

Izabela HUDYMA*

PRÓBY PRZEMYSŁOWE PRODUKCJI $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ZE ZGARÓW ODLEWNICZYCH

Zgary odlewnicze, wysokomagnezowy odpad przemysłowy, rozpuszczano w kwasie siarkowym i neutralizowano prażonym magnezytem w Wrocławskich Zakładach Przemysłu Nieorganicznego w Złotnikach. Po wytrąceniu związków żelaza i glinu, z zagęszczonego filtratu krystalizowano siedmiowodny siarczan magnezu.

Wstęp

Kilkuletnie badania nad utylizacją odpadów magnezowych[1-7] doprowadziły do opracowania technologii wytwarzania siedmiowodnego siarczanu magnezowego.

Siarczan magnezowy produkowany jest w kraju z prażonego magnezytu, wydobywanego w Wirach na Dolnym Śląsku. Wyczerpujące się zasoby magnezytu krajowego nie pozwalają na zwiększenie produkcji poszukiwanej przez rynek rozpuszczalnej soli magnezowej. Zastąpienie magnezytu prażonego zgarami odlewniczymi, zawierającymi metaliczny magnez, wymagało opracowanie takiej technologii, która zapewniałaby usunięcie z ługu potrawiennego glinu[3], będącego dodatkiem stopowym oraz ustalenia składu atmosfery reakcyjnej w ten sposób, ażeby nie powstawała mieszanina wybuchowa wodoru z tlenem.

Normy technologiczne wymagały również usunięcia żelaza z ługów potrawiennych oraz uzyskania dobrze przesączalnych odpadów. Opracowano dwie wersje nowej technologii otrzymywania siarczanu magnezowego ze zgarów odlewniczych[8,9]. Obie metody przewidują użycie obok zgarów, prażonego lub surowego magnezytu. Zaproponowana technologia pozwala zwiększyć produkcję rozpuszczalnej soli magnezowej na rynku krajowym.

*Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, Wrocław

Sposób otrzymywania $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ze zgarów magnezowych

Zgary magnezowe, będące produktem odpadowym Odlewni Stopów Lekkich w Gorzycach, rozpuszczano w 26% kwasie siarkowym w 363 K. Zgary, użyte do prób wielkolaboratoryjnych, poprzedzających próby przemysłowe, zawierały średnio 40,7% magnezu, 3,5% glinu i 2,2% żelaza[7].

W wyniku reakcji metalicznego magnezu z roztworem kwasu siarkowego wydziela się wodór, którego ilość w zamkniętej przestrzeni reaktora może dojść do 90% objętościowych w 90 minucie ługowania[7].

Zapobiegając powstawaniu mieszaniny wybuchowej wodoru z tlenem, gdzie dolna granica wybuchowości wynosi 5% objętościowych wodoru + 95% objętościowych tlenu, a górna 94% objętościowych wodoru + 6% objętościowych tlenu[10], wprowadzono do atmosfery reakcyjnej przegrzaną parę wodną, stosując ją jednocześnie jako medium mieszające. Oprócz pary wodnej, wprowadzono do pulpy związki węglanowe, które po zetknięciu się z kwasem, wydzielały do atmosfery dwutlenek węgla. Do roztwarzanych zgarów wprowadzano, między innymi, prażony magnezyt, zawierający około 10% nierozłożonego węglanu magnezowego. Prażony magnezyt dodawano do zgarów w stosunku masowym 1 : 3, 1 : 1, 3 : 1.

Stwierdzono, że podczas barbotażu pulpy, utworzonej ze zgarów i prażonego magnezytu, przegrzaną parą wodną, ilość wodoru w przestrzeni reakcyjnej maleje z 90% do 5,4% objętościowych. W tym czasie stężenie tlenu w przestrzeni reakcyjnej nie przekracza 1% objętościowego.

Warunki bezpieczeństwa pracy z magnezem metalicznym, wchodzącym w skład zgarów odlewniczych, poprawiono rozhermetyzowując układ ługujący. Wykorzystano w ten sposób naturalną lotność wodoru. W warunkach tych nie stwierdzano obecności wodoru w atmosferze reaktora[7].

Podczas ługowania zgarów magnezowych 26% kwasem siarkowym, po dwóch godzinach prowadzenia procesu w temperaturze 363 K, do roztworu przechodzi 85% magnezu, 90,5% glinu i 69% żelaza. Glin z roztworu po trawieniu usunięto neutralizując roztwór w obecności soli amonowych, a zwłaszcza siarczanu amonu lub sialmiaku[3,8,9] oraz alkalizując pulpę zawiesiną tlenku magnezu lub prażonym magnezytem. Całkowite wytrącenie wodorotlenku glinowego uzyskano alkalizując pulpę do pH równego od 5 do 7.

Żelazo dwuwartościowe, zabarwiające niekorzystnie produkt końcowy, usuwano w postaci wodorotlenku, utleniając wcześniej żelazo do trzeciego stopnia wartościowości, przy pomocy sprężonego powietrza w temperaturze 323 K i pH około 5.

Wodorotlenki żelaza i glinu oraz nierozpuszczalne pozostałości były najlepiej przesączalne jeżeli neutralizację surowki prowadzono węglanem magnezu.

Przesącz po zagęszczeniu do 1360 kg/m^2 poddawano krystalizacji w temperaturze poniżej 303 K . Uzyskano siedmiowodny siarczan magnezu, zawierający około $98\% \text{ MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

W wyniku badań wielkolaboratoryjnych ustalono, że zgary magnezowe najkorzystniej ługuje się wraz z prażonym magnezytem. Dozowanie magnezytu należy rozpocząć pomiędzy 60 a 90 min. ługowania zgarów. Pozwala to na siedmiokrotne zmniejszenie ilości wodoru w przestrzeni reakcyjnej.

Próby przemysłowe produkcji $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ze zgarów odlewniczych

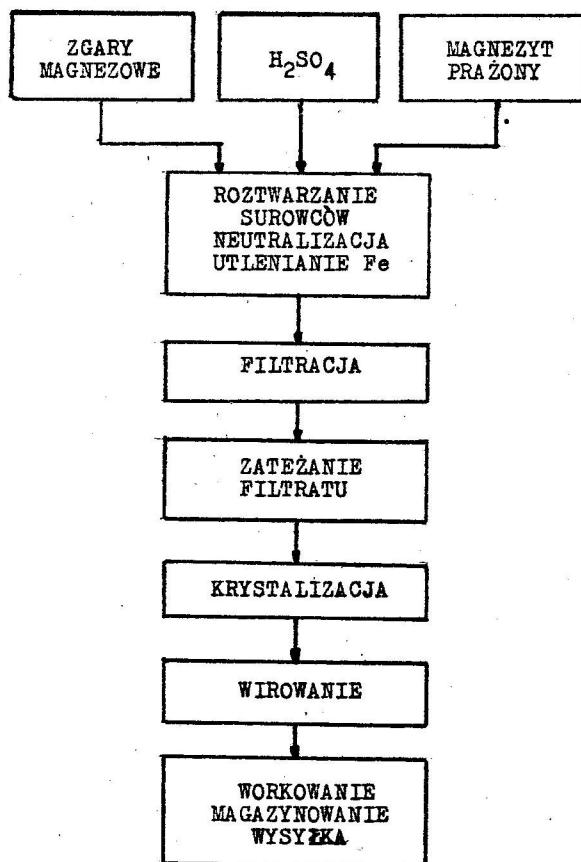
W miesiącach od kwietnia do czerwca 1985 r. przeprowadzono kilka prób przemysłowych otrzymywania siedmiowodnego siarczanu magnezowego ze zgarów odlewniczych. Próby wykonywano na istniejącej instalacji przemysłowej we Wrocławskich Zakładach Przemysłu Nieorganicznego w Złotnikach.

Próby składały się z etapów roztwarzania zgarów magnezowych kwasem siarkowym, neutralizacji roztworu potrawiennego prażonym magnezytem, utleniania żelaza dwuwartościowego sprężonym powietrzem, filtracji pulpy i krystalizacji z podgęszzonego przesączu hydratu siarczanu magnezowego (rys. 1).

W czasie trwania procesów ługowania, neutralizacji, utleniania żelaza i filtracji, pobierano próbki zawiesin, roztworów i osadów oznaczając w nich zawartość magnezu, glinu i żelaza. Ponadto prowadzono pomiary kwasowości oraz gęstości pulpy i roztworów. Dla prawidłowego przebiegu procesu technologicznego niezbędny jest pomiar pH podczas rozpuszczania zgarów, neutralizacji roztworu potrawiennego oraz przed napowietrzeniem pulpy. Natomiast pomiar gęstości istotny jest podczas roztwarzania surowców magnezowych, przed utlenieniem żelaza oraz podczas zagęszczania filtratu.

Wszystkie analizy chemiczne wykonywano w Instytucie Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej. Magnez, glin i żelazo analizowano w roztworach metodą absorpcji atomowej, na spektrometrze firmy Perkin-Elmer 408, natomiast magnez w koncentracjach i odpadach oraz surowcach oznaczano metodą wagową[11].

W tabeli 1 zebrano wyniki z trzech prób przemysłowych. W kolumnie "skład nadawy" oprócz ilości zużytych zgarów magnezowych, podano przybliżone ilości magnezytu, potrzebne do uzyskania określonej kwasowości pulpy.



Rys. 1. Schemat produkcji $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ze zgarów odlewniczych
 Fig. 1. Flowsheet of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ production from melting losses

Próba I

Do roztworu kwasu siarkowego technicznego, o stężeniu 38-40%, ogrzanego parą wodną do 373 K wsypano 600 kg zgarów magnezowych, nieklasyfikowanych i roztwarzano je mieszając przegrzaną parą przez 90 min. Przekroczenie stężenia kwasu siarkowego, powyżej ustalonej technologicznej granicy, spowodowało emisję dwutlenku siarki do zamkniętych pomieszczeń fabrycznych.

W 90 min. trwania reakcji rozpuszczania zgarów, rozpoczęto dozowanie prażonego magnezytu podajnikiem ślimakowym. Szybkość dozowania prażonego magnezytu do reaktora uzależniano od wysokości piany, powstającej w wyniku wydzielania się dwutlenku węgla w pulpie. Po czterech godzinach ługowania pH roztworu wynosiło 7,3.

Tabela nr 1

 Wyniki prób przemysłowych otrzymywania $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ze zgarów odlewniczych

Nr próby	Skład nadawy (kg)	Faza procesu technologicznego	pH	Gęstość (kg/m ³)	Przesącz (g/dm ³)			Osad (%)		
					Mg	Al	Fe	Mg	Al	Fe
I	38-40% H_2SO_4 + 600 kg zgar. + 1500 kg magnezytu	1. r-r po neutral.	7,3	1230	26,4	0,00	0,031	7,49	2,93	3,83
		2. r-r po utlen.	6,0	-	28,6	0,00	0,069	9,43	2,07	2,73
		3. filtrat I	6,5	-	52,6	0,00	0,00	-	-	-
		4. filtrat II	6,4	-	50,2	0,00	0,00	-	-	-
		5. filtrat III	6,7	-	46,3	0,00	0,00	-	-	-
		6. odpad	-	-	-	-	-	9,76	2,13	3,01
		7. koncentrat	-	-	-	-	-	9,29	0,00	0,00
II	33 H_2SO_4 + 800 kg zgar. + 1000 kg magnezytu	1. r-r po żugow.	0,6	1200	26,8	2,23	2,05	2,37	0,77	0,41
		2. r-r po neutral.	7,0	1250	32,1	0,00	0,058	7,18	2,71	1,94
		3. r-r po utlen.	6,5	-	35,2	0,00	0,045	8,51	2,10	1,78
		4. filtrat końc.	-	-	48,2	0,00	0,00	-	-	-
		5. odpad	-	-	-	-	-	9,84	2,24	1,37
		6. koncentrat	-	-	-	-	-	9,70	0,00	0,00
III	35% H_2SO_4 + 1100 kg zgarów + 1200 kg magnezytu	1. r-r po żugow.	0,7	1190	27,0	2,53	3,12	2,16	0,87	0,34
		2. r-r po neutr.	6,2	1250	34,2	0,02	0,17	9,41	2,04	1,81
		3. filtrat	-	-	63,8	0,00	0,06	-	-	-
		4. odpad	-	-	-	-	-	10,1	1,55	0,91
		5. koncentr.	-	-	-	-	-	9,67	0,00	0,002

Pulwę rozcieńczono do 1230 kg/m^3 . Pobrano próbkę zawiesiny i oznaczono w niej zawartość magnezu, glinu i żelaza (tab. 1). Pulwę napowietrzano przez 2 godziny. Podczas procesu utleniania pH zawiesiny wynosiło 6. Po utlenieniu żelaza zawartość magnezu w roztworze wzrosła z 26,4 do 28,6 g/dm^3 . W osadzie pozostało 9,43% nierozpuszczonego magnezu, a w postaci wodorotlenków metali, cały glin i część żelaza.

Po etapie filtracji ługu potrawiennego, w przesączu znaleziono 50 g/dm^3 magnezu, pozbawionego żelaza i glinu. Z filtratu, po podgrzaniu i krystalizacji siedmiowodnego hydratu siarczanu magnezowego, otrzymano 94% $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. W błocie pofiltracyjnym znaleziono 9,76% magnezu, 2,13% glinu i 3,01% żelaza

Próba II

Techniczny kwas siarkowy rozcieńczano popłuczynami z pras filtracyjnych do stężenia 33% i ogrzano w reaktorze przegrzaną parą wodną do 373 K. Do roztworu wprowadzono 800 kg nieklasyfikowanych zgarów magnezowych. Nie zaobserwowano wydzielania się dymów dwutlenku siarki. Po 90 min. roztwarzania zgarów, kwasowość pulpy wynosiła $\text{pH} = 0,6$. W tym czasie do roztworu przeszło 26,8 g/dm^3 magnezu, 2,23 g/dm^3 glinu i 2,05 g/dm^3 żelaza. W osadzie pozostało 2,37% magnezu, 0,77% glinu i 0,41% żelaza.

Po 90 min. ługowania zgarów, rozpoczęto dozowanie do reaktora prażonego magnezytu. W czwartej godzinie prowadzenia procesu, kiedy do reaktora wprowadzono około 800 kg magnezytu, a pH roztworu wynosiło około 6, wykonano analizę zawiesiny. Stwierdzono, że stężenie magnezu w osadzie wzrosło z 2,37% do 7,18%, stężenie glinu z 0,77% do 2,71%, a stężenie żelaza z 0,41% do 1,94%. Równocześnie zwiększyła się zawartość magnezu w roztworze z 26,8 g/dm^3 do 32,1 g/dm^3 . W przesączu nie stwierdzono obecności glinu (tabela 1, próba II).

Po wprowadzeniu do reaktora dalszych 200 kg prażonego magnezytu, rozcieńczono zawiesinę o pH równym 7,0 do gęstości 1250 kg/m^3 i utleniano żelazo, przepuszczając przez reaktor sprężone powietrze w ciągu dwóch godzin. Po oddzieleniu osadu na prasach filtracyjnych, w roztworze pozbawionym glinu i żelaza znaleziono 48,2 g/dm^3 magnezu. W błocie filtracyjnym stwierdzono występowanie magnezu w 9,84%, glinu w 2,24% i żelaza w 1,37%. Otrzymano sól o czystości 97,87%.

Próba III

Do roztworu technicznego kwasu siarkowego o stężeniu 35% H_2SO_4 , ogrzano do 373 K, wprowadzając w ciągu 90 min. 1100 kg zgarów magnezowych. Gęstość roztworu, po dwu godzinach roztwarzania, wynosiła 1190

kg/m³. Po wykonaniu analizy chemicznej zawiesiny, stwierdzono w przesączu 27 g/dm³ magnezu, 2,53 g/dm³ glinu i 3,12 g/dm³ żelaza. W osadzie pozostało 2,16% magnezu, 0,87% glinu i 0,34% żelaza.

Roztwór neutralizowano prażonym magnezytem. Po wprowadzeniu 1200 kg magnezytu do reaktora osiągnięto pH równe 6,2. Po neutralizacji pulpy, w suchej pozostałości zawartość magnezu wzrosła do 9,41%, glinu do 2,04%, a żelaza do 1,81%. Pulpę rozcieńczano do 1250 kg/m³ i poddano napowietrzeniu celem utlenienia żelaza dwuwartościowego do trójwartościowego. W filtracie, otrzymanym po oddzieleniu nierozpuszczonej pozostałości nie stwierdzono obecności glinu. Stężenie magnezu wynosiło 56,8 g/dm³, a stężenie żelaza $6 \cdot 10^{-2}$. W odpadzie znaleziono 10,01% magnezu, 1,55% glinu i 0,91% żelaza. Czystość hydratu wynosiła 98,2%.

Opis instalacji przemysłowej

Próby przemysłowe prowadzono w reaktorze stalowym, wyłożonym cegłą kwasoodporną i gumą, o pojemności 25 m³. Reaktor wyposażony był w rurę parową z dyszami, służącą do ogrzewania i mieszania pulpy oraz bełkotkę powietrza, używaną w czasie utleniania żelaza. W pokrywie stalowej zbiornika umieszczony był wylot przenośnika ślimakowego, połączony z podawaczem talerzowym. Oprócz tego w pokrywie zainstalowane były dwa kominy i znajdował się właz.

Roztwór kwasu siarkowego, potrzebny do roztwarzania surowca magnezowego, podawano ze stalowego zbiornika, wyłożonego gumą, o pojemności 2,4 m³. Z tego dozownika kwas siarkowy grawitacyjnie spływał do reaktora.

Zasypywanie zgarów do reaktora odbywało się ręcznie, poprzez właz, gdyż podawaczem talerzowym i przenośnikiem ślimakowym mogły być podawane wyłącznie surowce sypkie, o określonej klasie ziarnowej. Zgary magnezowe zawierały natomiast w frakcji metalicznej zakrzepnięte kęsy stopowe o wymiarach od kilku do kilkunastu centymetrów.

Po ługowaniu zgarów, neutralizacji surowki i utlenianiu Fe²⁺ do Fe³⁺ w reaktorze, przepompowywano pulpę do dwóch odстойników ługów brudnych. Zbiorniki wykonane były ze stali, wymurowane wewnątrz cegłą kwasoodporną oraz pokryte gumą. Zbiorniki wyposażone były w komin i bełkotkę powietrza. Stąd zawiesina przez zbiornik przejściowy podawana była na prasy filtracyjne.

Prasy filtracyjne wykonane były ze stali i drewna. Filtrat gromadzono w zbiorniku kondensatu o pojemności 7,2 m³. Błoto z pras, po przemyciu wodą, wywożono przenośnikiem taśmowym na hałdę.

Koncentrat podgęszczano w wyparkach o pojemności 25 m³, wyposażonych w węzownicę ołowianą i komin zainstalowany w stalowej pokrywie. Po uzyskaniu odpowiedniej gęstości, roztwór siarczanu przepompowywano do krystalizatorów (17 m³ i 3 x 5 m³), wyposażonych w węzownicę ołowianą i mieszadła mechaniczne.

Wykryształizowaną sól podawano na wirówki ręczne lub pulsacyjne typu CWO-400/3K. Gotowy produkt samowyładowarką z przenośnikiem taśmowym podawano na wagę półautomatyczną, gdzie pakowano go w worki po po 50 kg.

Wnioski

1. Zgary odlewnicze są wysokomagnezowym surowcem wtórnym, nadającym się ze względu na brak metali ciężkich do wyrobu produktów znajdujących zastosowanie w rolnictwie lub przemyśle spożywczym.
2. Otrzymanie ze zgarów siedmiowodnego siarczanu magnezowego, stosowanego w rolnictwie opiera się na technologii obejmującej rozpuszczanie zgarów, neutralizację roztworu potrawiennego, utlenianie żelaza Fe²⁺ do Fe³⁺, filtrację pulpy i krystalizację z przesączu technicznego MgSO₄·7H₂O.
3. Kwas siarkowy techniczny, używany do roztwarzania zgarów magnezowych, nie powinien przekraczać stężenia 35% H₂SO₄.
4. Ze względów na niebezpieczeństwo wydzielania się wodoru z części stopowych zgarów, roztwór potrawienny należy mieszać przegrzaną parą wodną i neutralizować w 60-90 min. ługowania prażonym magnezem w szczelnym układzie ługującym. Warunek szczelności spełniał używany reaktor przemysłowy.
5. Ze zgarów magnezowych otrzymano sól zawierającą nie mniej niż 98% MgSO₄·7H₂O i poniżej 0,01% żelaza, pozbawioną glinu. Wyniki te odpowiadają obowiązującym normom technicznym i rynkowym dla siedmiowodnego siarczanu magnezowego.

Literatura

1. I. Hudyma, Badania nad wykorzystaniem odpadów magnezowych, Fiz.-Chem. Probl. Mineral., z. 16, 1984, s. 57-61.
2. I. Hudyma, Wytwarzanie rozpuszczalnej soli magnezu ze zgarów odlewniczych, XIX Krak. Konf. Nauk-Tech., Krościenko, 20-22.11.1985, s. 207-215.
3. I. Hudyma, Usuwanie glinu w procesie otrzymywania soli magnezu ze zgarów odlewniczych, Fiz.-Chem. Probl. Mineral., z. 17, 1985, s. 193-204.

4. I. Hudyma, K. Kozakiewicz, Z. Pacholarz, Raport ser. SPR nr 66/84, Inst. Chem. Nieorg. PWr., 1984, Wrocław.
5. I. Hudyma, K. Kozakiewicz, Raport ser. SPR nr 5/85, Inst. Chem. Nieorg. PWr., 1985, Wrocław.
6. I. Hudyma, K. Kozakiewicz, Raport ser. SPR nr 24/85, Inst. Chem. Nieorg. PWr., 1985, Wrocław.
7. I. Hudyma, K. Kozakiewicz, Raport ser. SPR nr 44/85, Inst. Chem. Nieorg., PWr., 1985, Wrocław.
8. I. Hudyma, J. Englander, J. Wiaduch, M. Nabozny, T. Skrzyński, Sposób wytwarzania rozpuszczalnych związków magnezu, Wersja I., Zgłoszenie patentowe nr P-255-330, 10.09.1985.
9. I. Hudyma, J. Englander, G. Baran, J. Wiaduch, M. Nabozny, T. Skrzyński, Sposób wytwarzania rozpuszczalnych związków magnezu, Wersja II, Zgłoszenie pat. nr P-225-331, 10.09.1985.
10. W. Trzebiatowski, Chemia nieorganiczna, Warszawa, 1979.
11. T. Lipiec, Z. Szmaj, Chemia analityczna z uwzględnieniem półmikroanalizy jakościowej, PZWL, 1966.

ABSTRACT

Hudyma I., 1986, Production tests of obtaining $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ from melting losses. Physicochem. Probl. Miner. Process., 169-178, (polish text).

Melting losses contain, on the average, 40.7% Mg, 3.5% Al and 2.2% Fe. This raw material was leached with 33%-40% H_2SO_4 at temperature of 373 K on a technical scale. The pulp was mixed with steam gas. After 90 minutes of leaching, deadburnt magnesite containing about 10% MgCO_3 was added to the suspension. The pulp was alkalized to a pH of about 7. Compressed air was used to oxidize Fe^{2+} to Fe^{3+} and the suspension was filtered off. The filtrate was concentrated and $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ crystallized out. The precipitate contained not less than 98% $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and 0.001% Fe and was free of aluminium.

СОДЕРЖАНИЕ

И.Худыма, 1986. Промышленные пробы производства $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ из отливных дроссов. Физико-химические вопросы обогащения, 18; 169-178.

Отливные дроссы, высокомагниевого отходы растворяли в серной кислоте и нейтрализовали обжиговым магнезитом во Вроцлавском предприятии не-

органической промышленности в Злотниках. После удаления соединений железа и алюминия из концентрированного фильтрата кристаллизирован семи-водной сульфат магния.