

Izabela HUDYMA

Instytut Chemii Nieorganicznej
i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich
Politechniki Wrocławskiej

BADANIA NAD WYKORZYSTANIEM ODPADÓW MAGNEZOWYCH

Zgazy odlewnicze i wióry stopowe są wysokoprocentowym, niewykorzystanym odpadem magnezowym. Zasadniczą przeszkodą, utrudniającą wykorzystywanie magnezu z tych odpadów jest występowanie go w postaci metalicznej. Przedstawiono sposób przeprowadzenia magnezu metalicznego, występującego w częściach stopowych odpadów, w postaci tlenkową poprzez prażenie tych odpadów z rudą magnezową.

Wprowadzenie

W ciągu ostatnich lat zasygnalizowano poważny deficyt magnezu w glebach krajowych, grożący bezpośrednio znacznym spadkiem plonów, a pośrednio wywołujący niebezpieczne schorzenia u ludzi i zwierząt [1]. Zlikwidowanie niedoboru magnezu wymaga wprowadzenia w ciągu 5 lat 135000 t magnezu w gleby krajowe. Ze względu na trudności importowe, trwają w kraju poszukiwania nowych zasobów tego pierwiastka. Nowym źródłem magnezu mogą okazać się rudy krzemianowe [3] z odpowiednio dobraną technologią przetwórczą [2,4,5] oraz odpady magnezowe, zarówno hutnicze jak i pochodzące z obróbki mechanicznej. Bilans tych odpadów w skali krajowej został podany w pracy [6].

Odpady te, ze względu na występowanie w nich metalicznego magnezu stwarzają poważne zagrożenia pożarowe podczas ich składowania. Właściwości chemiczne magnezu, takie jak łatwość wydzielania wodoru w obecności wody, czy gwałtowne zapalanie się, czynią odpady te uciążliwymi dla ich producentów.

Przemysł krajowy wykazuje zainteresowanie tym nowym źródłem magnezu, żądając jednak wskazania metody pozwalającej uniknąć wszelkich zagrożeń związanych z obecnością metalicznego magnezu. Magnez ten powinien być doprowadzony do postaci tlenkowej lub postaci soli.

Bezpieczne utlenianie magnezu metalicznego wymaga obecności gazu obojętnego lub stosowania inhibitorów. W przedstawionej pracy zaproponowano utlenianie magnezu zawartego w odpadach, w obecności dwutlenku węgla, pochodzącego z rozkładu węglanu magnezu. Pomysł utylizacji odpadów magnezowych został dostosowany do istniejącego w kraju

stanu techniki, a w szczególności z myślą o wdrożeniu go w Wrocławskich Zakładach Przemysłu Nieorganicznego "Złotniki". Zakłady te produkują siedmiowodny siarczan magnezowy $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ z rudy magnezytowej, wydobywanej w Wirach na Dolnym Śląsku, a prażonej w Zakładach Przeróbki Magnezytu w Sobótce.

Materiały i metodyka badań

Do badań użyto zgarów odlewniczych, pochodzących z WSK w Gorzycach, wiórów magnezowych z WSK w Świdniku oraz rudę magnezytową, pochodzącą z Wir, a pobraną z hałdy w Zakładach Przeróbki Magnezytu w Sobótce.

Po wstępnie wykonanej analizie sitowej i chemicznej zgarów oraz analizie chemicznej wiórów magnezowych i rudy magnezytowej określono warunki termiczne zapłonu substancji stopowych w atmosferze powietrza. Badania te pozwoliły określić warunki prażenia mieszanek, utworzonych z odpadów magnezowych i rudy magnezytowej. Dzięki dysocjacji termicznej węglanu magnezowego, zawartego w rudzie, otrzymuje się dwutlenek węgla, w obecności którego następowało, przy odpowiednio dobranej temperaturze, bezzapłonowe przeprowadzenie magnezu w tlenek.

Zgary magnezowe, powstające w odlewniach WSK w Gorzycach, składają się w 17,0% z frakcji metalicznej i w 82,1% z frakcji niemetalicznej. Frakcja metaliczna odpowiada stopowi magnezowemu typu AG-8, o składzie chemicznym określonym polską normą nr PN/88-050. Według tej normy osnową stopu jest magnez, a składniki stopowe mogą występować w następujących ilościach: 7,5-9% Al, 0,5-0,15% Mn, 0,2-0,8% Zn, 0,25% Si, 0,06% Fe, 0,01% Ni, 0,1% Cu, 0,002% Be, 0,1% Ca, 0,002% Zr. Skład ten jest również obowiązujący dla wiórów, pochodzących z obróbki mechanicznej tego stopu.

Zawartość magnezu w części stopowej zgarów i wiórów sprawdzono metodą wagową. Stwierdzono, że ilość magnezu waha się od 77 do 87%. Frakcja niemetaliczna zgarów zawiera średnio 30% Mg, 4% Fe, 2,7% Al, 1,4% Ca, 0,28% S i 1,4% Si.

Ze względu na możliwość zastosowania produktów utleniania odpadów magnezowych do produkcji siarczanu magnezowego, stosowanego w sadownictwie i ogrodnictwie, wykonano analizę spektralną, która pozwoliła oszacować zawartości metali ciężkich, takich jak np. ołów i chrom.

W części niemetalicznej zgarów znaleziono: 10^{+1} Mg, 10^0 Al, 10^0 Si, 10^0 Fe, 10^{-1} Ca, 10^{-1} Zn, 10^{-1} - 10^{-2} B, 10^{-2} - 10^{-1} Mn, 10^{-3} Cu, 10^{-4} - 10^{-3} Ti, brak Pb, brak Ag.

Podobną analizę wykonano dla odpadów powstających, podczas skrawania stopów magnezowych. Stwierdzono występowanie poza magnezem, bę-

dającym składnikiem głównym: 10^{-2} Si, 10^{-1} Al, 10^{-4} Fe, 10^{-1} Mn, 10^{-3} Cu, 10^{-4} Ga i 10^{-1} Zn.

Ostatnim surowcem, używanym w badaniach była ruda magnezytowa, w której stwierdzono 24,43% Mg, co odpowiada zawartości 40,5% MgO.

Omówienie wyników

Odpady magnezowe ogrzewano w atmosferze powietrza w reaktorze kwarcowym w piecach oporowych i silitowych. Stwierdzono, że zarówno wióry jak i części metaliczne zgarów, zapalają się w temperaturze 743 K. Gwałtowne łączenie się magnezu z tlenem podnosi znacznie temperaturę o-toczenia i powoduje dalszą reakcję magnezu z ceramiką tygli i wykładziną pieca. Obecność pary wodnej w powietrzu przesunęła temperaturę zapłonu do około 690 ± 20 K.

Ustalono, że bezpieczną temperaturą utleniania magnezu w substancji stopowej jest temperatura 723 ± 20 K. W temperaturze tej, w czasie od 3 do 5 godz. uzyskano przeprowadzenie całego magnezu zawartego w stopie w tlenek.

Długie czasy wygrzewania i niemożliwość wykluczenia zapłonu tak prażonych próbek, zmusiły autora do poszukiwania substancji, która zmieszana z odpadami magnezowymi zapewniłaby bezzapłonowe utlenianie magnezu i skróciła czas wygrzewania próbek. Stwierdzono, że właściwości takie posiada węgiel magnezu.

Do utworzenia mieszanek użyto rudy magnezytowej o uziarnieniu $-20+30$ mm oraz magnezytu drobnociarnistego o składzie: 7,5% powyżej 0,75 mm, 13% $-0,75+0,5$ mm, 18% $-0,5+0,3$ mm, 44% $-0,3+0,12$ mm i 17,5% poniżej 0,12 mm.

Pierwszą serię prób wykonano z mieszaniną wiórów magnezowych i rudy grubociarnistej. Wszystkie próbki tej serii uległy zapaleniu, wchodząc w reakcję z ceramiką pieca lub tygli, co uniemożliwiało precyzyjne oznaczenie magnezu w produkcie końcowym.

W drugiej serii doświadczeń przygotowano próbki składające się z wiórów i magnezytu drobnociarnistego. Równowagową mieszaninę magnezytu z wiórami wygrzewano od 2 do 3 godz. w temperaturze od 743 do 763 K. Nie uzyskano całkowitego utlenienia wiórów magnezowych. Dopiero zastosowanie pewnego nadmiaru magnezytu w stosunku do wiórów pozwoliło osiągnąć zamierzony efekt. Mieszanina złożona w 60% wag. z magnezytu i 40% wag. z wiórów magnezowych była wygrzewana przez 3 godz. w 753 ± 20 K. Uzyskano całkowite przeprowadzenie wiórów w substancję bezpostaciową, będącą tlenkiem magnezu. W produkcie końcowym stwierdzono obecność 38,4% Mg, co odpowiada 62,9% MgO.

Ostatnie badania obejmowały próby prażenia magnezytu ze zgarami

odlewniczymi. Nierozklasyfikowane zgary magnezowe mieszano w proporcjach równowagowych z drobnodziarnistym magnezytem. Po trzech godzinach prażenia mieszaniny w 723 K uzyskano całkowite utlenienie metalicznych części stopowych. W produkcie końcowym znaleziono 32,33% Mg, odpowiadające 53% MgO.

Następnie przygotowano mieszaniny z nadmiarem i niedoborem magnezytu. Próbkę złożoną z 66,7% wag. magnezytu i 33,3% wag. zgarów wygrzewano przez 3 godz. w temperaturze 743 K. Uzyskano całkowite utlenienie części metalicznych w zgarach i w produkcie końcowym znaleziono około 48% MgO. Ostatnia próbka utworzona była z 30% wag. rudy magnezytowej i 70% wag. zgarów odlewniczych. Po prażeniu jej przez 3 godz. w temperaturze 743 K uzyskano jednolity produkt, pozbawiony części metalicznych. W produkcie tym znaleziono 56,4% MgO.

Wnioski

1. Zgary odlewnicze produkowane przez WSK w Gorzycach są wysokomagnezowym odpadem, zawierającym średnio 40% czystego magnezu (65,4% MgO).
2. Wióry mechaniczne, powstające podczas obróbki mechanicznej stopu AG-8 zawierają od 78 do 87% czystego magnezu.
3. Dodatki stopowe i uszlachetniające nie zawierają wg. wskazań Ministerstwa Zdrowia substancji toksycznych i można stosować je do produkcji środków służących do użyźniania gleby.
4. Magnez metaliczny w wiórach i częściach stopowych zgarów, powodujący zagrożenie wybuchowe, można bezpiecznie przeprowadzić w tlenek magnezu, mieszając rudę magnezytową ze zgarami w stosunku wagowym 3:2, a z wiórami w stosunku wagowym 3:7.
5. Ruda magnezytowa, używana do prażenia powinna być drobnodziarnista i powinna pokrywać części metaliczne zgarów.
6. Mieszanki odpadów magnezowych z rudą magnezytową wymagają około 3-godzinnego prażenia w temperaturze 723-743 K.
7. Produktem utleniania odpadów magnezowych jest tlenek magnezu, który można poddać dalszemu przetwarzaniu metodami konwencjonalnymi.
8. Produkty prażenia, otrzymane ze zgarów odlewniczych i rudy magnezytowej zawierają około 15% MgO więcej od rudy surowej, a utworzone z rudy magnezytowej i wiórów, około 22% MgO więcej od surowego magnezytu.

Literatura

1. R. Mantteuffel i inni, Chemia dla rolnictwa, Konfer. PAN, Jabłonna 1983.

2. I. Hudyma, Nowa metoda odzyskiwania magnezu i niklu z serpentynitów, Fizykochem. Probl. Mineral., z. 15, 1983, s. 27-36.
3. J. Sułkowski, Skały magnezowe z Wir na Dolnym Śląsku, Fizykochem. Probl. Mineral., z. 15, 1983, s. 17-26.
4. W. Charewicz i inni, pat. nr 109239, PRL, 1981.01.31, Sposób otrzymywania niklu i siarczamu magnezu z serpentynitów i produktów ich wietrzenia.
5. I. Hudyma, Zgł. pat. nr 240489, 1983.01.21, Sposób otrzymywania magnezu i niklu z rudy krzemianowej.
6. I. Hudyma, Bilans magnezu wtórnego w Polsce, Raport serii SPR 7/83, Inst. Chem. Nieorg. i Met. Pierw. Rzad. Politechniki Wrocławskiej.

INVESTIGATIONS ON BENEFICIATION OF MAGNESIUM-BEARING WASTES

The method oxidation of melting losses and magnesium turnings wastes contains from 40% to 87% Mg has been described. The wastes are mixed with magnesite ore and roasted at 723-743 K for 3 hours. The final product contains from 50% to 63% MgO and can be used for fertilize production.