

Izabela HUDYMA*

DOSKONALENIE TECHNOLOGII PRZEROBU PRZEMYSŁOWYCH ODPADÓW MAGNEZOWYCH

Przedstawiono rozwój technologii odzyskiwania magnezu z odpadów odlewniczych na etapie prób przemysłowych. Metoda bezpiecznego ługowania metalicznego magnezu, zawartego w odpadach przemysłowych, polega na odcinaniu od tlenu z powietrza, powierzchni cieczy wydzielającej wodór, zastoną przegrzanej pary wodnej i dwutlenku węgla, powstającego podczas rozkładu magnezytu. Metoda została sprawdzona w skali przemysłowej w Z.P.N. "Złotniki" i w Kombinacie Górniczo-Hutniczym "Bolesław" w Bukownie.

Badania nad wykorzystaniem magnezu z odpadów przemysłowych są prowadzone w kraju od około 15 lat. Na Politechnice Wrocławskiej w latach 1983-1984 dokonano zbilansowania zasobów wtórnego surowca magnezowego[1] i przeprowadzono badania laboratoryjne i wielkolaboratoryjne nad otrzymaniem rozpuszczalnej soli magnezowej ze zgarów odlewniczych[2,3]. Znane wcześniej metody zagospodarowania odpadów magnezowych, opasane zazwyczaj patentami, dotyczyły przetwarzania wiórów i opiłków stopu magnezowego lub mieszaniny tlenku, zasadowego węglanu i azotku amonowego. Pracownicy Akademii Medycznej w Lublinie zaproponowali spalanie odpadu stopowego przy dużym dostępie powietrza, wtłaczanego do komory pieca pod ciśnieniem 2-3 atm. lub rozpuszczania odpadu w kwasie solnym lub siarkowym, a następnie wytrącanie zasadowego węglanu amonowego[4].

Inni autorzy proponują, aby z roztworu zawierającego cynk i z odpadów metalicznego magnezu, wytrącać cement cynkowo-magnezowy, znajdujący zastosowanie w elektrolizie cynku[8].

We wszystkich proponowanych metodach pominięto aspekt powstawania mieszaniny wybuchowej wodoru, wydzielającego się podczas rozpuszczania metalicznego magnezu, z tlenem atmosferycznym oraz silnie egzotermiczny

*Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, 50-370 Wrocław, Wybrzeże Wyspiańskiego 27

efekt utleniania stałego magnezu, powodujący zniszczenie wymurówki pieca. Magnez zapala się płomieniem już w 873 K [5] i dlatego sam metal, jak i jego stopy, według klasyfikacji międzynarodowej należą do materiałów łatwopalnych [6].

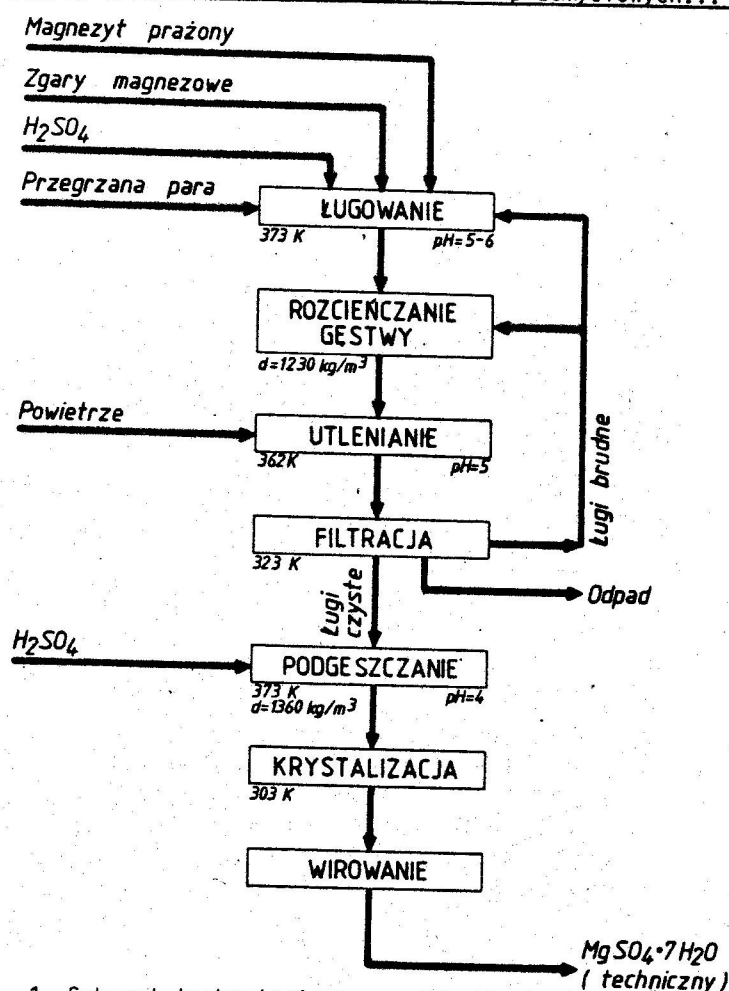
W 1988 r. zostały zgłoszone dwa patenty [9,10], podające metodę otrzymywania rozpuszczalnych związków magnezowych ze zgarów odlewniczych z zachowaniem warunków bezpieczeństwa przeciwwybuchowego. Metody polegają na ługowaniu nieklasyfikowanych zgarów magnezowych wraz z prażonym lub nieprażonym magnezytem, zmieszanym w stosunku masowym od 3:1 do 1:2. Wyeliminowanie niebezpieczeństwa tworzenia się mieszaniny wybuchowej wodoru z tlenem z powietrza następuje dzięki równoczesnemu wydzielaniu się dwutlenku węgla, obok wodoru. Dwutlenek węgla, jako gaz ciężki, odcina powierzchnię cieczy, na której wydzielą się wodór, od kontaktu z tlenem atmosferycznym. Przedstawione metody zapobiegania wybuchowi podczas ługowania metalicznego magnezu i jego stopów, zostały sprawdzone w próbach przemysłowych w Zakładach Przemysłu Nieorganicznego w Złotnikach koło Wrocławia. Z roztworu kwasu siarkowego, zgarów magnezowych i prażonego magnezytu otrzymano siedmiowodny techniczny siarczan magnezu [11,12].

Celem pracy było przedstawienie problemów związanych z powiększeniem skali od wielkolaboratoryjnej do przemysłowej, metody odzyskiwania magnezu z surowców wtórnych.

Na rysunku 1 przedstawiono opracowany na podstawie badań wielkolaboratoryjnych i prób przemysłowych, schemat technologiczny produkcji rozpuszczalnej soli magnezowej ze zgarów odlewniczych. Metoda otrzymywania technicznego, siedmiowodnego siarczanu magnezowego ze zgarów odlewniczych polega na ługowaniu odpadu w temperaturze 373 K. Roztworem ługującym jest kwas siarkowy o stężeniu od 26% do 33%. Zawiesinę miesza się przegrzaną parą i w czasie od 60 do 90 minut od rozpoczęcia ługowania, wprowadza się prażony magnezyt, zawierający około 10% masowych nierozłożonego magnezytu.

Po pomyślnie zakończonych próbach przemysłowych otrzymywania rozpuszczalnej soli magnezowej ze zgarów odlewniczych w Instytucie Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej podjęto badania nad zastąpieniem kwasu siarkowego, używanego do ługowania zgarów, odpadowym elektrolitem, pochodzącym z elektrolizy cynku w Kombinacie Górniczo-Hutniczym "Bolesław" w Bukownie [16,17].

W procesie elektrolizy cynku, w roztworze obiegowym, następuje koncentracja metali alkalicznych i ziem alkalicznych. Zanieczyszczenia te przechodzą do elektrolitu z dolomitowych rud cynkowo-ołowiowych, oraz z odczynników używanych do czyszczenia roztworu siarczanu cynku. Wzrost stężenia magnezu w elektrolicie zmniejsza niekorzystnie rozpuszczalność cynku, a przy zawartości $25 \text{ g/dm}^3 \text{ Mg}$ powoduje taki wzrost energii elekt-



Rys. 1. Schemat technologiczny produkcji siarczanu magnezowego ze zgarów odlewniczych w ZNP "Złotniki"

Fig. 1. Diagram of production of magnesium sulfate from magnesium melting losses in Institute of Inorganic Industry "Złotniki"

rycznej potrzebnej do odcynkowania elektrolitu, że proces produkcji staje się nieopłacalny. Metale takie jak sód i potas zwiększają lepkość elektrolitu i utrudniają dyfuzję jonów cynku do strefy przykatodowej.

Wymienione uciążliwości próbowano likwidować różnymi metodami, zwracając głównie uwagę na odzyskanie z elektrolitu odpadowego cynku. Początkowo elektrolit usuwano z obiegu, uzupełniając roztwór kwasem siarkowym. Autorzy patentu [13] zaproponowali odzyskanie cynku z elektrolitu odpadowego przez dodatkową elektrolizę do stężenia 30 g/dm^3 , a następnie wytrącanie z roztworu jego soli amoniakiem lub wodorotlenkiem. Otrzymany

osad był koncentratem cynkowym. Z roztworu zawierającego magnez autorzy proponowali odzyskiwać ten metal metodą hydrometalurgiczną.

W innej metodzie proponowano neutralizację elektrolitu odpadowego węglanem sodowym [14]. Wytrącony węglan cynku ponownie rozpuszczono w kwasie lub w elektrolicie obiegowym i wprowadzano do elektrolizy. Z odcynkowanego roztworu wytrącano w podwyższonej temperaturze nadtlenosiarczanem amonu - dwutlenek manganu, a następnie węglanem sodowym - węglan magnezu.

Kolejny sposób odzyskiwania cynku i magnezu z elektrolitu odpadowego polegał na wprowadzeniu do roztworu związków magnezu, zawierających krzemionkę np. rudę magnezytową [15]. Po uzyskaniu określonego stężenia magnezu, roztwór neutralizowano i wytrącano sole cynku i magnezu. Z prześączu, po zagęszczeniu otrzymywano siarczany magnezu.

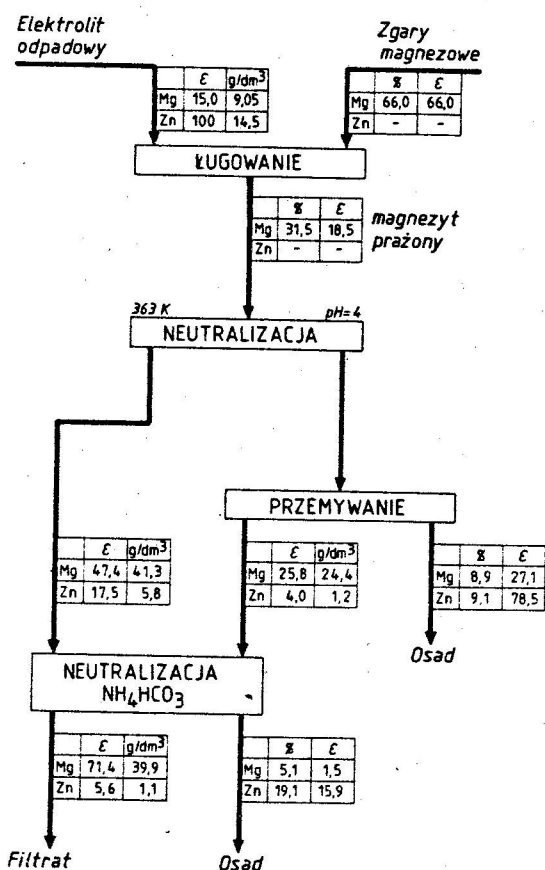
Badania prowadzone w Instytucie Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, a następnie powtórzone w próbach przemysłowych w ZGH "Bolesław", zmierzały do wykorzystania kwasu siarkowego, zawartego w elektrolicie odpadowym do ługowania zgarów magnezowych. Ponad to elektrolit traktowano jako dodatkowe źródło magnezu. Powstała w ten sposób metoda otrzymywania produktów użytecznych z dwu odpadów, nazwano metodą "waste and waste".

Elektrolit odpadowy, używany do ługowania zgarów, zawierał od 90 do 120 kg/m³ kwasu siarkowego, 9-20 kg/m³ magnezu i 15-23 kg/m³ cynku. W badaniach laboratoryjnych wykonano próby ługowania elektrolitem odpadowym zgarów i mieszaniny zgarów z prażonym magnezytem. Do badań użyto typowych zgarów magnezowych, składających się w 18,5% z frakcji skrzepowej, metalicznej i w pozostałej części z frakcji droбноziarnistej, utlenionej. Średnia zawartość magnezu w zgarach odlewniczych wynosiła około 39% Mg.

W próbach wielkolaboratoryjnych zneutralizowano elektrolit odpadowy zgarami i mieszaniną zgarów magnezowych z prażonym magnezytem, dokonując równoczesnego pomiaru atmosfery reakcyjnej. Określono szybkość ługowania zgarów magnezowych i wykluczono możliwość powstawania mieszaniny wybuchowej podczas ługowania skrzepowej frakcji zgarów. Ze względu na współstrącanie się magnezu i cynku w czasie neutralizacji gęstwy, wydzielono cynk kwaśnym węglanem amonowym, w odrębnym procesie odcynkowania.

Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono bilanse jakościowo-ilościowe wielkolaboratoryjnych prób ługowania zgarów magnezowych bez i z dodatkiem prażonego magnezytu [17]. W obu próbach do ługowania użyto wysokoprocentowych odpadów magnezowych, zawierających 66 i 71% Mg.

W próbach wielkolaboratoryjnych potwierdzono możliwość bezpiecznego i skutecznego rozpuszczania zgarów magnezowych w elektrolicie odpadowym. W zależności od stężenia początkowego cynku w elektrolicie otrzymano osady będące koncentratami dla procesu elektrolizy lub technologii ognio-



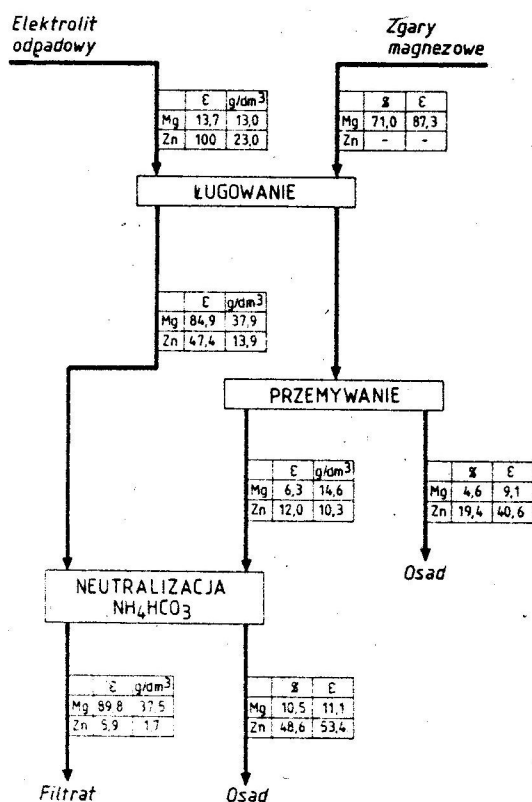
Rys. 2. Schemat jakościowo-ilościowy ługowania zgarów elektrolitem odpadowym z dodatkiem prażonego magnezytu

Fig. 2. Diagram of leaching of magnesium melting losses and magnesite in waste electrolyte

trwałych (48% i 19% Zn). Otrzymano również, założone w próbach przemysłowych, stężenie siarczanu magnezu, wynoszące około 40 g/dm³ magnezu.

Na podstawie otrzymanych wyników zaproponowano sposób ługowania zgarów magnezowych elektrolitem odpadowym, a schemat technologiczny przedstawiono na rysunku 4.

W próbach przemysłowych, przeprowadzonych w 1988 r. w ZGH "Bolesław" w Bukownie, wylugowano 17,4 ton odpadów magnezowych. Surowiec odpadowy z Odlewni WSK w Gorzycach, dostarczany do ZGH "Bolesław" był niejednorodny. Otrzymano cztery partie surowca wtórnego, z których tylko

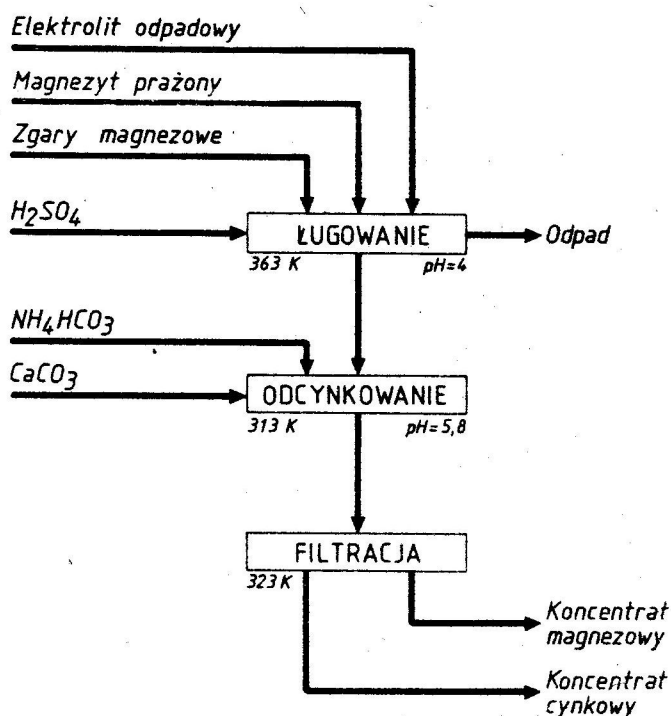


Rys. 3. Schemat jakościowo-ilościowy ługowania zgarów magnezowych elektrolitem odpadowym

Fig. 3. Diagram of leaching of magnesium melting losses in waste electrolyte

dwie odpowiadały typowym zgarom magnezowym. Pozostałe dwie partie były wysokoprocentowym odpadem magnezowym i obok frakcji skrzepowej i drobnoziarnistej, zawierały fragmenty odlewów stopów lekkich, wióry magnezowe i bloki wadliwych odlewów. W tabeli 1 przedstawiono wyniki niektórych prób przemysłowych z rozróżnieniem poszczególnych partii odpadów przemysłowych.

Surowiec odpadowy wylugowano w 29 szarżach, po dwie szarże w ciągu doby. Próby prowadzono w reaktorze o pojemności 40 m³, który wypełniono elektrolitem odpadowym. Ze względu na silną zależność szybkości ługowania metalicznego magnezu od kwasowości roztworu [18], do elektrolitu dodawano kwas siarkowy do stężenia 130-145 kg/m³ H₂SO₄. Do elektrolitu ogrzanego przegrzaną parą wodną, doprowadzano zgary magnezowe, które ługowano przez 1-1,5 godziny. Po tym czasie wprowadzano ze zgarami równoległe magnezyt prażony lub mieszaninę magnezytu prażonego i surowego



Rys. 4. Schemat technologiczny ługowania zgarów magnezowych elektrolitem odpadowym w ZGH "Bolesław" w Bukowni

Fig. 4. Diagram technology of leaching of magnesium melting losses in waste electrolyte in Mining Metallurgical Plant in Bukowno

Tabela 1

Przemysłowe próby ługowania odpadów magnezowych elektrolitem odpadowym

Nr prób- by	Nadawa								Produkt końcowy			
	Elektrolit odpadowy				Zgary		Magnezyt	pH konc.	Koncentrat magnezowy		Koncentrat cynkowy	
	V m ³	Mg kg/m ³	Zn kg/m ³	H ₂ SO ₄ kg/m ³	m kg	Mg %	m kg		Mg kg/m ³	Zn kg/m ³	Mg kg/m ³	Zn kg/m ³
1	15	8,5	19,0	100 130	800	42,2	250	4,3	38,0	0,16	9,7	13,5
2	29	9,1	15,5	100 145	600	71,1	1600	5,5	24,0	0,15	42,1	16,1
3	25	13,0	23,0	120 142	700	71,1	600	4,2	41,0	0,18	13,0	15,4
4	28	9,0	15,0	120 130	800	67,0	800	4,5	39,1	0,12	15,0	16,5
5	25	9,6	21,0	120 140	1000	42,0	850	4,2	37,0	0,20	10,1	15,2
6	20	15,7	22,0	110 140	600	42,0	400 praż. 400 sur.	4,4	37,5	0,16	14,9	12,8

(tabela 1, próba 6). Stosunek masy magnezytu do zgarów wynosił od 1:1 do 1:3. Jedynie w przypadku próby nr 2, w której odpad magnezowy zawierał znaczne ilości wiórów, dozowanie magnezytu prowadzono równolegle ze zgarami. Spowodowało to znaczne zużycie magnezytu prażonego, którego stosunek masowy pod koniec procesu wynosił 2,6:1. W czasie około 5 godzin ługowania kwasowość gęstwy obniżyła się do około $\text{pH} = 4$. Jedynie w przypadku ługowania wiórów magnezowych i wlewków metalicznych o ziarnie około 500 nm (próba 2 i 4, tabela 1) pH gęstwy obniżyło się do 5,5 i 4,5. W obu próbach nie uzyskano całkowitego rozpuszczenia frakcji metalicznej, ze względu na szybką neutralizację roztworu ługującego. Drobne, metaliczne części o średnicy około 20 mm zatykały przewody, podające gęstwę na prasy, uszkadzały tkaniny filtracyjne i gumową wykładzinę reaktora. Większe części stopu magnezowego, o średnicy powyżej 50 mm, pozostawały w szlamie, na dnie zbiornika i przy ponownym napełnianiu elektrolitem odpadowym wchodziły gwałtownie w reakcję z kwasem siarkowym, stwarzając niebezpieczeństwo wybuchu.

W próbach, w których nie uzyskano całkowitego rozpuszczenia wysokoprocentowej frakcji stopowej (tabela 1, próby 2 i 4) znacznie obniżył się uzysk procesu i wynosił około 60%. Tego rodzaju zakłócenia procesu nie występowały w przypadku ługowania typowych zgarów magnezowych (próby 1,3,5,5, tabela 1). Wysoką zawartość magnezu w koncentracie cynkowym (próba 6) należy tłumaczyć zastąpieniem części magnezytu prażonego - magnezylem surowym.

Niejednorodność odpadów magnezowych, a szczególnie znaczne różnice ziaren frakcji metalicznej, skłoniły kierownictwo Działu Wdrożeń ZGH "Bolesław" do prób modyfikowania sposobu ługowania. Poszukiwano warunków, które pozwoliłyby, przy zachowaniu bezpieczeństwa przeciwybuchowego, odzyskać magnez z wszelkiego rodzaju odpadów magnezowych. Proces ługowania należałoby prowadzić w środowisku silnie kwaśnym, kiedy szybkość rozpuszczania metalicznego magnezu i jego stopów jest największa. Etap neutralizacji i wytrącania metali trójwartościowych mógłby być połączony z odcynkowaniem roztworu. Prowadzone badania w ZGH "Bolesław" w Bukownie nad odzyskiem magnezu z wszelkiego rodzaju odpadów przemysłowych, z wykluczeniem soli węglanowych, mają pomyślne rezultaty i są przedmiotem zgłoszenia patentowego.

Literatura

1. Hudyma I., Raport ser. SPR nr 7/83 Inst. Chem. Nieorg. i Met. Pierw. Rzad. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1983.
2. Hudyma I., Fiz.-Chem. Probl. Mineral., 16, 1984, s. 57.
3. Hudyma I., XI Konf. Nauk.-Techn. AGH, Krościenko 1985, s. 267.
4. Wojski T., i inni, Patent PRL nr 138041.

5. Fassel W., et all., J. Metals, 7, 161, p. 460.
6. Hnacyk B., Przem. Chem., 6, 1988, s. 268.
7. Baimkov J.W., Zurin A.I., Elektroliz v hydrometallurgii, Metallurgizd, 1963.
8. Zgłoszenie patentowe nr P-232804.
9. Hudyma i inni, Patent PRL nr 134266.
10. Hudyma i inni, Patent PRL nr 134267.
11. Hudyma I., Raport ser. SPR 44/84, Inst. Chem. Nieorg. i Met. Pierw. Rząd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1984.
12. Hudyma I., Fiz.-Chem. Probl. Mineral., 18, 1986, s. 169.
13. Woźniczko W., i inni, Patent PRL nr 62027.
14. Jędrzejewski S., i inni, Patent PRL nr 115121.
15. Zakrzewski J., i inni, Patent PRL nr 130028.
16. Hudyma I., Raport ser. SPR 43/87, Inst. Chem. Nieorg. i Metalurgii Pierw. Rząd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1987.
17. Hudyma I., Raport ser. SPR 33/88, Inst. Chem. Nieorg. i Met. Pierw. Rząd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1988.
18. Bodfors S., Z. Phys. Chem., 1931, Abt.A.B., 153, heft 1-2, p. 83.

ABSTRACT

Hudyma I., 1989. The improvement in processing of magnesium industrial wastes., Physicochemical Problems of Mineral Processing., 21; 45-54 (polish text)

The development in technology of recovering of magnesium from industrial wastes is presented. It was determined that leaching of the metallic magnesium from industrial wastes was possible under the cover of steam-gas and carbon dioxide evolving from magnesite. This technology was tested on the industrial scale in Inorganic Industry Plant "Żłotniki" and in the Mining- Metallurgical Plant "Bukowno"

СОДЕРЖАНИЕ

И.Худыма, 1989. Совершенствование технологии промышленных переработок магниевых отходов. Физикохимические вопросы обогащения, 21; 45-54.

Представлено развитие технологии восстановления магния из литейных отходов на этапе промышленных экспериментов. Метод безопасного выщелачивания металлического магния, содержащегося в промышленных отходах, основывается на том, чтобы перекрыть кислород из воздуха в поверхность

жидкости, выделяющей водород, заслонкой перегретого водяного пара и угольным ангидридом, образующимся во время разложения магнезита. Метод проверен в производственном масштабе в Предприятии "Элотики" и в горно-плавильном комбинате "Болеслав" в Буковне.