

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 145227

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 85 09 10 /P.255331/

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 87 04 06

Opis patentowy opublikowano: 88 12 31

Int. Cl.⁴ C01F 5/40
C05D 5/00

Twórcy wynalazku: Izabela Hudyma, Jerzy Engländer,
Jan Wiaduch, Marta Nabożny, Tadeusz Skrzyński

Uprawniony z patentu: Wrocławskie Zakłady Przemysłu
Nieorganicznego, Wrocław;
Politechnika Wrocławska, Wrocław /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA ROZPUSZCZALNYCH W WODZIE ZWIĄZKÓW MAGNEZU

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie związków magnezu, z odpadów odlewniczych, zwłaszcza zgarów magnezowych. Związki te znajdują zastosowanie jako nawozy mineralne dla potrzeb ogrodnictwa i sadownictwa, oraz jako produkty wyjściowe dla przemysłu chemicznego, farmaceutycznego i paszowego.

Związki magnezu otrzymuje się z rud magnezytowych, dolomitowych i serpentynitowych oraz wód morskich. Z rud węglanowych otrzymuje się magnez w postaci tlenkowej przez prażenie, a z rud serpentynitowych ługuje się magnez kwasami mineralnymi, lub roztworami soli amonowych. Podczas ługowania kwasem siarkowym rud magnezowych stosuje się zazwyczaj rozcieńczone kwasy czyste lub odpadowe. Po usunięciu przechodzących do roztworu metali ciężkich wytrąca się uwodniony siarczan magnezu lub po neutralizacji zasadowy węglan lub wodorotlenek magnezu.

Z polskiego opisu patentowego nr 109 239 znany jest sposób otrzymywania niklu i siarczanu magnezu z serpentynitów i produktów ich wietrzenia, polegający na dwustopniowym przeciwprądowym i bezciśnieniowym ługowaniu zmielonego serpentynitu roztworem kwasu siarkowego o stężeniu dobranym w ten sposób, żeby ilość użytego kwasu siarkowego była niższa od ilości stechiometrycznej niezbędnej do rozpuszczenia magnezu, niklu, żelaza, glinu i wapnia, zawartych w serpentynicie. Roztwór po ługowaniu dwukrotnie neutralizuje się tlenkiem magnezu lub tlenkiem wapnia, otrzymuje osad stanowiący koncentrat niklu i następnie z roztworu na drodze krystalizacji otrzymuje się siarczan magnezu.

Z polskiego opisu patentowego nr 138 041 znany jest sposób wytwarzania preparatów magnezowych, dla rolnictwa z odpadowego stopu magnezowego, który roztwarza się w kwasach mineralnych lub ograniczonych o stężeniu minimum 1% przy pH = 1-3, a następnie zadaje roztworem wodorotlenku lub węglanu metalu alkalicznego do pH = 11-12. Powstałe osady suszy się, ewentualnie także praży w temperaturze 873-973 K. Otrzymuje się preparaty stanowiące mieszaniny składające się z tlenku magnezu, zasadowego węglanu magnezu lub tlenku magnezu

zawierającego do 40% masowych azotku magnezu, lub mieszaniny tych trzech związków, zawierające ponadto glin, mangan, żelazo, ewentualnie bar, miedź, molibden.

Z polskiego opisu patentowego nr 134 806 znany jest sposób utylizacji odpadów metalicznego magnezu i jego stopów polegający na kontaktowaniu z roztworem o pH od 1 do 7 zawierającym cynk w ilości 0,1-70 g/l oraz korzystnie jony magnezu. Reakcję prowadzi się w temperaturze 288-333 K. Powstały w tym procesie gąbczasty cementyt magnezowo-cynkowy oddziela się od roztworu. Produkt ten ze względu na bardzo rozwiniętą powierzchnię może służyć zamiast pyłu cynkowego do czyszczenia elektrolitu cynkowego.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie związków magnezu przez ługowanie surowca kwasem siarkowym w podwyższonej temperaturze, z końcowym rozdziałem faz znanymi metodami. Istota wynalazku polega na tym, że jako surowca używa się nieklasyfikowane zgary magnezowe powstające przy produkcji stopów lekkich, składające się z frakcji metalicznej zawierającej około 90% masowych magnezu, około 10% masowych dodatków, w których znajduje się około 9% masowych glinu i cynku i około 0,5% masowych domieszek innych metali, oraz z frakcji niemetalicznej stanowiącej tlenki metali frakcji metalicznej, które ługuje się ilością kwasu wynoszącą 45-80% ilości stechiometrycznej obliczonej w stosunku do magnezu, żelaza i glinu zawartych w zgarach, podczas mieszania pulpy parą wodną. Następnie wprowadza się prażony magnezyt w ilości niezbędnej do osiągnięcia pH w granicach 5-8 i po uzyskaniu żadanego pH przepuszcza się przez pulpę sprężone powietrze. Korzystne jest dodawanie do pulpy soli amonowych, najkorzystniej siarczanu amonowego lub salmiałku, które wprowadza się z kwasem siarkowym lub z surowcami sypkimi, gdy pH pulpy wynosi od 5 do 7.

Sposób według wynalazku pozwala na otrzymywanie rozpuszczalnych w wodzie związków magnezu z dużą wydajnością, bez produktów ubocznych, wolnych od zanieczyszczeń związkami glinu i żelaza. Uzyskane to zostało dzięki skojarzeniu dwóch źródeł surowcowych, zgarów magnezowych z prażonym magnezytem, wprowadzanych do reakcji w dwuetapowym procesie. W pierwszym etapie prowadzenia reakcji podczas ługowania zgarów magnezowych uzyskuje się bezpieczną przeróbkę metalicznej frakcji dzięki mieszaniu pulpy parą wodną, co zapobiega powstawaniu mieszaniny wybuchowej wskutek wydzielania się wodoru i egzotermicznego łączenia się go z tlenem atmosferycznym. W etapie tym następuje rozcieńczanie stężenia wodoru do bezpiecznej granicy, niebezpieczeństwo eksplozji jest wyeliminowane i możliwe staje się ługowanie zgarów w postaci metalicznej. W drugim etapie, dzięki wprowadzaniu prażonego magnezytu wzrasta stężenie jonów magnezu w pulpie i zmniejsza się stężenie jonów wodorowych, co wraz z obecnością soli amonowych w pulpie i dzięki mieszaniu jej oraz przepuszczeniu przez nią sprężonego powietrza, stwarza dobre warunki do wytrącania się wodorotlenku glinu i wodorotlenku trójwartościowego żelaza w postaci pozwalającej na łatwe i całkowite oddzielenie osadu od ługu pokryształizacyjnego, stanowiącego dalszy półprodukt.

Związki wytwarzane sposobem według wynalazku przeznaczone są na nawozy mineralne dla potrzeb rolnictwa, sadownictwa i ogrodnictwa, oraz po poddaniu dalszej obróbce, przez oczyszczenie, jako składniki leków w przemyśle farmaceutycznym i jako odczynniki w przemyśle chemicznym, zaś po poddaniu dehydroksylacji do siarczanu jednowodnego - jako dodatek do pasz.

Sposób według wynalazku umożliwia przeróbkę odpadów przemysłowych powstających w odlewniach metali lekkich, odpadów które normalnie kierowane są na hałdy, stanowiące ponadto zagrożenie dla naturalnego środowiska ze względu na wydzielanie przez nie amoniaku pod wpływem wilgoci. Ponieważ odpady przemysłowe powstające w odlewniach metali lekkich zawierają do 20% masowych frakcji metalicznej i do 80% masowych frakcji sypkiej mającej około 30% masowych magnezu, korzystne staje się zagospodarowanie szkodliwego odpadu i uczynienie zeń surowca, jak to ma miejsce w sposobie według wynalazku. Wprowadzenie drugiego surowca w postaci prażonego magnezytu nie tylko wzbogaca powstający produkt w związki magnezu bez powstawania produktów ubocznych, lecz łącznie z dodatkiem soli amonowych stwarza także warunki dla procesów wiązania glinu i żelaza w postać korzystnie filtrującego się osadu, w którym znajdują się te niepożądane dla produktu metale.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładzie wykonania.

P r z y k ł a d. Zgary magnezowe o masie 2000 kg składające się w 11% masowych z frakcji metalicznej, zawierającej głównie magnez i 5,12% masowych glinu oraz 0,11% masowych żelaza i w 80% masowych z frakcji sypkiej utlenionej zawierającej 31,5% masowych magnezu, 2,30% masowych glinu i 0,10% masowych żelaza wprowadza się do 14812 kg 26% kwasu siarkowego mieszanego i ogrzanego parą wodną do 373 K oraz nadal miesza parą wodną przez 1 godzinę.

Po zakończeniu ługowania do pulpy wprowadza się 1250 kg prażonego magnezytu zawierającego 66,3% tlenku magnezu. Po osiągnięciu pH pulpy równego 5 dodaje się 300 kg siarczanu amonu i następnie przepuszcza sprężone powietrze przez dwie godziny, po czym obniża się temperaturę pulpy do 353 K, oddziela osad i przemycza gorącą wodą oraz suszy. Z filtratu po odparowaniu i schłodzeniu otrzymuje się 8525 kg soli magnezu, głównie siarczanu magnezu, zawierającej 12,56% magnezu, pozbawionej jonów glinu i żelaza znajdujących się w całości w osadzie, którego masa po wysuszeniu wynosi 765 kg.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie związków magnezu przez ługowanie surowca kwasem siarkowym w podwyższonej temperaturze, z końcowym rozdziałem faz znanymi metodami, z n a m i e n n y t y m, że najpierw jako surowca używa się nieklasyfikowane zgary magnezowe, powstające przy produkcji stopów lekkich, składające się z frakcji metalicznej zawierającej około 90% masowych magnezu, około 10% masowych dodatków, w których znajduje się około 9% masowych glinu i cynku i około 0,5% masowych domieszek innych metali oraz z frakcji niemetalicznej stanowiącej tlenki metali frakcji metalicznej, które ługuje się podczas mieszania pulpy parą wodną, a następnie wprowadza się prażony magnezyt w ilości niezbędnej do osiągnięcia pH w granicach 5-8 i po osiągnięciu żądanego pH przepuszcza się przez pulpę sprężone powietrze.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się kwas siarkowy w ilości 45-80% ilości stechiometrycznej obliczonej w stosunku do magnezu, żelaza i glinu zawartych w zgarach.

3. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że do pulpy dodaje się soli amonowych, najkorzystniej siarczanu amonowego lub salmiaku, które wprowadza się z kwasem siarkowym lub z surowcami sypkimi, gdy pH pulpy wynosi 5 do 7.