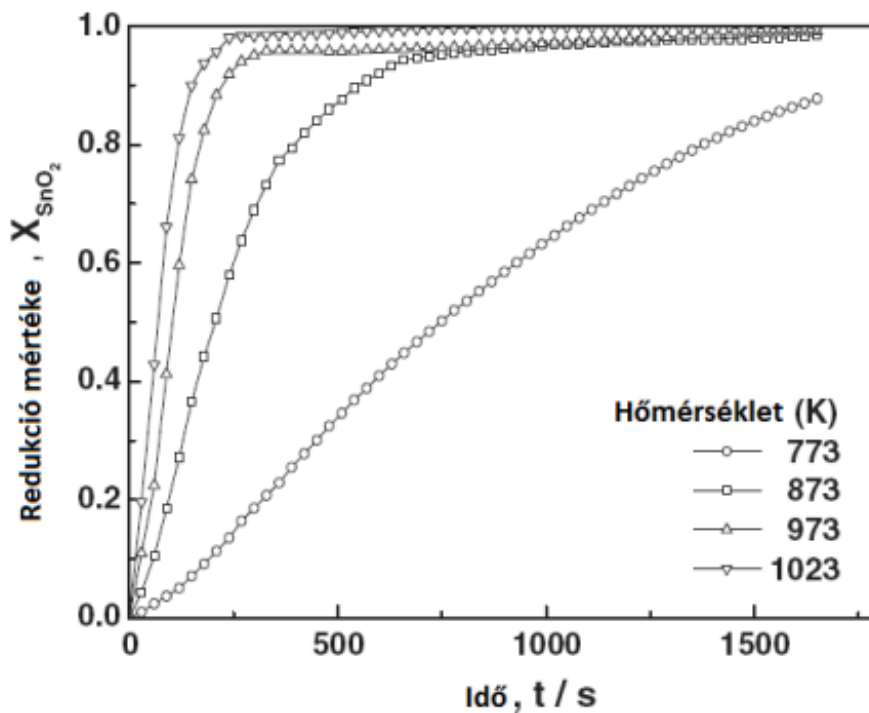


redukció termodinamikai és kinetikai feltételi adatok.

1.táblázat Az (1) reakció normál szabadentalpia változása a hőmérséklet függvényében [11]

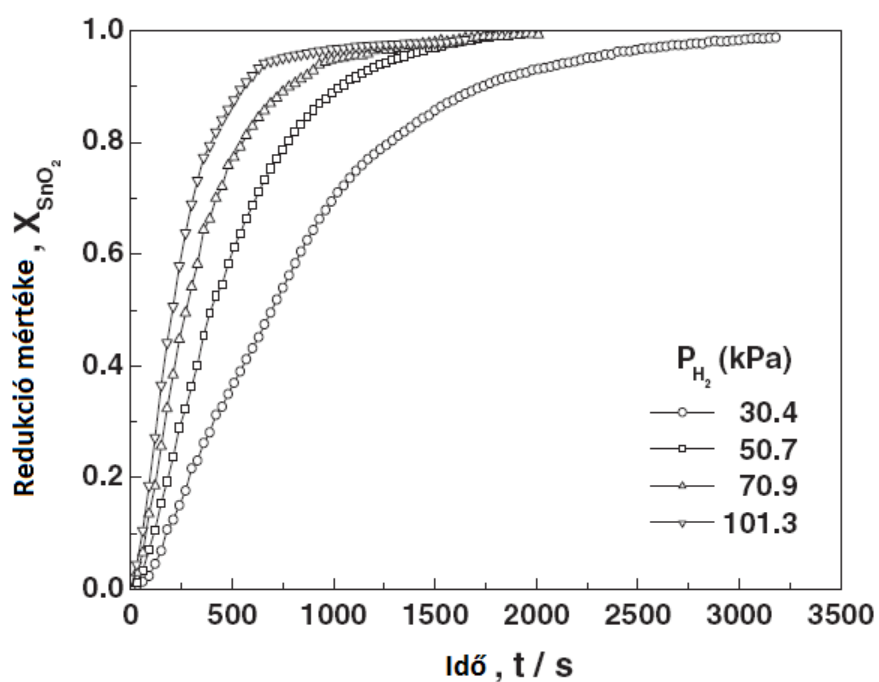
Hőmérséklet (K)	ΔG° (kJ/mol)
673	3,83
773	1,22
873	-1,28
973	-3,70
1073	-6,05
1173	-8,32

Az 1. táblázat szemlélteti, hogy a hidrogénnel történő redukció termodinamikai lehetősége normálállapotú rendszerben is fennáll kb. 600 °C felett. Ez gyakorlatilag a hidrogén és a vízgőz azonos parciális nyomásával jellemezhető gázelegy esete. Ennél nagyobb relatív hidrogénkoncentráció esetén a redukció kisebb hőmérsékleten is lehetséges, noha a sebesség miatt érdemes lehet a nagyobb hőmérsékletek alkalmazása. A 11. ábrán a hőmérsékletnek a redukció mértékére gyakorolt hatása látható a legkisebb vizsgált hőmérsékleten, 773K-en még hosszabb idő után sem teljes mértékű a redukció, azonban 873 K-en már közel 100%-os reakcióhányad is elérhető kb. 10 perc alatt. A reakciósebesség a hőmérséklet további növelésével természetesen nő, azonban 750 °C közelében már gyakorlatilag nem jelentős a változás.



11. ábra A redukciós hőmérséklet hatása a redukció mértékére 0,1 Mpa hidrogén nyomáson [11].

A 12. ábrán látható, hogy a nyomás növekedésével nő a redukció mértéke, közel 100%-os fémkihozatal érhető el, 1073 K-en és 101,3 kPa nyomáson, fél órán át tartó hidrogénes redukcióval.



12. ábra Nyomás hatása az SnO_2 redukciójára 873 K-en [11].

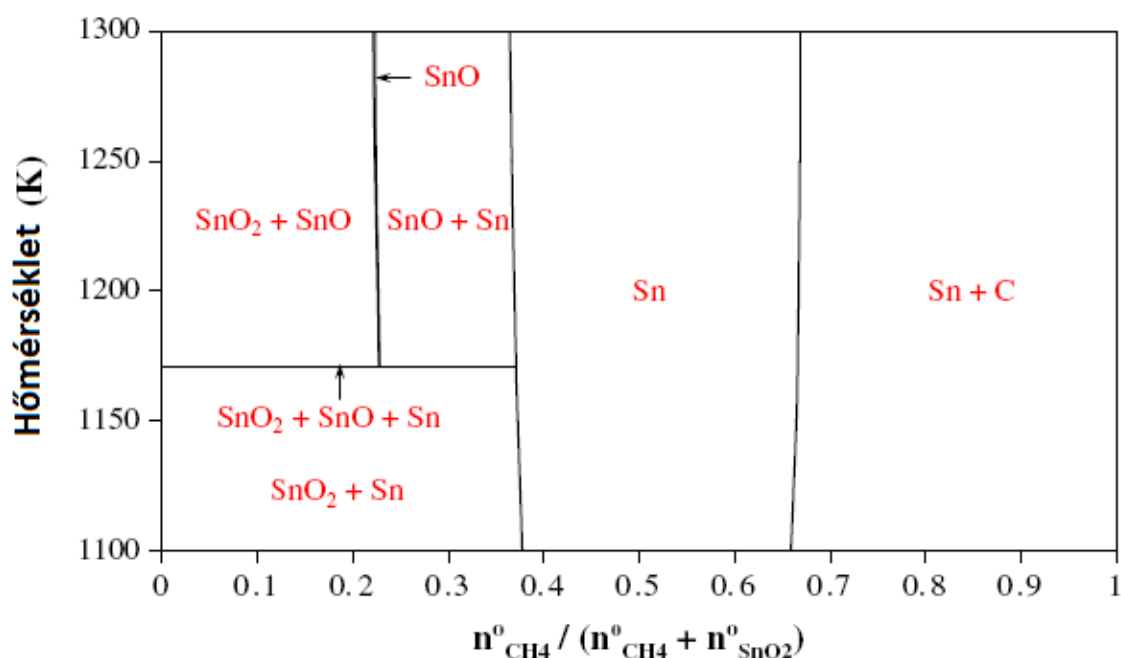
A 13. ábrán látható a hidrogénes redukció eredményeként keletkezett ón scanning elektronmikroszkópos (SEM) képe.



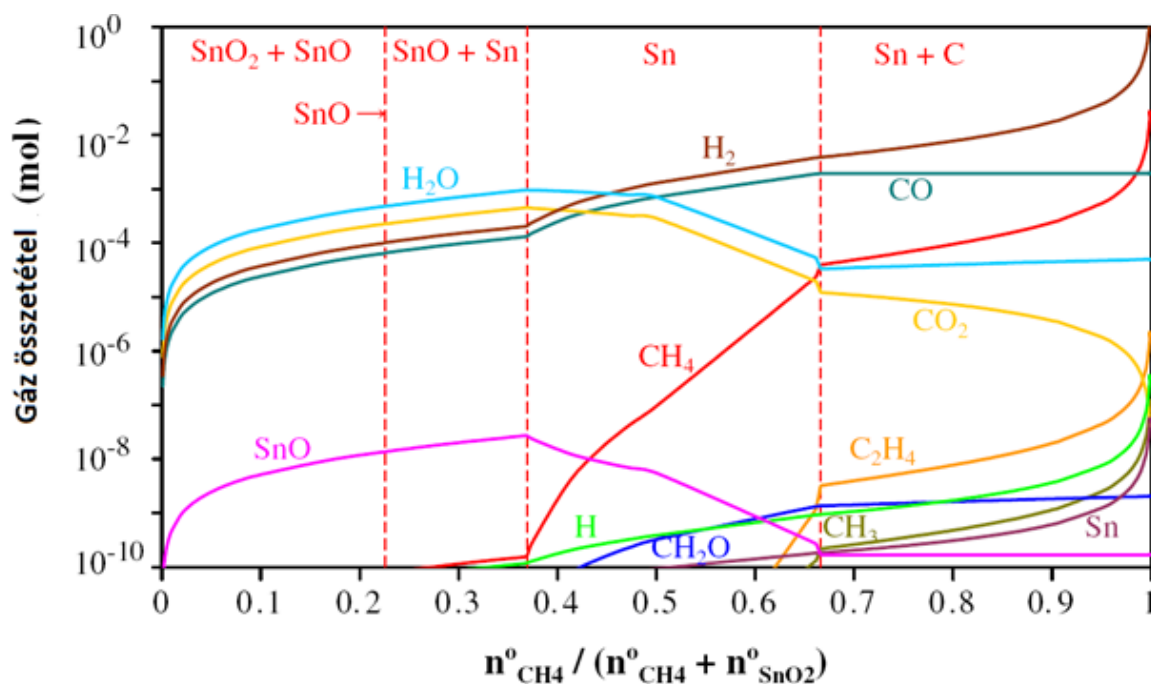
13. ábra 1023 K-en; 101,3 kPa nyomáson redukált ón szemcsékről készült SEM kép [11].

A hidrogén alkalmazásával rövid idő alatt az ón-dioxidot ónná lehet redukálni. Az eljárás hátránya a gáz redukciós rendszerek viszonylag magas beruházási költsége, valamint a hidrogén magas világpiaci ára.

Más megoldásokat keresve, kutatásaik során Senol és Serafettin [12] megállapították, hogy 1100 és 1300 K közt az ón-dioxid metánnal is redukálható. A 14. ábrán láthatóak az SnO_2 és a metán rendszer egymással egyensúlyt tartó fázisai, a hőmérséklet és a metán légköri nyomásra vonatkozó mól aránya ($n_{\text{CH}_4}^0 / (n_{\text{CH}_4}^0 + n_{\text{SnO}_2}^0)$) szerint. A 15. ábrán látható milyen fázisok jelennek meg az eltérő mól-arányoknál. A fémes ón 0,4-0,64-es metán mól-aránynál válik stabillá, a gáz összetételében pedig ilyenkor a hidrogén kerül többségbe a vízgőzzel szemben és megjelenik a metán felesleg.

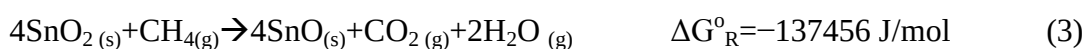


14. ábra Az $\text{SnO}_2\text{-CH}_4$ rendszer egymással egyensúlyt tartó fázisai, a hőmérséklet és a metán mól arányát figyelembe véve [12].

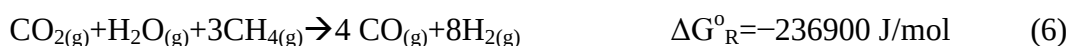
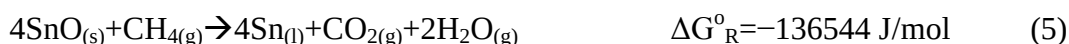


15. ábra A metán mól arányának és összetételének a változtatásának a hatása 1200 K-en [12].

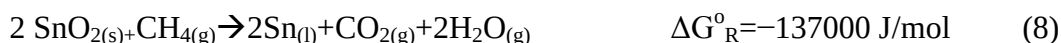
Az eredmények alapján, a redukáláshoz az 1200 K-es hőmérsékletet, valamint a 0,64-es metán mól arányt ajánlják. Az ón-dioxid redukciója – feltételezhetően – az alábbi folyamatokon keresztül valósulhat meg:



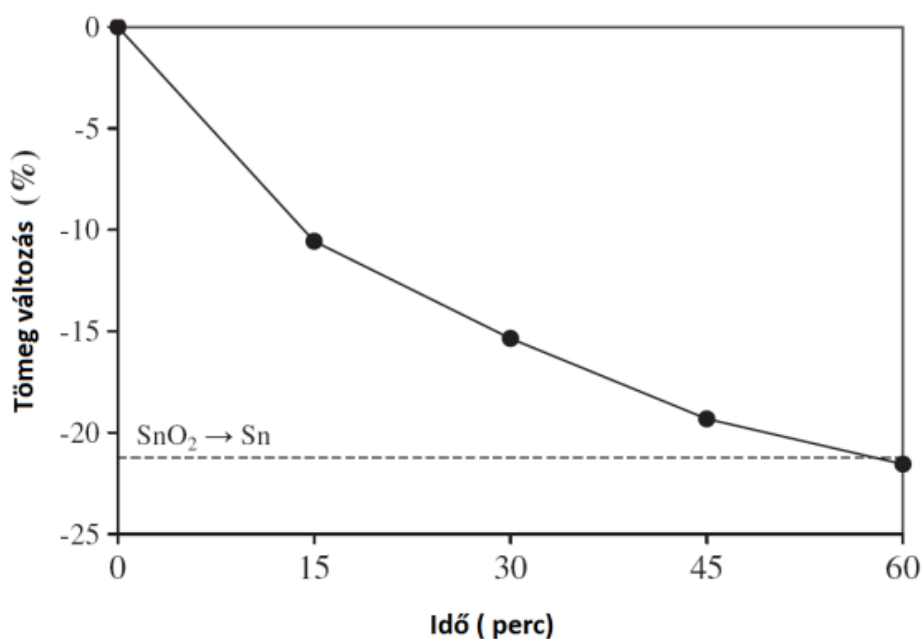
Ahogy az 2-3. egyenleteken látható, az ón-dioxid a metánnal reakcióba lépve először ón-monoxidot (SnO) valamint szén-dioxidot és vízgőzt képez. A reakciók szabadentalpia változása normál körülmények között ($\Delta G^\circ_{\text{R}}$) negatív. Az ón-monoxid (SnO) ezután tovább reagál a metánnal, s végezetül az 4– 5. egyenletek alapján ón olvadék fázis jelenik meg.



A 6. egyenlet alapján látható, hogy a reakcióban keletkező vízgőz és szén-dioxid a rendelkezésre álló metánt felhasználva szén-monoxiddá és hidrogénné alakul, a redukáló reagensek egy része így újratermelődik.

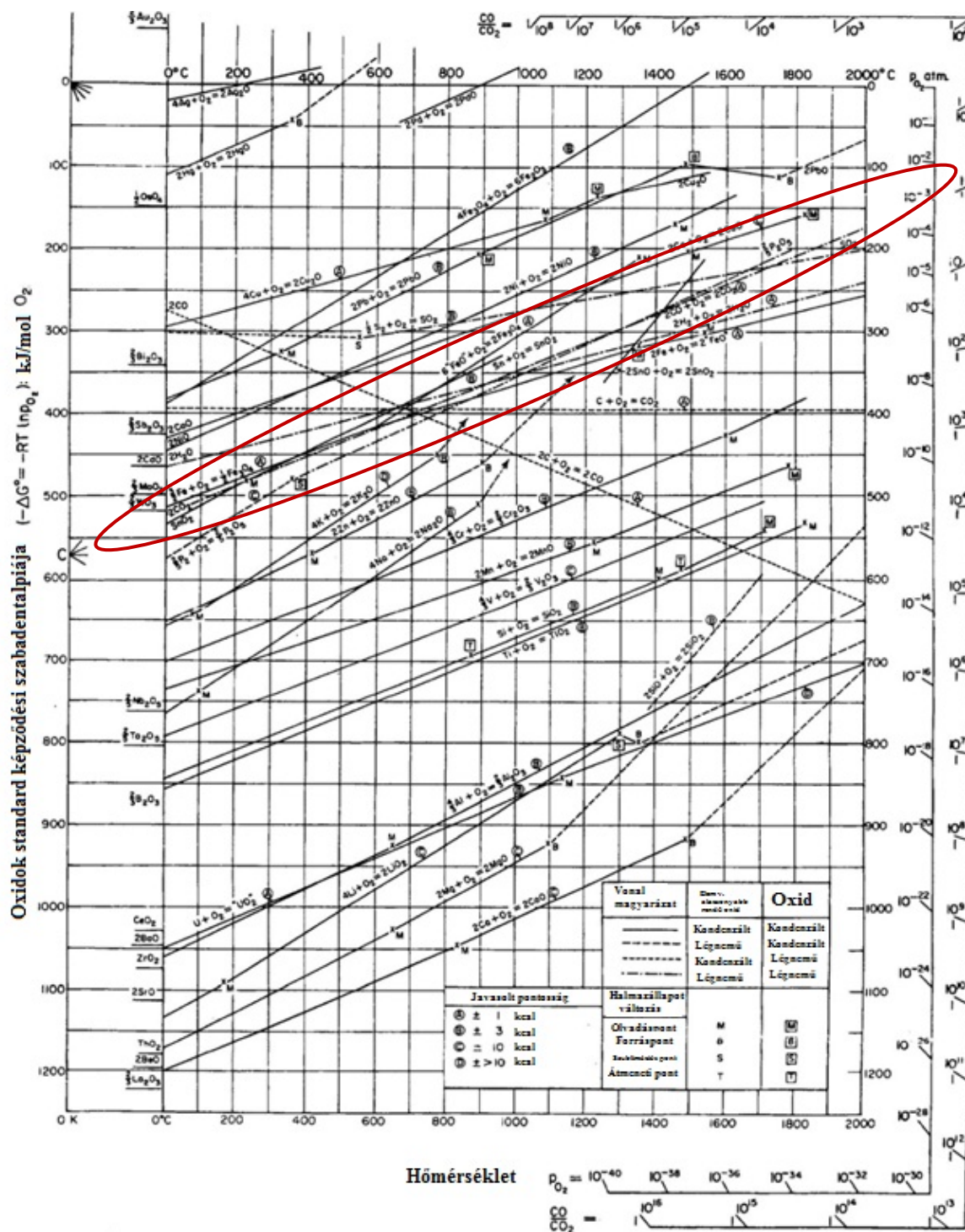


A fenti reakciók, a megadott körülmények mellett a 16. ábrán megfigyelhető módon eredményezik az ón-dioxid redukcióját az idő függvényében.



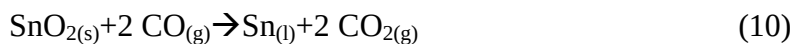
16. ábra Az ón-dioxid metánnal történő redukcióját mutató tömegváltozás az idő függvényében [12].

Több kutatócsoport is vizsgálta az ón-dioxidnak közvetlenül karbonnal történő redukciójának a lehetőségeit. Az oxidok képződési jellemzőit mutató 17. ábrán idézett Ellingham-diagramon látható, hogy a redukció termodinamikailag lehetséges, hiszen a karbonnak és a szén-monoxidnak az oxidációja negatívabb szabadentalpia-változás mellett megy végbe, mint az ónnak az ón-dioxidá alakulása.



17. ábra Ellingham diagram [13].

Padilla és Young [14] 0,25 mm alatti szemcseméretű kokszporral 850 °C-on valamint, grafittal 925 °C –on redukálták az ón-dioxidot. A redukcióban az alábbi főbb reakcióknak van szerepe:

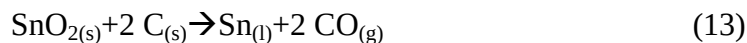
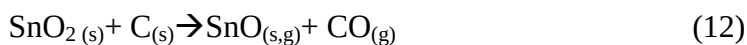


Katov [15] ón tartalmú salak redukálása során elektromosan hevített forgó grafit rudat használt, hogy kinyerje az értékes fémtartalmát. Kísérleti eredményeit a 2. táblázatban láthatjuk. A redukció annál hatékonyabb volt, minél magasabb hőmérsékleten történt, illetve minél hosszabb idejű volt a hőn tartás.

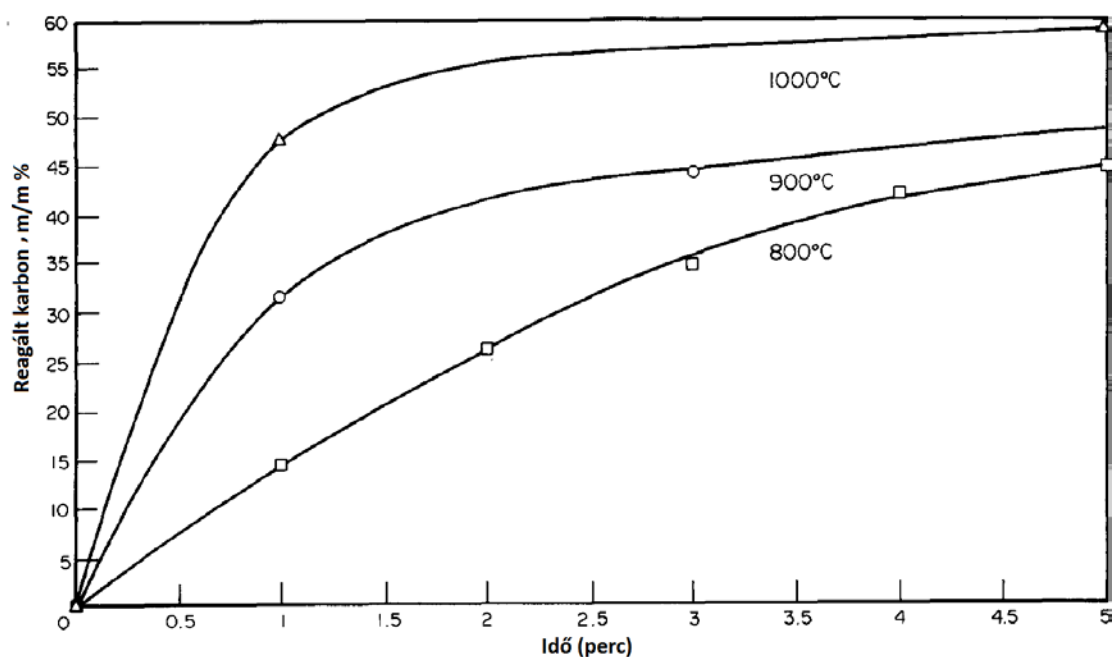
2.táblázat, Ón tartalmú salak redukciójának vizsgálata forgó grafit elektródával [15]

Hőmérséklet, °C	Redukció foka, %	
	60 perc alatt	120 perc alatt
1200	56	65
1300	75	83
1400	89	96

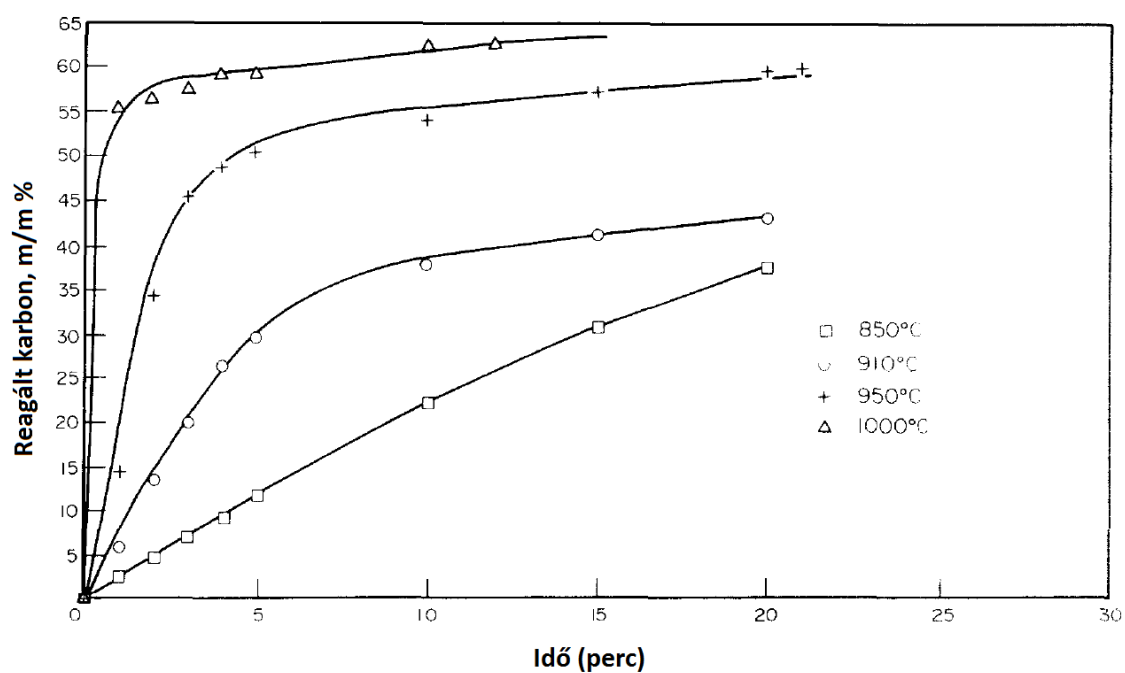
Mitchell és Parker [16] az ón-dioxidot antracit illetve, grafit por segítségével redukálták. Derivatográfus vizsgálataik során a fémkihozatal és az elhasználódott karbon mennyisége között egyenes arányosságot találtak. Ennek megfelelően a Padilla és Young [14] által is említett reakciók szekvenciális lehetőségét igazolták.



A 18. ábrán a hőmérséklet növelésének hatását vizsgálták az antracittal történő redukcióban. Látható itt is, hogy a hőmérsékletet növelésének jelentős a hatása a 800 – 1000 °C tartományban. Azonos módon végzett kísérletek alapján, a 19. ábra szemlélteti a hőmérséklet növelésének hatását a grafittal történő redukció esetében.

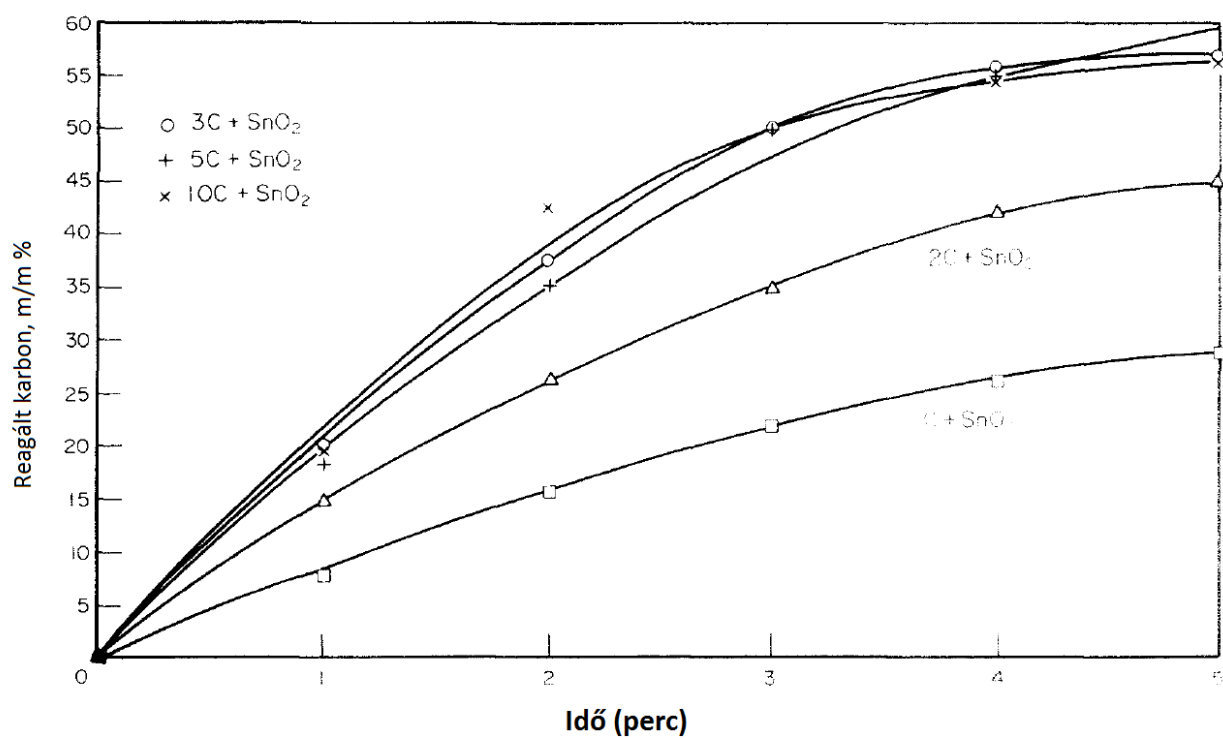


18. ábra A hőmérséklet hatása az antracittal történő redukció mértékére 2C/SnO₂ moláris arány esetén [16].



19. ábra A hőmérséklet hatása a grafittal történő redukció mértékére 2C/SnO₂ moláris arány esetén [16].

A 20. ábrán megfigyelhető, hogy a karbon felesleg növelésével arányosan nő a redukálódott ón mennyisége, egészen 3 mól C: 1 mól SnO₂- arányig. E feletti karbon többlet már nem okozott jelentősebb fémkihozatal növekedést.



20. ábra A karbon/ SnO₂ sztöchiometrikus arányának a hatása az SnO₂ redukció mértékére [16].

A redukciós eljárások nagy előnye, hogy végeredményként ónt kapunk, melyet közvetlenül vissza lehet járatni az oxidos mellékterméket adó technológiához.

3. KÍSÉRLETI ELJÁRÁS

A szakirodalomban talált információk alapján a karbonnal történő redukció módszere alkalmas lehet a kitűzött célok elérésére. A kísérletek során eltérő hőmérsékleteken, valamint időtartamokkal végeztem a forrasztási ónhulladék olvasztása során kapott oxidos felzék kezelését. Az eredmények megalapozhatnak egy kialakítandó feldolgozási technológiát.

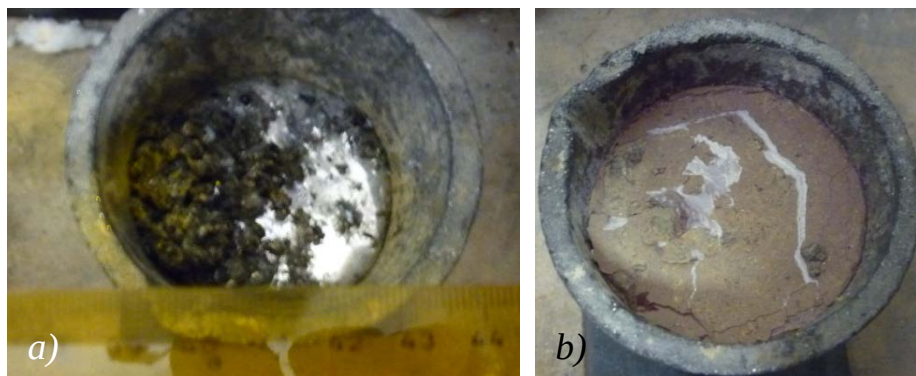
3.1 A felzék feldolgozása

A vizsgálatok alapanyagául szolgáló forrasztási – illetve érintkező bevonási – ötvözetlen ónhulladék a 21. ábrán látható. Az ón olvadáspontja ($232\text{ }^{\circ}\text{C}$) feletti hőmérsékletre hevítve, a fémes és nem fémes alkotók sűrűség szerint elkülöníthetővé válnak. Az oxidok poros felzék formájában különülnek el az összefüggő fémolvadék felszínén.



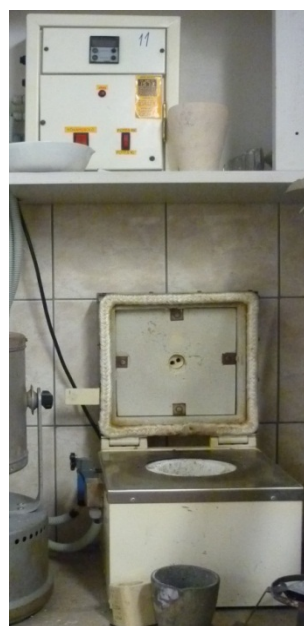
21. ábra Forrasztási ónhulladék olvasztás előtt.

A 22.a ábra mutatja a fémolvadék felszínén az egyik irányban félrehúzva elkülönülő primer oxidos felzék. Azonban a további kutatáshoz a forrasztási ónhulladékból elválasztható oxidos alapanyag mennyisége nem volt elegendő. Ezért levegővel érintkezésben végzett oxidáló olvasztással további (szekunder) felzékot állítottam elő.



22. ábra A forrasztási ónhulladék olvasztása során keletkező ón olvadék, valamint a felszínen elkülönülő primer oxidos felzék (a), valamint az ónolvadék oxidáló olvasztása során keletkező szekunder felzék (b).

Az oxidáció tudatos erősítése és a jó elkülönülés érdekében 700 °C-on végeztem az oxidáló olvasztást. A viszonylag kevés tapadó fémtartalommal gondosan eltávolított oxidos felzégeket egy ideiglenes tárolóban gyűjtöttem. Ezt követően a 23.a ábrán látható kisebb agyaggrafit tégelyben tovább hevítettem a megfelelő mennyiségben összegyűlt anyagot, szintén 700 °C hőmérsékleten, elsősorban a magával hozott fémtartalom elkülönítése, illetve oxidálása végett. A kiolvasztásra használt Hőker AL-1/80 típusú ellenállás fűtésű tégelyes kemencét a 23.b ábra fényképfelvétele mutatja. Fél órás hevítés után mozsárban dörzsölve kezeltem a levegőn lehűtött oxidos anyagot, és végül egy durva por frakciót tudtam elkülöníteni a viszonylag kis tömegű olvadéktól.



23. ábra Az oxidos felzék hevítése (a) és a felzékkezelő-kiolvasztó kemence képe (b).

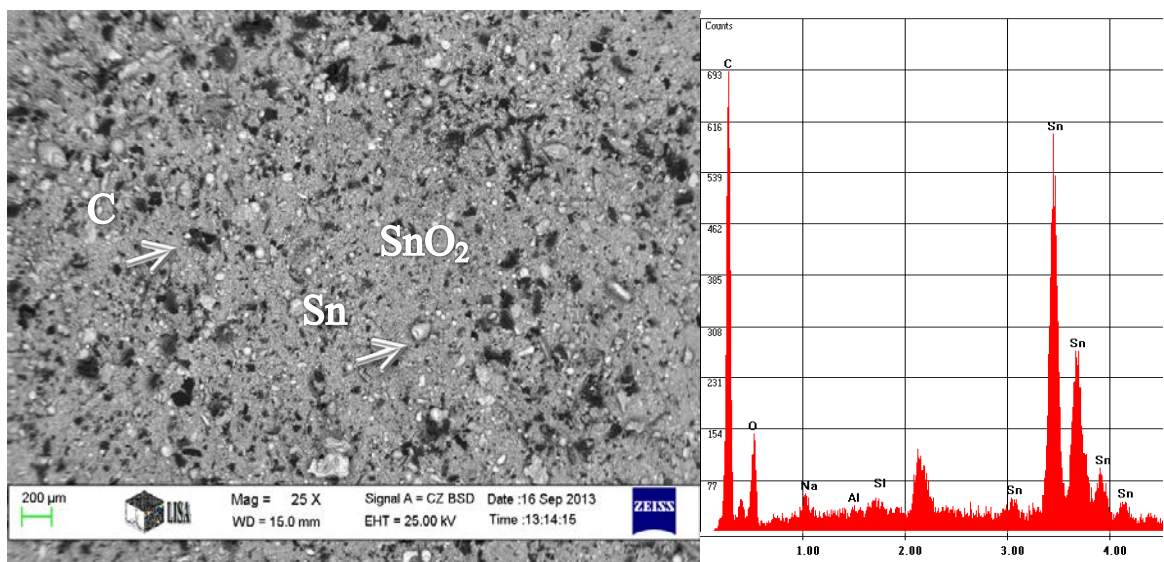
Az elkülönített durva oxidos port az alumíniumolvasztási salakok vizsgálatára kidolgozott [17] módszerrel dolgoztam fel, melynek lépéseit a 24. ábra szemlélteti. Dörzsmozsárban történő őrlést követően 0,2 mm-es lyukbőségű szitával választottam két részre a feldolgozott port. A finom frakció alkalmas volt a kísérletek lefolytatásához, a fémtartalom miatt képlékeny alakváltozást mutató durvább frakciót pedig, visszajárattam az oxidáló olvasztáshoz.



24. ábra Az oxidos felzék por mechanikai kezelése.

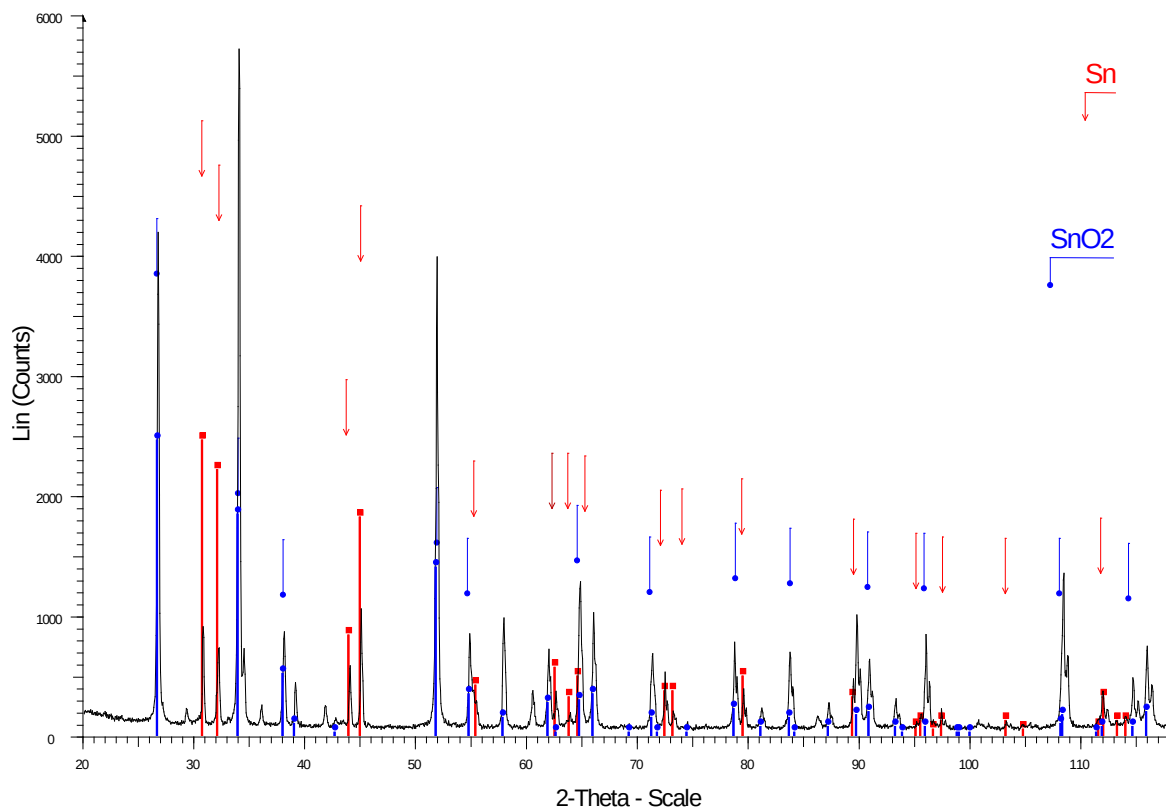
A 0,2 mm alatti szemcseátmérővel rendelkező oxidos port több módon is vizsgáltam. Erre a célra igénybe vettem a Miskolci Egyetemen elérhető EDAX DX4 típusú energiadisziperzív mikroszondával (EDS) felszerelt Zeiss Stereo Discovery V12 scanning elektronmikroszkópos (SEM) technikát, a Philips PW 1830 pordiffraktométerrel végzett röntgendiffrakciós (XRD) lehetőséget, valamint Varian típusú axiális szimultán, multieleemes készülékkel végezhető induktívan csatolt plazma atomemissziós spektrometriás (ICP-AES) elemanalitikát.

A 25. ábrán a 0,2 mm-nél kisebb szemcseátmérővel rendelkező felzék por látható, a visszaszórt elektron detektornak köszönhetően a fázisok az eltérő színek alapján elkülöníthetők egymástól. Az anyag zömét a képen szürkén látszó SnO_2 alapfázis adja. Azonban láthatóak fémes ón szemcsék is elszórtan. A karbon jelenléte nem indokolt és az EDS csúcsa valószínűleg a vékony porréteget a minta hordozófelületén rögzítő karbontartalmú kötőanyagból ered. A gyakorlatban ezt a jellemzően ón-dioxidos, noha viszonylag heterogén állapotot lehet elérni felzék feldolgozása során.



25. ábra Megőrölt felzék por finom frakciójának SEM ill. EDS felvétele.

A 26. ábrán a finom por frakcióról készített XRD felvétel látható. A mintán csak két fázis látható, az ón és az ón-dioxid. Karbon szemcsék jelenlétére nem utal a spektrum. Az esetleges szennyezők különálló fázist nem alkotnak, csak az említett két anyagban oldott állapotban fordulhatnak elő.



26. ábra 0,2mm alatti szemcsemérettel rendelkező felzék porról készült XRD felvétel.

A 3. táblázatban látható a forrasztási ónhulladékból kiolvasztott fémre, valamint a felzék finom por frakciójára vonatkozó ICP-AES analízis eredménye. A műszeres elemzés előtt az anyag fémes alkotóját forró tömény sósavban oldottam, majd a maradványt nátrium-kálium-karbonát-bórax keverékkel 800 °C-on végzett feltárás utáni sósavas oldással vittük oldatba. Az olvasztással elválasztott fémeket is meglemeztam. Fő szennyezője a réz volt. Ez jelzi, hogy a hulladék anyag valószínűleg tiszta ónnal végzett érintkező bevonási technológiából származott, ami az oldódó rézzel szennyeződik. A raffinálása elengedhetetlen az értékesítéshez, illetve a visszajáratáshoz.

3. táblázat, A forrasztási ónhulladék fémes és felzék frakcióinak ICP-AES vizsgálatának eredményei

Anyag	Koncentráció, %								
	Ag	As	Cu	Fe	Ni	Pb	Sb	Zn	Sn
Felzékpor	0,0101	0,0075	1,29	0,044	0,030	0,0190	0,0068	1,32	~71,6
Fém	0,0059	0,0025	1,72	0,022	0,012	0,0056	0,0030	0,0068	(kiadódó) ~98

A felzék porban is található kis mennyiségben fémes állapotú ón. Ennek a nagyobb fokú elkülönítése nehezen lenne megoldható és a gazdaságos hidro/elektrometallurgiai feldolgozás érdekében nem is szükséges. A nehézséget nem a fémes, hanem a dioxidos alkotó jelenti az ón olvasztásakor képződő felzék feldolgozása tekintetében. Az oxidos por elemanalitikája természetesen az összes óntartalomra vonatkozik, noha a rossz feltárhatóság miatt a dioxidos állapotú ón meghatározása valószínűleg nem lehetett teljes, ezért a megadott értékeket hozzávetőlegesnek jelölve tartalmazza a 3. táblázat.

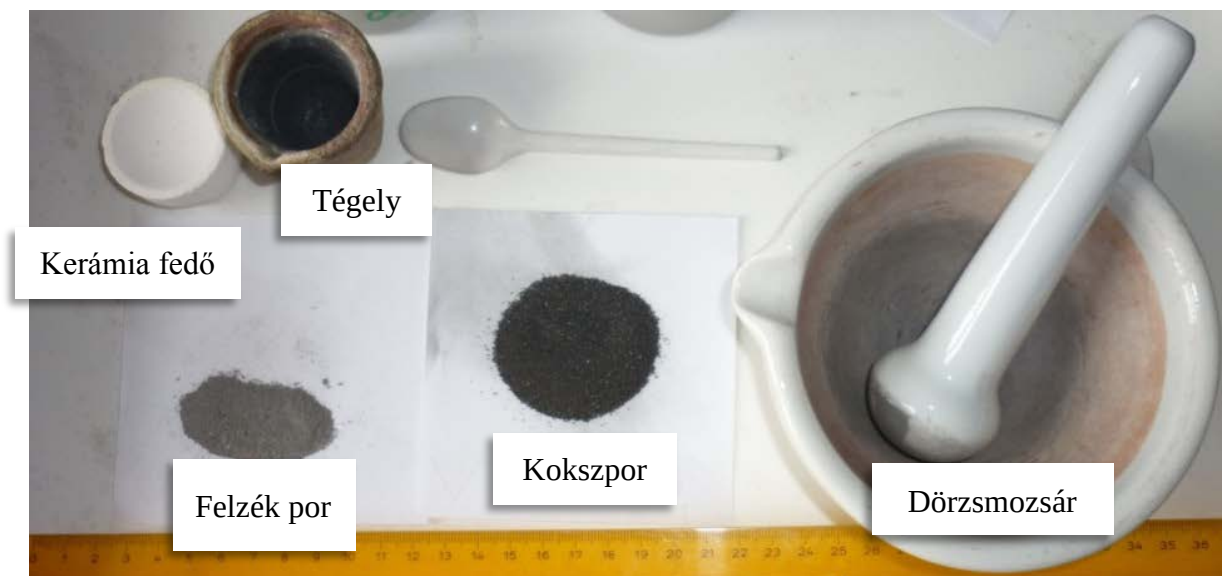
3.2 Karbotermikus redukció

A redukciós kísérleteket Mitchel és Parker által ismertetett tapasztalatokra [16] alapoztam. Ennek megfelelően választottam meg a redukálószer fajtáját, valamint a vizsgálandó tartományokat az alkalmazott adagolási arány, hőmérséklet és redukciós idő vonatkozásában. A 4. táblázatban összefoglalva láthatóak az elvégzett kísérletek beállítási értékei.

4. táblázat, Karbonnal történő redukció során elvégzett kísérletek

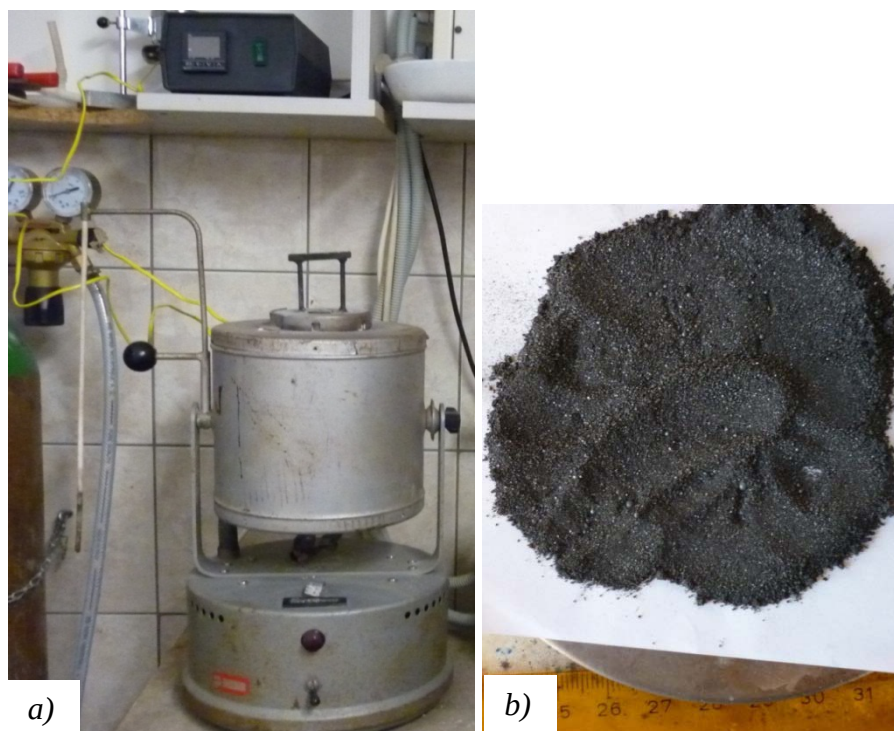
Alapanyag	Alapanyag tömege (g)	Reagens	Relatív reagens mennyiség	Reagens tömeg, (g)	Hőmérséklet, (⁰ C)	Red. idő (min)
Felzék por	5	Kokszpor karbontartalom = 87 %	5	4,63	800	30
						60
						120
	5		5	4,63	1000	30
						60
						120

A redukciónál használt berendezések és eszközök által megszabott méretek miatt, minden esetben 5 g finomra őrölt felzékot, valamint a sztöchiometriai karbon igény ötszörösének megfelelő 4,63 g 87% C-tartalmú kokszport kevertem össze dörzsmozsárban. A 27. ábrán láthatóak a redukciós vizsgálatok során alkalmazott edények, valamint anyagok. Az agyaggrafit tégely, valamint a kerámiafedő választását ezeknek a karbonnal szemben az alkalmazott hőmérsékleti tartományban megfelelően inert tulajdonságai indokolják.



27. ábra Karbonnal történő redukció során felhasznált alapanyagok, eszközök.

A hevítés a 28. ábrán látható „Heraeus TIK 6.5/8” típusú ellenállás fűtésű tégelyes buktatható kemencében történt. A kemencébe kerülő mintákat redukció előtt dörzsmozsárban őröltem és elegyítettem.



28. ábra A hevítésre használt Heraeus gyártmányú ellenállás fűtésű kemence (a) és a redukáló kezelésből kapott termék (b) képe.

A redukcióból kapott heterogén por szabad szemmel is észrevehető fém gömböket tartalmazott. A termékből mintáztam a SEM-EDS vizsgálat céljára. Ezt követően a 3.1

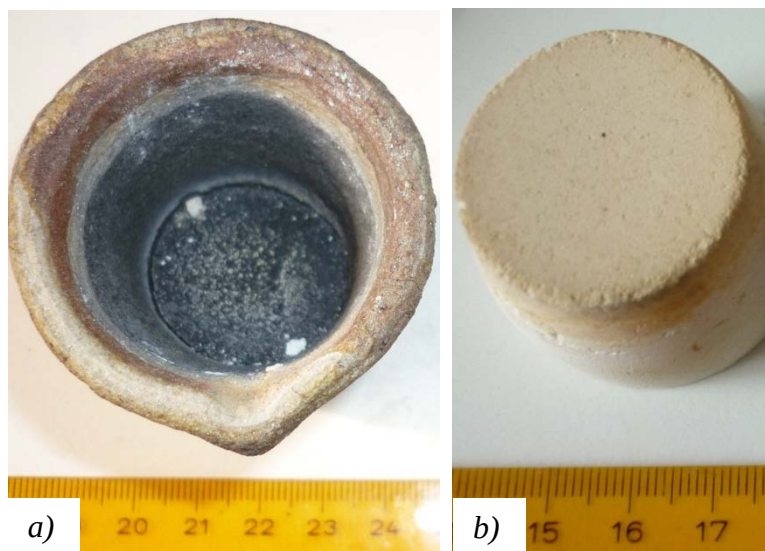
fejezetben ismertetett módszert követve megőröltem, majd szétválasztottam durva, valamint 0,45 mm-nél kisebb szemnagyságú finom frakciókra. A termék fázisszerkezetét röntgen diffrakciós (XRD) eszközökkel tudtam vizsgálni, mely célra a szitálással elkülönített finomabb frakcióból vettem a mintát. Az ICP-AES analitikai módszerrel végzett elemanalítika céljára mindkét frakcióból vettem mintákat. A 29. ábrán láthatóak a SEM-EDS, XRD, valamint ICP-AES, vizsgálatokhoz előkészített porminták.



29. ábra ICP-AES, XRD, valamint SEM-EDS vizsgálatokra előkészített porminták.

4. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS KÖVETKEZTETÉSEK

A redukáló tégely, valamint a beadagolt minta a 30.a ábrán látható a nagy hőmérsékletű kezelés utáni állapotban. A tégelyfalon, valamint a 30.b ábrán mutatott kerámia fedőn is látható vékony és egyenletes lerakódás. Az előbbi esetben ez sötétebb színű. A redukció során képződő gázok szemcsés, illetve gőz állapotú anyagot hozhatnak magukkal, amelyek lerakódhatnak távozásuk közben. Az ón-dioxid 2.2 fejezetben tárgyalt lehetséges mechanizmus szerinti redukciója során feltételezhető az illékony monoxid képződése, ami a tégely fedőjébe kerülhet. A belső tégelyfalon látható sötét lerakódás inkább a reakcióban keletkező gázok által az anyagból kihordott finom szemcsékkal állhat összefüggésben.



30. ábra Minta és tégely redukálás után (a), valamint a Kerámia fedő (b) .

A tégelyből közvetlenül eltávolított termék makro-felvételét a 31. ábra mutatja. A képződött és a finomszemcsés anyagban fémes fényű gömbök formájában megjelenő redukálódott fém jelenléte szembetűnő.



31. ábra Fémgömböket tartalmazó redukált termék makrofelvétele.

4.1. Laboratóriumi redukáló eljárás

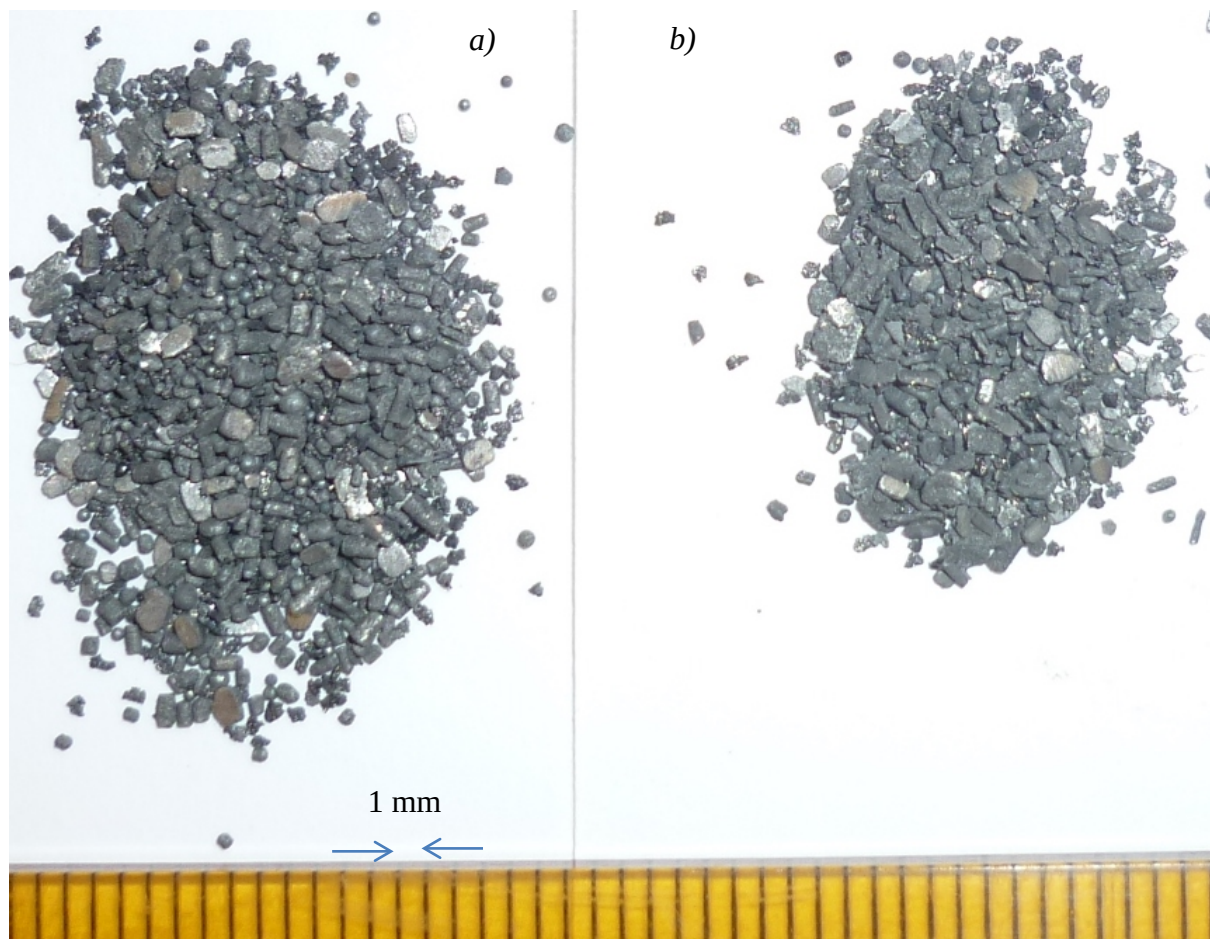
Az 5. táblázat megadja a különböző körülmények mellett kokszporral végzett redukció és az azt követő dörzscsészés mechanikai kezelés és osztályozás eredményeként kapott termékek redukált (fémes, illetve a dioxidosnál alacsonyabb oxidfokozatú) állapotban savas közeggel kioldható fémtartalmainak ICP-AES módszerrel elemzett eredményeit.

5. táblázat Az 5g tömegű oxidos ón-felzék minták karbotermikus redukciói során keletkezett termékek forró tömény sósavban oldható összetevőinek koncentrációi

Redukció hőm.-idő, °C-h	Frakció		Koncentráció, %							
	Szemcse típus	Tömeg, g	Sn	Mn	Al	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn
1000-2	Finom	3,42	86,1	0,009	0,084	2,04	0,84	0,076	0,041	0,024
	Durva	1,35	36,2	0,044	0,81	0,62	1,41	0,063	0,016	0,046
1000-1	Finom	3,71	84,7	0,008	0,084	2,08	0,85	0,079	0,041	0,032
	Durva	1,27	31,3	0,067	0,87	0,45	1,85	0,11	0,017	0,062
1000-0,5	Finom	3,7	83,4	0,011	0,21	1,88	0,68	0,046	0,037	0,023
	Durva	1,15	31,2	0,059	0,69	0,55	1,31	0,043	0,019	0,049
800-2	Finom	3,58	84,1	0,006	0,23	2,08	0,44	0,033	0,021	0,022
	Durva	0,84	39,5	0,043	1,37	0,56	1,87	0,092	0,018	0,102
800-1	Finom	3,56	88,9	0,007	0,22	2,16	0,42	0,053	0,028	0,018
	Durva	0,69	33,1	0,033	0,59	0,37	1,77	0,045	0,014	0,061
800-0,5	Finom	3,9	82,2	0,008	0,17	1,96	0,33	0,033	0,021	0,024
	Durva	0,7	47,6	0,093	0,69	1,01	2,04	0,087	0,018	0,084

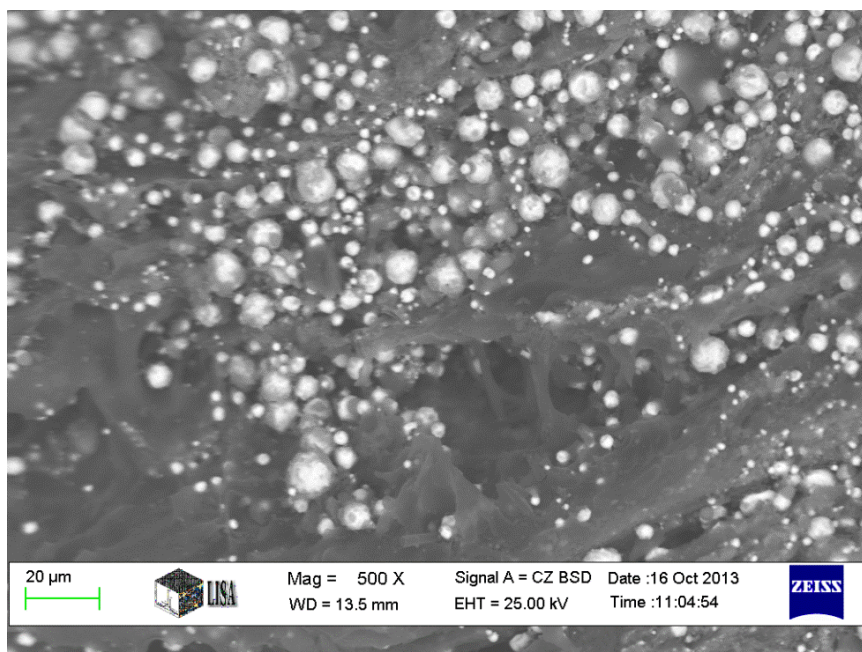
A termék zöme a finomszemcsés frakciókban jelent meg. Az oldható óntartalom is ezekben a frakcióban volt jelentősen nagyobb értékű, noha a durva frakcióba kerültek a 30. ábrán látható fémes megjelenésű gömb szemcsék. Dörzsszűrő őrlés és osztályozás után a legerősebb (1000 °C, 2h) és a leggyengébb (800 °C, 0,5h) körülmények mellett végrehajtott redukcióval kapott durva frakciók alkotóit a 32. ábra makrofelvételei mutatják. A nagy szemcsék ellapultak a mechanikai kezelés nyomán. A legerősebb körülmények mellett végrehajtott redukcióval kapott nagyobb mennyiségű durva szemcsés frakció több apró gömb szemcsét tartalmaz.

Mivel az oldható ón koncentrációja viszonylag kicsi, a durva frakció szemcséi a redukálódott fémes ón által összeragasztott inert (nem redukált SnO_2 és karbon, illetve SiO_2) alkotókat is nagyobb mennyiségben tartalmazhatott.



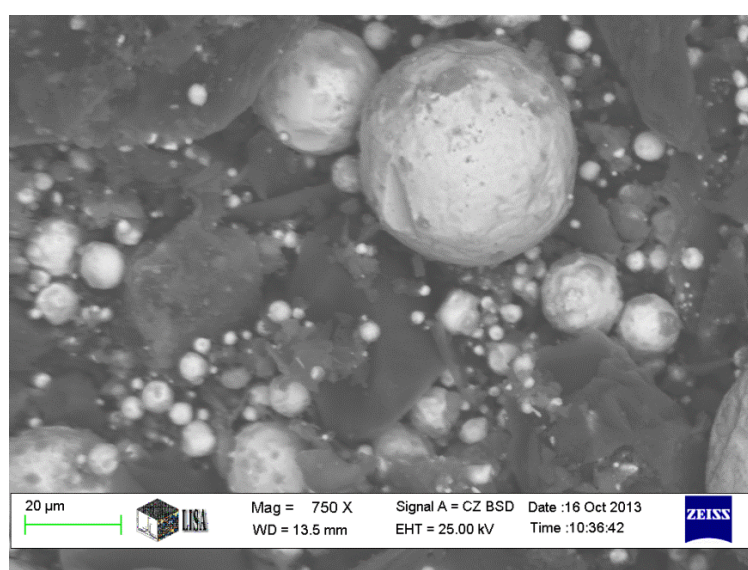
32. ábra A redukció utáni mechanikai kezelés és szitálás után kapott durva frakciók
(*a* – 1000 °C, 2 h; *b* – 800 °C, 0,5 h redukálási körülmények).

Az alkalmazott rendszerben a fizikai körülmények nem teszik lehetővé a redukálódott ón cseppek hatékony egyesülését. Nagyobb részük a maradék oxidot és kokszept is tartalmazó finom maradvány szemcséi között marad meg. A 33. ábrán látható a 800 °C-on 0,5 órán keresztül végzett redukáló olvasztásból kapott termék finom por frakciójában néhány μm átmérőjű apró gömbök formájában eloszló ón megjelenése.

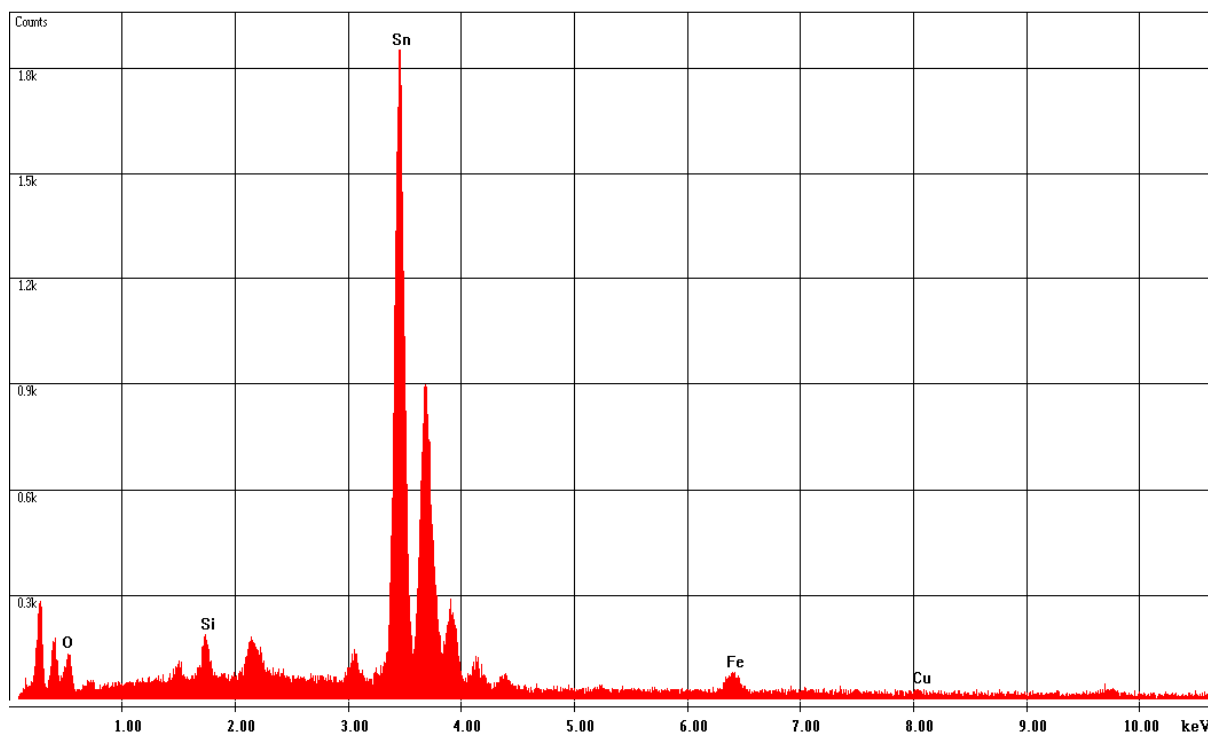


33. ábra A 800 °C-on 0,5 h ideig végzett redukció nemfémes maradványába tapadt ön golyók, SEM felvétel.

Ezzel összevethető a vizsgált legnagyobb hőmérsékleten és leghosszabb ideig végzett redukcióval kapott és a 34. ábrán látható finom frakció SEM mikrofelvele. Ebben az esetben már nagyobb, de még mindig a mikrométeres tartományba tartozó fémcseppek keletkeznek a redukáló olvasztás során. A cseppek egyesülését a minél tovább tartó és minél magasabb hőmérsékleten végzett redukáló olvasztás elősegíti. Az így kapott finom frakcióban előforduló - és önállóan is viszonylag jól elemezhető - nagyobb gömb EDS spektruma a 35. ábrán látható.

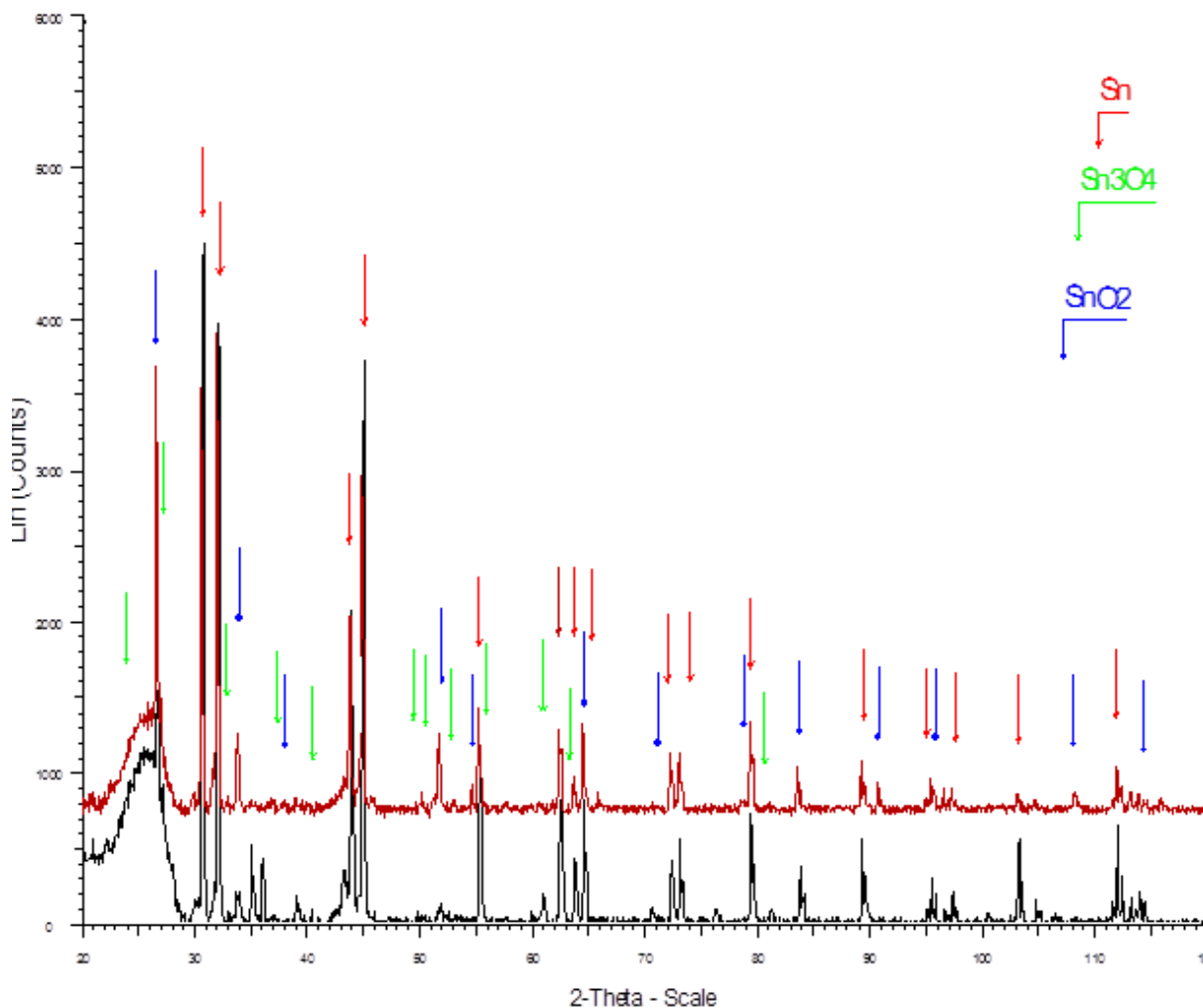


34. ábra A 2 órán át, 1000 °C-on végzett redukció termékének finom frakciója, SEM felvétel.



35. ábra 2 órán át, 1000 °C-on végzett redukció eredménye, EDS spektrum.

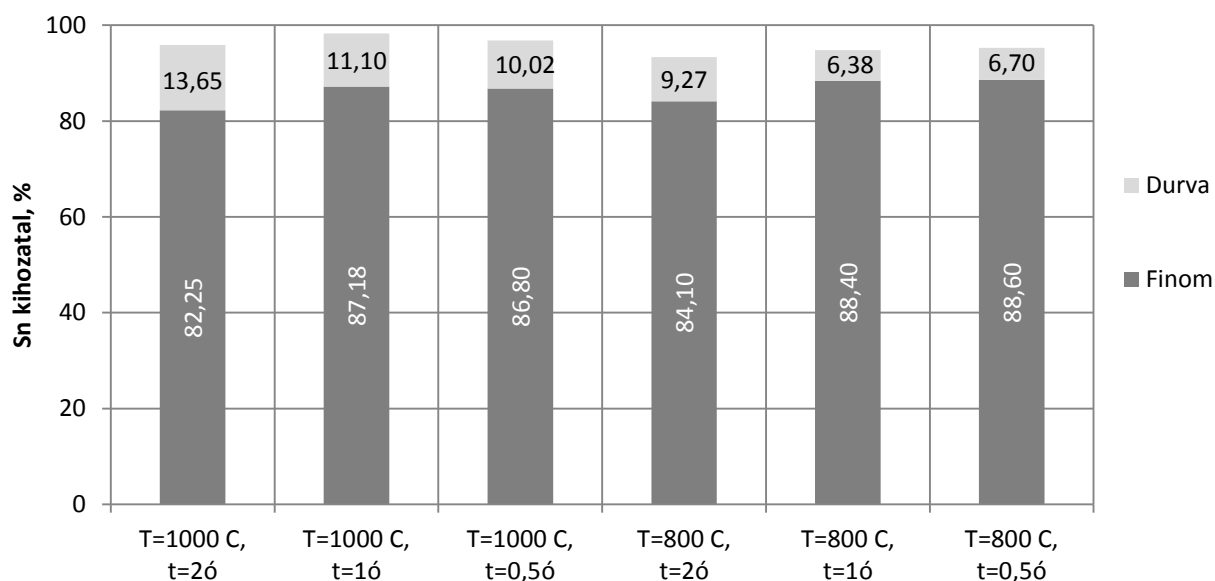
A nyersanyag 25. ábrán látható és a redukált anyag finom frakciójának a 35. ábrán bemutatott EDS spektrumait, valamint az 5. táblázat eredményeit összevetve elmondható, hogy a redukáló olvasztás után kapott termék finom frakciójában a fémes ón jelenléte a domináns. Noha az oxigén a szemcsék felületi rétegéből, illetve a maradék oxidokból és a koks hamujából adódóan szintén kimutatható. Az oxigén csúcsa az EDS spektrumban azonban a redukált anyag esetében már sokkal kisebb intenzitású. Ugyanakkor, megjelennek az egyéb szennyező elemek (Si, Fe), valamint a maradék karbon jelenlétére utaló csúcsok is. A szilícium észlelése a koks hamutartalmából származó SiO_2 jelenlétére utal. A két szélsőségesen különböző hőmérsékleten és ideig végzett redukáló olvasztással kapott termékek finom frakcióinak röntgendiffrakciós spektrumait a 36. ábra hasonlítja össze.



36. ábra Fél órán át, 800 °C-on történő redukció (bordó), valamint 2 órán át, 1000 °C-on történő redukció (fekete) során keletkezett termékek XRD spektrumai.

Az XRD felvételek 3 különálló óntartalmú fázis jelenlétét mutatják ki. Az eredeti ón-dioxid, a redukció végtermékét jelentő Sn és a részlegesen redukált alkotókat jelző Sn₃O₄ (SnO·Sn₂O₃) jelenléte nyilvánvaló. Az erősebb redukáló kezelés után kapott anyag alsó (fekete színű) spektruma a fémes ón nagyobb hányadban megjelenését igazolja.

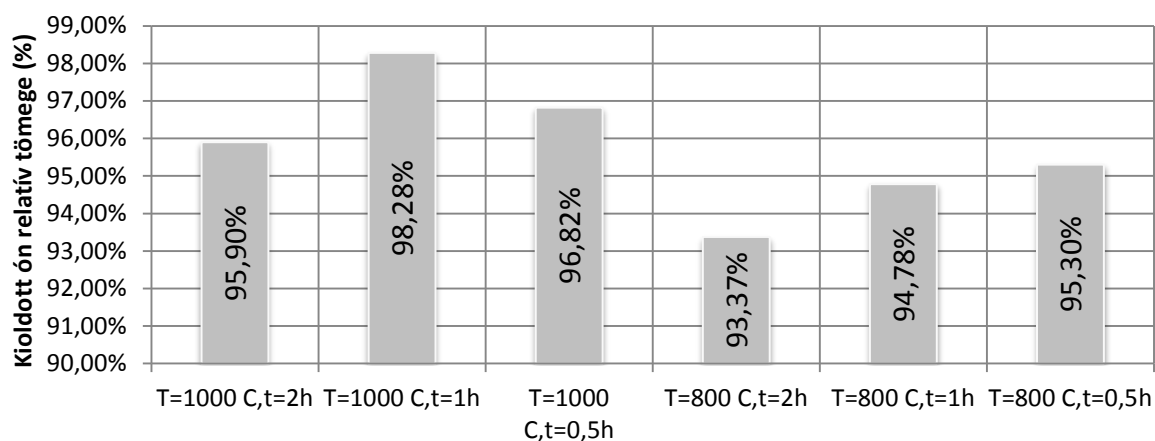
A 37. ábrán a kokszporral végzett redukció és az azt követő dörzscsészés mechanikai kezelés és osztályozás eredményeként kapott termékek szemcseszerkezeti frakcióiból savas közeggel kioldott fémtartalmak szerepelnek. A termékek zömében a 0,45 mm alatti szemcseméretű finom frakciókból állnak, ahol a fémes alkotórész túlnyomó része található, noha a szemmel látható fémgömbök a durva frakció részét képezték.



37. ábra A redukálódott ón mennyisége, frakciók szerint elkülönítve.

A felzék előzetes oxidációjának a célja az inert SnO_2 alkotójának oldhatóvá tételét jelentő kezelés hatékonyságának a megállapíthatósága volt. Figyelembe véve a felzék por 3. táblázatban megadott elemzett ónkoncentrációját (71,6 %), az erre vonatkozó teljes fémkivozatalok 93 – 98 % értéktartományban voltak elérhetőek, a redukcióhoz vitt nyersanyag elemzését helyesnek elfogadva. Az analitikai eredmények alapján a legerősebb vizsgált redukciós körülmények szinte teljes mértékben savban oldhatóvá alakították a kiinduló ón-dioxidos felzék anyagot. Egyértelmű, hogy a legrövidebb ideig végzett redukció elégséges eredményeket produkált, azonban a magasabb hőmérsékleten végzett redukció nagyobb hatásfokkal alakított át a kiinduló anyagot savban oldható formába. Az ugyanazon a hőmérsékleten végzett kísérleteket párhuzamos méréseknek is lehet tekinteni, az első 30 perc után a redukció elérte a maximumát. A különbségek a mérnöki hibahatáron belül vannak. A hosszabb idejű hevítés lokális reoxidációt eredményezett az adagokban, a felületen gyengébb a redukció és emiatt illékony monoxidok, valamint inert dioxidok képződhetnek. A kihozatal hiánya a szilárd anyagok nem tökéletes érintkezését biztosító mechanikai előkezelésből eredő tökéletlen redukcióból fakad. A kiinduló anyag kis mennyiségű mintái (5 g) miatt azonban csak a dörzsmozsaras kézi őrlés volt megvalósítható.

A 38. ábra összegezve mutatja a redukált termékekből savval kioldott ón tömegeinek a kiinduló minta mennyiségére (5g) vonatkozó értékeit. A redukciós hőmérséklet csökkentése a vizsgált tartományokban nagyobb mértékben csökkentette a redukált fém mennyiségét, mint a redukciós idő csökkentése. A technológia fejlesztésével a redukció hatásfoka javítható és az eljárás a gyakorlatban előnyösen alkalmazható.



38. ábra A különböző redukáló olvasztásokkal 5 g felzék porból savas oldással összesen kinyert ón mennyiségei.

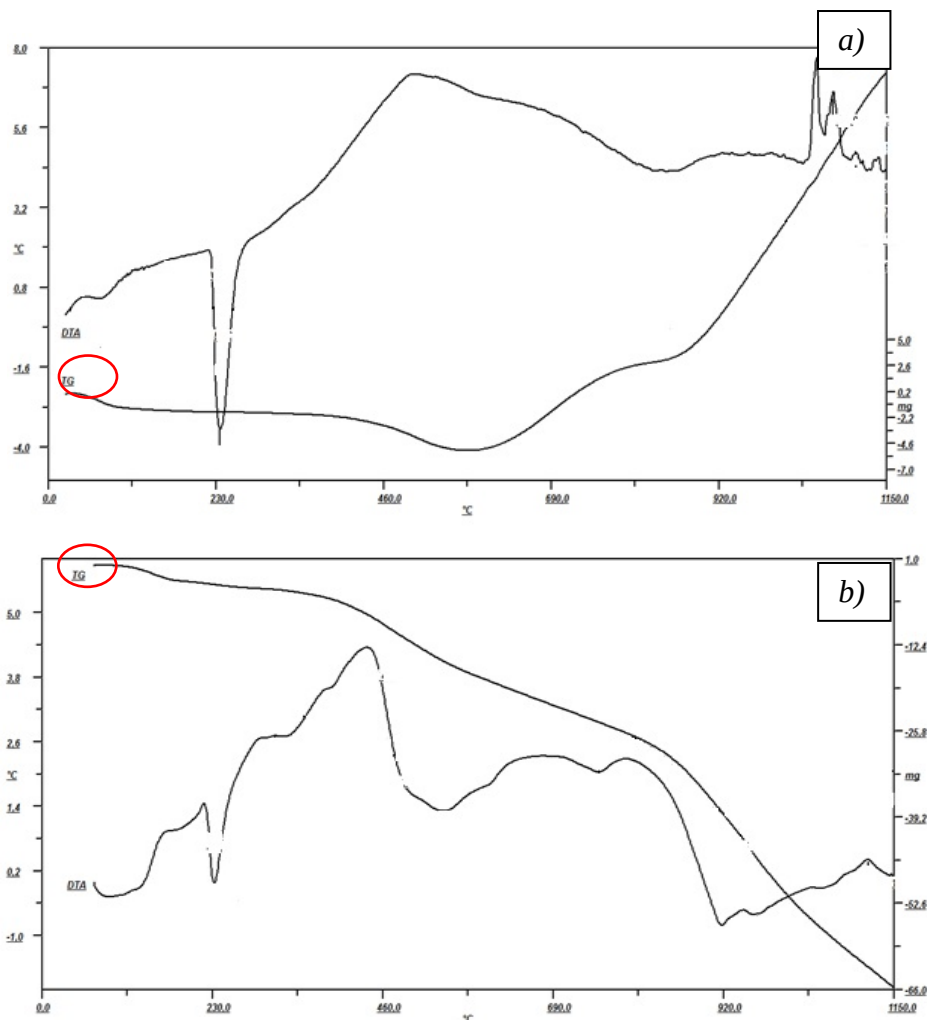
4.2 Derivatográfiás ellenőrző mérések

A folyamatok jobb megértése érdekében 0,5 -1 g tömegű felzék por mintát tisztán, illetve grafit, vagy kokszporral keverve folyamatosan emelkedő hőmérsékleten hevítettem. Ennek folyamán megfigyeltem a tömegváltozást és a hőeffektusokat a Miskolci Egyetem Metallurgiai és Öntészeti Intézetében elérhető és a 39. ábrán látható C MOM típusú derivatográfával.



39. ábra Az ellenőrző vizsgálathoz használt derivatográf.

A csak felzékpor és annak grafitporral alkotott keverékét hevítve a 40. ábrán látható derivatogramokat kaptam. A tervezett kezelés szempontjából a legnagyobb jelentősége a két eltérő minta 800 – 1000 °C közötti hőmérséklettartományban látható intenzív és ellentétes tömegváltozásainak és hőeffektusainak van.



40. ábra A felzék por (a) és a felzék por + grafit por keverék (b) derivatogramjai.

A derivatogramok megerősítették a fémes ónnak a felzékporban való jelenlétét, hiszen 230 °C körül az ón olvadásával kapcsolatos éles hőeffektus megjelenik a felvételeken. A hőmérséklet emelésének hatására a felzék tömege kb. 500 °C-ig közel állandó, majd pozitív hőeffektus mellett növekedik. Ez a fémes alkotó, illetve az alacsonyabb fokozatú ón-oxidok oxidációját jelzi. A grafittal kevert minta esetében a tömeg folyamatosan csökken. Ez eleinte a karbon oxidációjával lehet összefüggésben, de kb. 500 °C felett, amikor az oxidáció intenzívvé válhatna, erős tömegcsökkenés lép fel. Ez a viszonylag nagy mennyiségű ón-oxidok karbotermikus redukcióját igazolja.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

A forrasztási ónhulladék olvasztásakor keletkező savakban és lúgokban gyakorlatilag oldhatatlan ón-dioxidos felzék karbonnal végzett redukcióját laboratóriumi kísérletekkel vizsgáltam. A redukáló eljárás alapvető feltételeit az irodalomban talált utalások alapján határoztam meg. A kísérleteket az üzemi eredetű nyersanyagból előállított oxidos felzék mechanikai kezelésével előállított port kokszporral keverve végeztem. A redukció termékét SEM-EDS, XRD és ICP-AES módszerekkel vizsgáltam.

A karbotermikus redukció eredményei megmutatták, hogy 1000 °C-on 2 óra időtartamban végzett redukáló kezeléssel a nyersanyag óntartalmának a zöme (80 – 90 %-a) átalakítható fémes, illetve savban oldható alacsony oxidfokozatú állapotba. A redukció hőmérsékletének 200 °C-al történő csökkentése, illetve idejének 1,5 h-val rövidítése a kihozatalt kb. 10%-kal csökkenti. A kihozatal, a termelékenység és a költségek vonatkozásában a módszer alapján a gyakorlatban is előnyösen alkalmazható eljárás fejleszthető ki az ónhulladék olvasztásakor keletkező inert oxidos felzék hidrometallurgiai feldolgozhatóságának biztosítására. A fémes ón nagy része finom eloszlásban jelenik meg, ezért kinyerésére hidrometallurgiai utat célszerű választani.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS:

„A bemutatott kutató munka a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0019 jelű projekt részeként – az Új Széchenyi Terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.”

Köszönöm Kovács Árpád Tanár úrnak, hogy elvégezte a szükséges SEM méréseket, Dr. Benke Mártonnak, hogy kiértékelte az XRD méréseket, Ferenczi Tibor Tanár úrnak és Sikur Gabriella hallgatótársamnak segítőkész és lelkes hozzáállást, amit a derivatográfós mérések során tanúsítottak, Dr. Bánhidi Olivérnek az analitikai vizsgálatok során nyújtott segítségét. Köszönöm Kulcsár Tibornak, valamint Dr. Masahito Uchikoshi vendégkutatónak a praktikus laboratóriumi segítséget. Végezetül, de nem utolsó sorban, köszönettel tartozom Prof. Dr. Kékesi Tamásnak, konzulensemnek a téma meghatározásáért, a kísérletek tervezéséért és irányításáért, valamint az eredmények értékelésében és a kézirat összeállításában nyújtott közreműködéséért.

6. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Ónhulladék feldolgozására, tisztítására és ártalmatlanítására alkalmas technológia kifejlesztése és optimalizálása, http://borsoditranszit.hu/UJ/images/documents/ONRITRAN_I.pdf, (2013. szeptember, 20., on-line hivatkozás)
- [2] Rimaszéki, G.: Az ón tisztítására alkalmazható módszerek, különös tekintettel az elektrolitos ónraffinálás lehetőségére egyszerű savas oldatok használatával, I. Kutatószemináriumi dolgozat, Miskolci Egyetem, 2009
- [3] Rimaszéki, G.: A sósavas oldatokban végzett elektrolitos ónraffinálás fejlesztése nagytisztaságú fém előállítására forrasztási ónhulladékokból, PhD értekezés, Miskolci Egyetem, 2012
- [4] Erdey-Grúz T. :Vegyszerismeret, 3. átdolgozott és bővített kiadás, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1963
- [5] Marley, J.A., MacAvoy, T.C. :J. Applied Physics 32(1961) 2504
- [6] <http://hu.wikipedia.org/wiki/F%C3%A1jl:CassiteriteUSGOV.jpg>, (2013. szeptember, 20., on-line hivatkozás)
- [7] Barczak V.J., Insley, R.H. :Phase Diagrams for Ceramists, American Ceramic Society Inc. (1964)
- [8] Wright, P. A.(1982) . :Extractive metallurgy of tin. 2nd ed. New York : Elsevier Scientific Publ. Co.
- [9] Horváth, Z. : Fémkohászat III., Felsőoktatási jegyzetellátó vállalat, Budapest, 1957
- [10] www.slideshare.net/slideshare1869/smelting-furnaces, (2013. szeptember, 20., on-line hivatkozás)
- [11] Kim, B., Lee, J., Yoon, H., Kim, S. :Reduction of SnO₂ with Hydrogen , Materials Transactions, Vol. 52, No. 9 (2011) pp. 1814 to 1817
- [12] Cetinkaya, S. ,Eroglu, S. : Thermodynamic analysis and reduction of tin oxide with methane, Internationl Journal of Mineral Processing, 110 111 (2012) 71-73
- [13] Ellingham Diagrams, http://web.mit.edu/2.813/www/readings/Ellingham_diagrams.pdf, (2013. szeptember, 20., on-line hivatkozás)
- [14] Padilla, R., Young S. H.: Cinetica de la reduccion carbothermica del dioxido de estano, La Paz (1977), also Metall. Trans. AIME 10 B(1979) 109.
- [15] Katov, O.M. : Tsvetny Metally (English trans.) 8(3) (1967) 45
- [16] A.R.Mitchell, R.H. Parker. :The Reduction of SnO₂ and Fe₂O₃ by solid carbon, Minerals Engineering, Vol 1. NO, 1 pp 53-66. 1988
- [17] Tóth, G.B., Harangi, Z., Kulcsár, T., Kékesi, T.: Metal content of drosses arising from the melting of aluminium alloy scrap, microCAD 2013