

Izabela HUDYMA *

USUWANIE GLINU W PROCESIE OTRZYMYWANIA SOLI MAGNEZU ZE ZGARÓW ODLEWNICZYCH

Zgary odlewnicze są odpadem, zawierającym około 50% magnezu. Pozbawione metali ciężkich, są korzystnym surowcem do produkcji rozpuszczalnych związków magnezu dla rolnictwa. Podczas opracowywania technologii otrzymywania soli magnezowej, poważnym problemem okazała się wysoka zawartość glinu w odpadach odlewniczych. Związki glinu przechodzą podczas ługowania kwaśnego do surówki i zakłócają proces krystalizacji. Przedstawiono badania nad usuwaniem związków glinu z ługów potrawiennych. Uzyskano całkowite wytrącenie glinu poprzez dodatek soli amonowych.

1. Wprowadzenie

W poszukiwaniu dodatkowych źródeł magnezu, zbilansowano przemysłowe odpady magnezowe w kraju [1]. Poważną część odpadów około 2/3 całości masy, stanowią zgary odlewnicze, powstające podczas produkcji stopów lekkich.

Ze względu na sygnalizowany przez rolnictwo niedobór magnezu w glebach krajowych [2-4], podjęto próby otrzymywania łatwo rozpuszczalnej soli magnezu z odpadów odlewniczych. Przeanalizowano zgary magnezowe, zwracając uwagę na zawartość szkodliwych metali ciężkich. Po stwierdzeniu przydatności surowca dla celów rolniczych, wykonano badania nad roztwarzaniem zgarów w kwasie siarkowym i wytrącaniem soli magnezowej z otrzymanej surówki.

Celem zachowania obowiązujących na rynku norm technologicznych dla

* Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej

wytwarzanego produktu, nawiązano współpracę z Wrocławskimi Zakładami Przemysłu Nieorganicznego "Złotniki", które produkują siedmiowodny siarczan magnezu dla potrzeb rolnictwa i przemysłu ogniotrwałego. Surowcem w tym procesie jest prażony magnezyt, pochodzący z Dolnośląskich Zakładów Magnezytowych w Sobótce. Po zapoznaniu się z metodą produkcji siarczanu, postanowiono dostosować technologię przerobu zgarów do zastanego w zakładzie stanu techniki i obowiązujących norm technologicznych. Norma technologiczna [5], stosowana w Wr.Z.P.N. "Złotniki" dopuszcza zawartość żelaza w produkcie końcowym do 0,01%, substancji nierozpuszczalnych do 0,1% i ołowiu poniżej 0,005%. Niepożądana jest również obecność jonów glinu w żugu potrawiennym który obniża jakość produktu końcowego, a oprócz tego utrudnia filtrację.

Szczegółowy opis procesu wytwarzania soli magnezu ze zgarów został przedstawiony w pracy [6,7].

Zgary magnezowe w porównaniu z prażonym magnezylem posiadają większą zawartość glinu, który jest składnikiem stopowym metali lekkich. Glin, w procesie neutralizacji żugów potrawiennych, przy zbyt daleko idącym zalkalizowaniu, przechodzi do roztworu. Ponadto, jego wodorotlenki są żelowate i źle przesączalne, zakłócając proces filtracji.

W przedstawionej pracy zebrano wyniki badań nad doбором warunków, gwarantujących całkowite oddzielenie jonów glinu i żelaza w procesie neutralizacji żugów potrawiennych.

2. Charakterystyka surowca

Zgary magnezowe powstają w wyniku reakcji zetknięcia roztopionych stopów lekkich z topnikiem, zabezpieczającym kontakt mieszaniny z powietrzem. Topnik tworzy warstwę odcinającą działanie tlenu z powietrza na roztopiony metal. Warstwa ta jest następnie odciedzana i usuwana z kadzi. Zgary, po zakrzepnięciu, składają się z części metalicznych i utlenionych. W tablicy I podano klasy ziarnowe zgarów magnezowych, pochodzących z odlewni w Gorzycach, oraz przybliżony skład chemiczny frakcji metalicznej i frakcji utlenionych.

Klasa ziarnowa powyżej 5 mm składa się z dużych kęsów metalicznych, których skład chemiczny odpowiada produkowanemu w odlewni stopowi lekkiemu.

Frakcja utleniona, o ziarnie poniżej 5 mm, zawiera średnio 55,24% MgO , 8,69% Al_2O_3 i 2,57% Fe_2O_3 .

Metodą analizy spektralnej, stwierdzono w frakcji utlenionej obecność boru, cynku i manganu rzędu 10^{-2} %, miedzi i chromu około 10^{-3} %, tytanu 10^{-4} %. W frakcji metalicznej, metodą analizy spektralnej ozna-

Tablica I

Analiza sitowa i chemiczna zgarów magnezowych

L.p.	Klasa ziarnowa	(%)	Skład chemiczny (% wag)
1.	+5,0 mm	17,90	85,34 Mg, 5,75 Al, 0,11 Fe
2.	-5,0 +3,0 mm	13,61	29,93 Mg, 4,22 Fe, 2,61 Al, 1,62 Ca, 1,09 Si, 0,25 S
3.	-3,0 +1,2 mm	11,24	29,54 Mg, 6,51 Fe, 3,01 Al, 1,15 Ca, 0,781 Si, 0,28 S
4.	+1,2 mm	57,25	31,42 Mg, 1,53 Fe, 3,05 Al, 3,40 Si, 1,02 Ca, 0,43 S

czono ponadto cynk w ilości 10^{-1} %, mangan 10^{-2} - 10^{-1} %, miedź 10^{-3} % i srebro 10^{-4} %.

Podany w tabeli skład zgarów odpowiada zawartością pierwiastka w odpadzie świeżo szafdownym. Pod wpływem wilgoci z powietrza skład zgarów ulega zmianom, co wyjaśniono w pracy [6].

3. Kwaśne ługowanie zgarów

Zgary odlewnicze w zetknięciu z kwasem ulegają gwałtownemu rozpuszczaniu, połączonemu z silnym burzeniem się roztworu. Pienienie roztworu wywołane jest wydzielaniem się lotnych składników frakcji utlenionej, jak i wydzielaniem wodoru podczas roztwarzania metalicznego magnezu w kwasie.

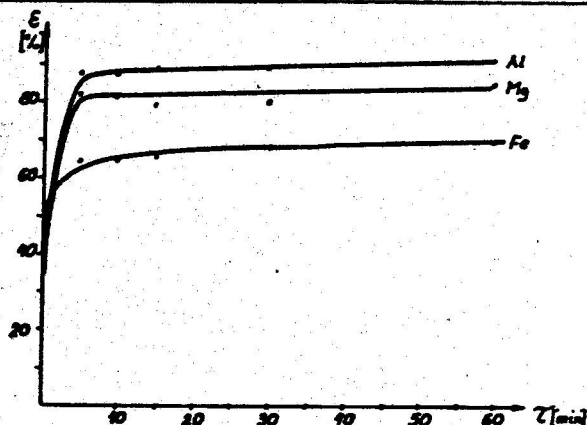
Wykonano badania nad ługowaniem zgarów nieklasyfikowanych, zawierających wszystkie klasy ziarnowe, w 26% kwasie siarkowym. Dobór stężenia kwasu podyktowany był stosowanymi w przemyśle normami technologicznymi, obowiązującymi przy produkcji siarczanu magnezu. Oprócz rozpuszczalności magnezu, oznaczano stężenie glinu i żelaza w ługu potrawiennym.

Na rys. 1 przedstawiono krzywe kinetyczne ługowania magnezu, glinu i żelaza ze zgarów magnezowych.

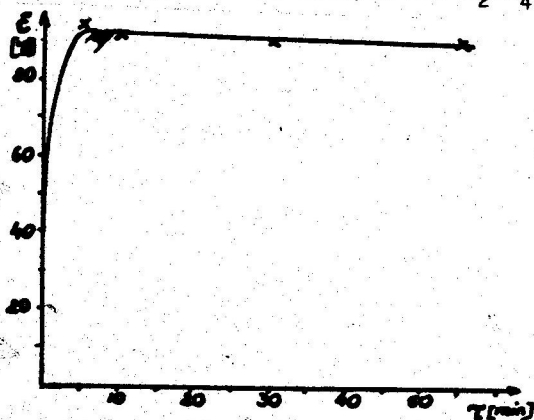
Szybkość rozpuszczania glinu i magnezu jest duża i po 5 min. ługowania ze zgarów do roztworu przechodzi powyżej 80% obu składników. Jeszcze szybciej magnez wyługowuje się z frakcji drobnoziarnistej.

Na rys. 2 pokazano krzywą kinetyczną ługowania magnezu z klasy ziarnowej poniżej -1,2 mm. Po 5 min. ługowania do roztworu przechodzi powyżej 90% magnezu zawartego w frakcji drobnoziarnistej.

Z krzywych przedstawionych na rys. 1 wynika, że do roztworu ługu-



Rys. 1. Krzywe kinetyczne ługowania magnezu, glinu i żelaza z zgarów odlewniczych 26% H_2SO_4 , $T = 363\text{ K}$



Rys. 2. Krzywe kinetyczne ługowania magnezu z zgarów odlewniczych o uziarnieniu - 1,2 mm

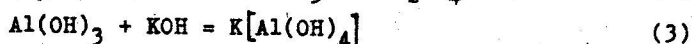
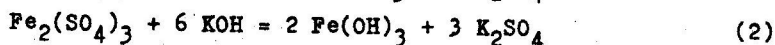
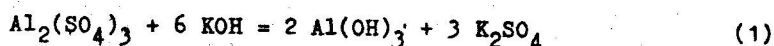
jącego przechodzą, oprócz magnezu, duże ilości glinu i żelaza. Żelazo, zawarte w zgarach pochodzi głównie z zanieczyszczeń mechanicznych (sitka), powstających podczas usuwania zgarów z powierzchni stopionego metalu. Obecność soli glinu i żelaza jest, jak wspomniano, niepożądana w czasie filtracji krystalicznego siarczanu magnezu, a oprócz tego sole żelaza wpływają niekorzystnie na barwę produktu końcowego.

Przedstawione badania obejmują próby rozdzielania magnezu od soli glinu i żelaza dzięki wprowadzeniu specjalnych komponentów do surówki oraz poprzez odpowiednią neutralizację ługów potrawiennych. Udoskonalenie procesu wydzielania tych metali prowadzi do otrzymania soli magnezowej wysokiej czystości.

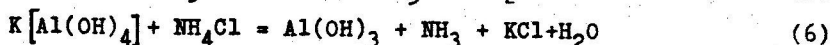
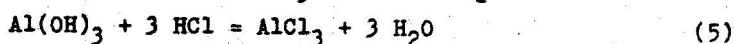
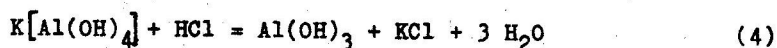
4. Neutralizacja surówki i wytrącanie soli glinu i żelaza

Wytrącanie jonów Al^{3+} i Fe^{3+} oraz Fe^{2+} z surówki oparto na reakcjach tych jonów z ługami i amoniakiem w obecności soli amonowych.

Jony żelaza i glinu tworzą z ługiem wodorotlenki (reakcja 1 i 2), przy czym jedynie $\text{Al}(\text{OH})_3$ jest rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika (reakcja 3);



Po zakwaszeniu roztworu otrzymujemy glin w postaci soli rozpuszczalnej, a w obecności soli amonowej, wytrąca się na powrót w postaci wodorotlenku (reakcje 4-6).



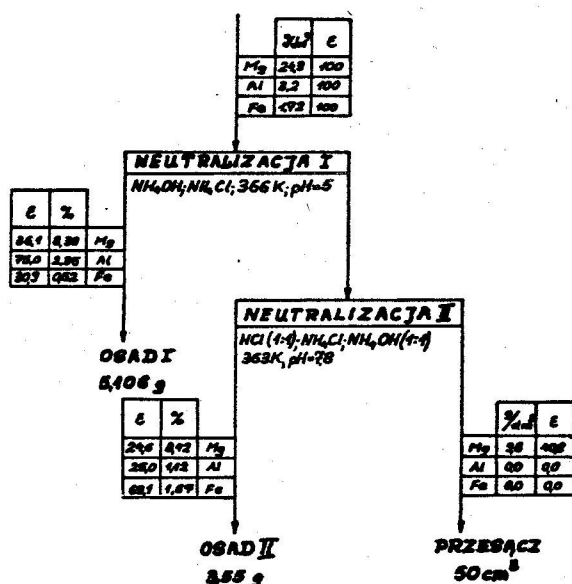
Badania nad neutralizacją prowadzono przy pomocy takich środków alkalizujących, jak amoniak w obecności soli amonowych, ługami, sodowym i potasowym oraz zawiesziną tlenku magnezu w obecności siarczanu amonu.

Niektóre reakcje neutralizacji poprzedzano utlenianiem jonów żelaza Fe^{2+} do Fe^{3+} przy pomocy wody utlenionej (10% H_2O_2) lub mieszaniny kwasów utleniających ($\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 3:5$). Podczas wszystkich reakcji wytrącania wodorotlenków kontrolowano pH alkalizowanego roztworu ze względu na niebezpieczeństwo rozpuszczania się osadów wodorotlenku glinu.

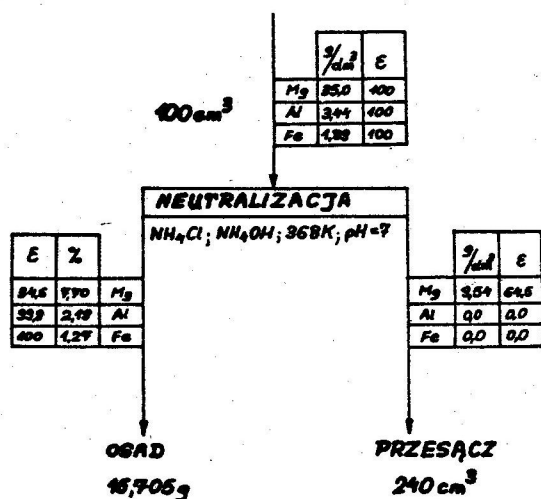
4.1. Neutralizacja surówki amoniakiem w obecności soli amonowych

Na rys. 3. przedstawiono schemat ilościowo-jakościowy wytrącania amoniakiem w obecności soli amonowych wodorotlenków glinu i żelaza z surówki otrzymanej po wyługowaniu zgarów magnezowych.

Surówkę zawierającą 24,3 g/dm³ magnezu, 3,2 g/dm³ glinu i 1,2 g/dm³ żelaza ogrzano do 366 K i alkalizowano roztworem amoniaku (1:1) w obecności stałego sialmiku. Po osiągnięciu pH = 5 odsączono biały żel, który zawierał 75% glinu i około 30% żelaza oraz magnezu. Po zakwaszeniu przesącza rozcieńczonym kwasem solnym do pH = 3,6 wytrącono ponownie osad, neutralizując roztwór amoniakiem w obecności sialmiku, do pH = 7,8. Otrzymano osad, oznaczony na schemacie jako Osad II, który



Rys. 3. Schemat ilościowo-jakościowy dwustopniowego wytrącania magnezu, glinu i żelaza amoniakiem z dodatkiem salmiaku



Rys. 4. Schemat ilościowo-jakościowy jednostopniowego wytrącania magnezu, glinu i żelaza amoniakiem z dodatkiem salmiaku

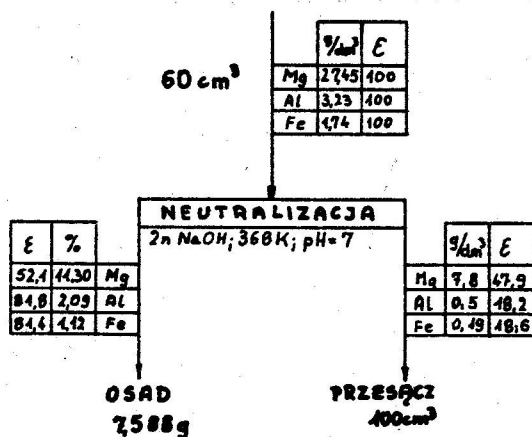
zawierał około 70% żelaza i 25% glinu i magnezu. W przesączu nie stwierdzono obecności jonów glinu i żelaza. Mankamentem metody jest utrata, przy dwustopniowej neutralizacji, około 60% magnezu.

Powtórzono alkalizowanie surówki amoniakiem w obecności soli amonowych, stosując jednostopniową neutralizację (rys. 4). Surówkę zawie-

rającą 35 g/dm^3 magnezu, $3,44 \text{ g/dm}^3$ glinu i $1,99 \text{ g/dm}^3$ żelaza zalkalizowano w 368 K amoniakiem w obecności soli amonowych do $\text{pH} = 7$. Uzyskano całkowite wytrącenie glinu i żelaza, wraz z 35% magnezu. Przesącz analizowany metodą absorbcji spektralnej, nie wykazał obecności jonów glinu i żelaza.

4.2. Neutralizacja surówki żugiem

Surówkę zawierającą $27,45 \text{ g/dm}^3$ magnezu, $3,23 \text{ g/dm}^3$ glinu i $1,74 \text{ g/dm}^3$ żelaza o pH początkowym 0,8, ogrzano do 368 K i alkalizowano 2n NaOH. Po zneutralizowaniu roztworu do $\text{pH} = 7$ oddzielono wytrącony szarobiały osad, w którym znalazło się około 80% glinu i żelaza, zawartego w surowcu.



Rys. 5. Schemat ilościowo-jakościowy jednostopniowej neutralizacji surówki żugiem sodowym

Ze schematu ilościowo-jakościowego, przedstawionego na rys. 5 wynika, że w operacji wytrącania wodorotlenków żelaza i glinu wytrącono około 50% magnezu.

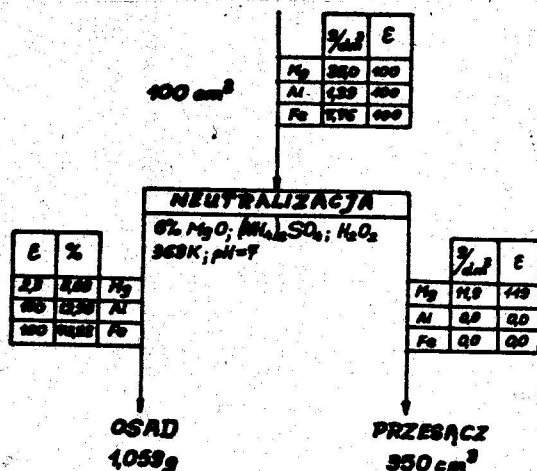
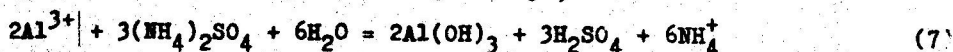
Wykonano kilka prób neutralizacji surówki żugiem, połączonych z utlenieniem żelaza Fe^{2+} do Fe^{3+} przy pomocy kwasów utleniających i wody utlenionej. We wszystkich wariantach nie uzyskano selektywnego rozdzielania magnezu od związków glinu i żelaza [7].

4.3. Neutralizacja surówki zawiesiną tlenku magnezu

Kolejnym medium alkalizującym, użytym do neutralizacji surówki była

zawiesina 6% MgO [8].

Celem uzyskania całkowitego wytrącenia wodorotlenku glinu z surówki, zastosowano dodatek siarczanu amonowego, dozowanego w ilościach stechiometrycznych i w nadmiarze. Dodatek siarczanu amonu powoduje wytrącanie wodorotlenku glinu według reakcji;



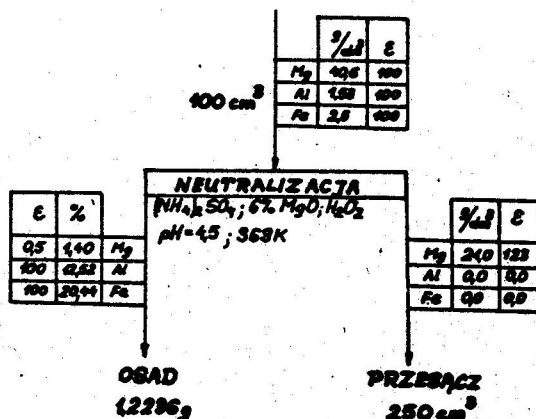
Rys. 6. Schemat ilościowo-jakościowy neutralizacji surówki zawiesiną tlenku magnezu z stechiometryczną ilością siarczanu amonu z utlenianiem żelaza

Na rys. 6 przedstawiono schemat ilościowo-jakościowego rozdzielania metali z surówki zawierającej 35,0 g/dm³ magnezu, 1,33 g/dm³ glinu i 7,76 g/dm³ żelaza. Roztwór po ogrzaniu do 363 K zneutralizowano 6% roztworem tlenku magnezu do pH = 7 w obecności stechiometrycznej ilości siarczanu amonowego w stosunku do glinu zawartego w surówce. Jony żelaza dwuwartościowego utleniono 10% roztworem wody utlenionej i odwirowano wydzielone wodorotlenki metali trójwartościowych. Uzyskano w czasie jednostopniowej neutralizacji całkowite wydzielenie związków żelaza i glinu wraz z niewielką ilością, około 2% magnezu.

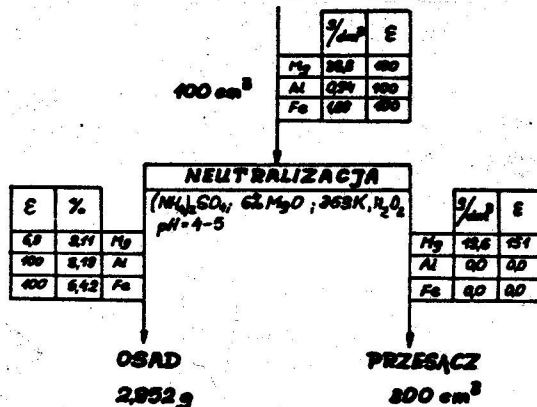
Uzysk magnezu, zawartego w przesączu, przekracza 100% ze względu na dodatkowe wprowadzenie tego pierwiastka z czynnikiem alkalinizującym. Powtórzono neutralizację surówki zawiesiną tlenku magnezu z dwukrotnym nadmiarem siarczanu amonu.

Na rys. 7 przedstawiono schemat ilościowo-jakościowy operacji alkalinizowania roztworu zawierającego 40,6 g/dm³ magnezu, 1,5 g/dm³ glinu i 2,5 g/dm³ żelaza. Po zalkalinizowaniu roztworu do pH = 4,5 w obecności 2-krotnego nadmiaru siarczanu amonu i utlenieniem żelaza roztworem wody utlenionej, otrzymano odpad zawierający cały glin i żelazo oraz niezna-

czną ilość magnezu (około 0,5%).



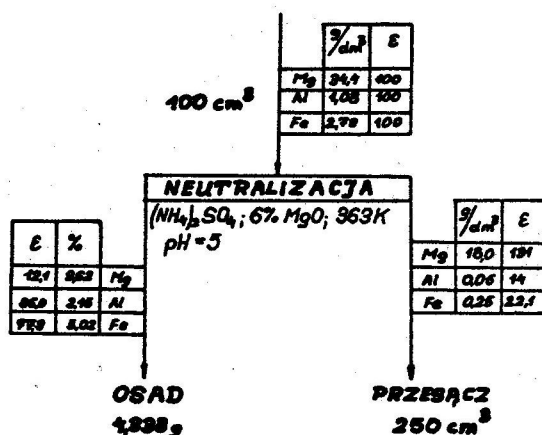
Rys. 7. Schemat ilościowo-jakościowy neutralizacji surówki zawiesiną tlenku magnezu z dwukrotnym nadmiarem siarczanu amonu z utlenianiem żelaza



Rys. 8. Schemat ilościowo-jakościowy neutralizacji surówki zawiesiną tlenku magnezu z 3-krotnym nadmiarem siarczanu amonu z utlenianiem żelaza

Na rys. 8 przedstawiono ostatnią operację neutralizacji surówki zawiesiną tlenku magnezu w obecności 3-krotnego nadmiaru soli amonowej w stosunku do ilości glinu. Pozostałe parametry procesu, takie jak pH końcowe, utleniacz żelaza, były podobne jak w operacji poprzedniej. Z surówki zawierającej 38,8 g/dm³ magnezu, 0,94 g/dm³ glinu i 1,98 g/dm³ żelaza usunięto w wyniku neutralizacji całkowicie jony żelaza i glinu, ale do odpadu wodorotlenków przeszło również około 7% magnezu.

W celu sprawdzenia wpływu postaci wodorotlenku żelaza na zdolności absorpcyjne magnezu zawartego w ługu pokarmowym, wykonano próbę neutralizacji surówki zawierającej 34,4 g/dm³ magnezu, 1,08 g/dm³ glinu



Rys. 9. Schemat ilościowo-jakościowy neutralizacji surówki zawiesiną tlenku magnezu z 3-krotnym nadmiarem siarczanu amonu, bez utleniania żelaza

i 2,79 g/dm³ żelaza, zawiesiną tlenku magnezu z trzykrotnym nadmiarem siarczanu amonowego, ale z pominięciem operacji utleniania jonów Fe²⁺ do Fe³⁺. Jak wynika z rys. 9 nie uzyskano całkowitego wytrącenia wodorotlenków glinu i żelaza. Do odpadu oprócz 86% glinu i 78% żelaza przeszło również 12% magnezu.

5. Podsumowanie

Zaproponowano metodę odzyskiwania magnezu zawartego w przemysłowych odpadach odlewniczych. Metoda składa się z operacji kwaśnego żugowania zgarów, neutralizacji żugu, połączonego z rozdzieleniem magnezu od soli glinu i żelaza oraz wytrącenia soli magnezu. Selekttywne oddzielenie glinu i żelaza oraz postać wytrąconych osadów decyduje o dobrej przesączalności osadów i jakości produktu końcowego. Przedstawiono metody wytrącania wodorotlenków żelaza i glinu poprzez neutralizację surówki amoniakiem, żugami i zawiesiną tlenku magnezu. Przeprowadzono próby z usuwaniem glinu z żugów potrawiennych w obecności salmiaku i siarczanu amonu. Uzyskano całkowite oddzielenie glinu (i żelaza) od magnezu przy zastosowaniu do operacji neutralizacji zawiesiny tlenku magnezu z dodatkiem siarczanu amonu. Ilość siarczanu amonu dodawana do surówki nie powinna przekraczać stechiometrycznej ilości soli, w przeliczeniu na zawartość glinu w roztworze. Dobrą przesączalność odpadów uzyskano po

utlenieniu żelaza i wytrąceniu wodorotlenków metali trójwartościowych z ługów potrawiennych.

Literatura

- [1] Hudyma I., Bilans magnezu wtórnego w Polsce, Raport z serii Spraw. nr 7/83, Inst. Chem. Nieorg. i Metalur. Pierw. Rząd. Politechniki Wrocławskiej 1983 (poufne).
- [2] Chemia dla rolnictwa. Rap. z serii Spraw. nr 3/82 Inst. Tech. Nieorg. i Nawozów Mineral. Politechniki Wrocławskiej 1982 (tajne).
- [3] Ekspertyza "Chemia dla rolnictwa", Konf. Nauk. PAN 1983 (tajne).
- [4] Hudyma I., Badania nad wykorzystaniem odpadów magnezowych, Fiz.-Chem. Probl. Mineral. z. 16, 1984, p. 57-61.
- [5] Min. Przem. Chem. i Zjed. Przem. Nieorg., Opis procesu technologicznego produkcji siarczanu magnezowego, Wr. Zakłady Przemysłu Nieorganicznego, Wrocław 1981.
- [6] Hudyma I., Wytwarzanie soli magnezu z odpadów odlewniczych, XIX Krak. Konf. Nauk.-Tech. Przeróbki Kopalin, Listopad 1985, (w druku).
- [7] Hudyma I., Kozakiewicz K., Pacholarz Z., Rap. z serii Spraw. nr 66/84 Inst. Chem. Nieorg. i Metal. Pierw. Rząd. Politechniki Wrocławskiej 1984.
- [8] Dovey P.T., Scott T.C., Hydromet. t. 12, 1976, p. 25.

ABSTRACT

Hudyma I., 1985. Aluminium removal in obtaining magnesium salt from melting losses. Physicochem. Probl. Miner. Process., 17; 193-204, (polish text).

A method of separating aluminium and iron from mother liquid is described. The complete separation of magnesium from aluminium and iron was obtained after neutralizing the solution with a suspension of magnesium oxide and ammonium sulphate.

СОДЕРЖАНИЕ

Худыма И., 1985. Удаление алюминия в процессе получения соли магния из отливных дроссов. Физико-химические вопросы обогащения, 17; 193-204.

Отливные дроссы являются отходами, содержащими около 50% магния. Избавленные от тяжелых металлов являются полезным сырьем для продукции растворимых соединений для сельского хозяйства. При разработке технологии получения соли магния, важной проблемой оказалось высокое содержание алюминия в отливных отходах. Соединения алюминия переходят во время кислого выщелачивания до чугуна и нарушают процесс кристаллизации. Представлены исследования над удалением соединений алюминия из отавных щелочей методом добавок аммониевых солей.