

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 145226

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 85 09 10 /P.255330/

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, Grażyna Baran,
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, zwłaszcza dla potrzeb ogrodnictwa i sadownictwa, oraz jako produkty wyjściowe do otrzymywania substancji stosowanych w przemyśle chemicznym, farmaceutycznym i paszowym.

Związki magnezu otrzymuje się z rud magnezowych, 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 się 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, zwłaszcza dla rolnictwa, z odpadowego stopu magnezowego, który rozтворя się w kwasach mineralnych lub organicznych 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 miesza-

niny 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 procesie gąbczasty cementat 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 rozdzieleniem faz znanymi metodami. Istota wynalazku polega na tym, że jako surowców używa się nieklasyfikowane zgary magnezowe powstające przy produkcji stopów magnezowych, 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, a ponadto prażony magnezyt zmieszane w stosunku masowym 9/1-1/9 i prowadzi ługowanie podczas mieszania. Po osiągnięciu pH pulpy w granicach 4-9 przepuszcza się przez nią sprężone powietrze. Istota wynalazku polega także na tym, że wymienione zgary magnezowe mieszają się z nieprażonym magnezytem, którego stosuje się nie mniej niż 2% masowych najkorzystniej 10-20% masowych w stosunku do zgarów, prowadząc proces również podczas mieszania. Po ustaniu wydzielania się gazów i osiągnięciu przez pulę pH w granicach 4-9 przepuszcza się przez nią sprężone powietrze. Korzystne jest w obu przypadkach dodawanie do pulpy soli amonowych, zwłaszcza siarczanu amonowego lub sialmiaku, które wprowadza się z kwasem siarkowym lub z surowcami sypkimi, gdy pH pulpy wynosi od 5 do 7. Korzystne jest także dobranie liczby jonów siarczanowych w granicach 40-80% ilości stechiometrycznej, obliczonej w stosunku do jonów metali zawartych w surowcach.

Sposoby według wynalazku pozwalają na otrzymywanie rozpuszczalnych w wodzie związków magnezu z dużą wydajnością, wolnych od zanieczyszczeń związkami glinu i żelaza. Uzyskane to zostało dzięki skojarzeniu dwóch źródeł surowcowych, zgarów magnezowych z prażonym lub nieprażonym magnezytem, które w jednoetapowym procesie zapewniają otrzymanie czystego produktu z wyeliminowaniem niebezpieczeństwa tworzenia się mieszaniny wybuchowej wydzielającego się wodoru z powietrzem atmosferycznym, dzięki równoczesnemu wydzielaniu się dwutlenku węgla podczas ługowania kwasem siarkowym dobranej ilości prażonego lub nieprażonego magnezytu ze zgarami, który jako gaz znacznie cięższy od wodoru i powietrza wypiera wodór z przestrzeni wolnej reaktora, nie dopuszczając równocześnie do wejścia do niej powietrza. Dzięki wprowadzeniu do mieszaniny reakcyjnej soli amonowych wytrącanie się wodorotlenku glinu jest całkowite, a osad dobrze się filtruje, zaś wskutek mieszania pulpy sprężonym powietrzem powstaje osad wodorotlenku trójwartościowego żelaza. W warunkach dobranej pH pulpy oba związki mają postać dobrze oddzielającego się osadu, będącego odpadem, od ługu pokrywającego, 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.

Sposoby według wynalazku umożliwiają 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 co najmniej 80% masowych frakcji sypkiej mającej

około 30% masowych magnezu, korzystne staje się zagospodarowanie szkodliwego odpadu i uczynienie zeń surowca, jak to ma miejsce w sposobach według wynalazku. Wprowadzenie drugiego surowca w postaci prażonego lub nieprażonego 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.

Wytwarzanie związków magnezu sposobami według wynalazku, zwłaszcza przy dodawaniu magnezytu nieprażonego jest w porównaniu do znanych sposobów procesem bardzo nisko energochłonnym, ponieważ surowce używane są bez wstępnych obróbek termicznych.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładach wykonania.

P r z y k ł a d I. Do reaktora wprowadza się 19818 kg 15% kwasu siarkowego z dodatkiem 500 kg siarczanu amonowego i ogrzewa się do temperatury 373 K, a następnie podczas mieszania wprowadza się porcjami 3000 kg uprzednio przygotowanej mieszaniny zgarów magnezowych, składających się z 17% masowych frakcji metalicznej gruboziarnistej zawierającej 5,75% masowych glinu i 0,6% masowych żelaza, oraz z 83% masowych frakcji sypkiej utlenionej zawierającej 30,12% masowych magnezu, 3,0% masowych glinu i 4,0% masowych żelaza zmieszanych z prażonym magnezem w stosunku 2/1. Pulpę nadal miesza się utrzymując temperaturę 373 K aż do osiągnięcia pH = 7, a następnie przez dwie godziny prowadzi się mieszanie sprężonym powietrzem.

Następnie odfiltrowuje się na gorąco osad wodorotlenków glinu i żelaza, który stanowi odpad produkcyjny. Filtrat odparowuje się, a produkt suszy w temperaturze 378 K. Otrzymuje się 6650 kg związków magnezu, głównie w postaci siedmiowodnego siarczanu magnezu, wolnych od metali ciężkich o zawartości 12% rozpuszczalnego w wodzie magnezu i 700 kg odpadu, w którym znajduje się cały glin i żelazo zawarte w surowcach.

P r z y k ł a d II. Do reaktora wprowadza się 20737 kg 26% kwasu siarkowego i ogrzewa do temperatury 373 K, a następnie wprowadza porcjami podczas mieszania 4000 kg uprzednio przygotowanej mieszaniny zgarów magnezowych, składających się z 11% masowych frakcji metalicznej zawierającej obok magnezu 5,12% masowych glinu i 0,11% masowych żelaza i 89,0% masowych frakcji sypkiej utlenionej, zawierającej 31,5% masowych magnezu, 23,0% masowych glinu i 0,9% masowych żelaza zmieszanych z prażonym magnezem zawierającym 40% magnezu w stosunku 1:1. Po zakończeniu dozowania surowców sypkich pulpę miesza się w temperaturze 373 K przez czas około 1 godziny, a następnie kilkoma porcjami prażonego magnezu koryguje się pH aż do osiągnięcia wartości 9, po czym miesza się pulpę sprężonym powietrzem przez czas 2 godzin. Po tym czasie oddziela się osad przez filtrowanie na gorąco, zaś filtrat zagęszcza się przez odparowanie i suszy w temperaturze 278–385 K. Otrzymuje się 1277,8 kg osadu wysuszonego, zawierającego 99% glinu i 98,2% żelaza wprowadzonych z surowcami sypkimi oraz 7175 kg soli magnezowej, głównie w postaci siarczanu magnezu z dodatkiem wodorotlenku magnezu, zawierającej 16,98% rozpuszczalnego magnezu.

P r z y k ł a d III. Do reaktora wprowadza się 14812 kg 26% kwasu siarkowego, ogrzewa do 373 K i wprowadza porcjami 3000 kg uprzednio przygotowanej mieszaniny zgarów magnezowych i prażonego magnezytu przygotowanej według przykładu I. Po godzinnym mieszaniu koryguje się pH pulpy do wartości 7 dodając 125,75 kg prażonego magnezytu, a następnie dodaje 400 kg siarczanu amonu i przez 2 godziny pulpę miesza się sprężonym powietrzem, utrzymując temperaturę 373 K. Osad oddziela się przez odfiltrowanie na gorąco i suszy, zaś filtrat odparowuje się i również suszy w temperaturze 378–383 K. Otrzymuje się 937 kg osadu oraz 7850 kg soli magnezowej głównie w postaci siarczanu magnezu z dodatkiem wodorotlenku magnezu, zawierającej 14,42% rozpuszczalnego magnezu.

P r z y k ł a d IV. Do reaktora wprowadza się 23346 kg 15% kwasu siarkowego i ogrzewa do temperatury 373 K, a następnie podczas mieszania wprowadza się porcjami 3000 kg uprzednio przygotowanej mieszaniny zgarów magnezowych, składających się z 17% masowych frakcji metalicznej gruboziarnistej zawierającej 5,75% masowych glinu i 0,6% masowych żelaza oraz

83% masowych frakcji sypkiej utlenionej, zawierającej 30,12% masowych magnezu, 3,0% masowych glinu i 4,0% masowych żelaza z nieprażonym magnezylem w stosunku 5:1. Dozowanie surowców prowadzi się z taką wielkością i częstością porcji, aby wydzielanie się gazów nie powodowało wysokiej piany.

Po zakończeniu dozowania dodaje się do pulpy 500 kg siarczanu amonowego i nadal ją miesza, utrzymując temperaturę 373 K, do całkowitego zakończenia wydzielania się gazów, po czym przepuszcza się przez pulpę sprężone powietrze przez czas 2 godzin. Następnie odfiltruje się na gorąco osad wodorotlenków glinu i żelaza, który stanowi odpad produkcyjny, a filtrat odparowuje się i suszy produkt w temperaturze 378 K. Otrzymuje się 7280 kg związków magnezu, głównie siarczanu magnezu z dodatkiem wodorotlenku magnezu, wolnych od glinu i żelaza, o zawartości 14,3% masowych rozpuszczalnego magnezu oraz 610 kg odpadu, w którym znajduje się cały glin i żelazo zawarte w surowcach.

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 rozdzieleniem faz znanymi metodami, z n a m i e n n y t y m, że jako surowców używa się nieklasyfikowane zgazy magnezowe powstające przy produkcji stopów magnezowych, składające się z frakcji metalicznej zawierającej około 90% masowych magnezu, około 10% masowych dodatków, w których znajduje się 9% masowych glinu i cynku i około 0,5% masowych domieszek innych metali, oraz z frakcji niemetalicznej stanowiącej tlenki metali frakcji metalicznej, a ponadto prażony magnezylem zmieszane w stosunku masowym 9/1 - 1/9 i prowadzi ługowanie podczas mieszania, a po osiągnięciu pH pulpy w granicach 4-9 przepuszcza się przez nią sprężone powietrze.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że dobiera się liczbę jonów siarczanowych w granicach 40-80% ilości stechiometrycznej obliczonej w stosunku do jonów metali zawartych w surowcach.

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 siarczku, które wprowadza się z kwasem siarkowym lub z surowcami sypkimi, gdy pH pulpy wynosi od 5 do 7.

4. Sposób wytwarzania rozpuszczalnych w wodzie związków magnezu przez ługowanie surowca kwasem siarkowym w podwyższonej temperaturze, z końcowym rozdzieleniem faz znanymi metodami, z n a m i e n n y t y m, że jako surowców używa się nieklasyfikowane zgazy magnezowe, powstające przy produkcji stopów magnezowych, składające się z frakcji metalicznej zawierającej około 90% masowych magnezu, około 10% masowych dodatków, w których znajduje się około 9% masowych glinu i cynku oraz z frakcji niemetalicznej stanowiącej tlenki metali frakcji metalicznej, a ponadto nieprażony magnezylem, który się używa nie mniej niż 2% masowych najkorzystniej 10-20% masowych w stosunku do zgarów i prowadzi ługowanie podczas mieszania, zaś po ustaleniu wydzielania się gazów i osiągnięciu przez pulpę pH w granicach 4-9 przepuszcza się przez nią sprężone powietrze.

5. Sposób według zastrz. 4, z n a m i e n n y t y m, że dobiera się liczbę jonów siarczanowych w granicach 40-80% ilości stechiometrycznej obliczonej w stosunku do jonów metali zawartych w surowcach.

6. Sposób według zastrz. 4, z n a m i e n n y t y m, że do pulpy dodaje się soli amonowych, najkorzystniej siarczanu amonowego lub siarczku, które wprowadza się z kwasem siarkowym lub z surowcami sypkimi, gdy pH pulpy wynosi od 5 do 7.