

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 248273 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **445497**

(22) Data zgłoszenia: **2023.07.06**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2025.01.07 BUP 01/2025**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.11.17 WUP 46/2025**

(51) MKP:

C05D 5/00 (2006.01)

C01F 5/40 (2006.01)

C05D 9/00 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

JÓZEF HOFFMANN, Wrocław, PL

KRYSTYNA HOFFMANN, Wrocław, PL

DOMINIK NIEWIEŚ, Godziesze Małe, PL

MATEUSZ OLCZAK, Restarzew Cmentarny, PL

MARTA HUCULAK-MĄCZKA,

Kąty Wrocławskie, PL

SZYMON PENKALA, Radlin, PL

JAKUB ZIELIŃSKI, Wrocław, PL

EWELINA KLEM-MARCINIAK, Kielczów, PL

KINGA MARECKA, Gołuchów, PL

MARCIN BIEGUN, Cięcina, PL

MACIEJ KANIEWSKI, Kędzierzyn-Koźle, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Paprzycka, Wrocław, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania siarczanu(VI) magnezu

PL 248273 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania siarczanu(VI) magnezu, polegający na konwersji chlorku magnezu do siarczanu(VI) magnezu w procesie wymiany jonowej z wykorzystaniem złoża silnie kwaśnej żywicy posiadającej ugrupowania sulfonowe. Uzyskany w tym procesie siarczan(VI) magnezu znajduje szczególne zastosowanie jako bezchlorkowe źródło magnezu w rolnictwie i ogrodnictwie.

Siarczan(VI) magnezu w tradycyjny sposób może być otrzymywany poprzez jego wytrącanie z naturalnych roztworów (solanek), ale także na drodze oczyszczania minerałów (np. kizerytu) czy poprzez reakcję MgO lub $MgCO_3$ z kwasem siarkowym(VI). Polski opis patentowy nr 97 839 ujawnia metodę wytwarzania nawozowego siarczanu(VI) magnezu na drodze konwersji surowców zawierających związki magnezu w postaci nierozpuszczalnej w wodzie z wykorzystaniem wodnych roztworów kwasu siarkowego(VI). Metoda ta wymaga jednak zastosowania roztworu kwasu o dość wysokim stężeniu. Zgodnie z polskim opisem patentowym nr 143 637 oprócz roztworów wodnych kwasu siarkowego(VI) do rozkładu surowców magnezowych mogą być także zastosowane wodne roztwory kwasu chlorowodorowego bądź kwasu azotowego(V). Dopuszcza się także stosowanie mieszanin wymienionych kwasów mineralnych. Po reakcji surowca z kwasami mineralnymi w podwyższonej temperaturze otrzymuje się zawiesinę, którą, w celu uzyskania produktu końcowego jakim jest krystaliczna sól, należy poddać kolejnym operacjom jednostkowym (m.in. zateżnieniu, filtracji, krystalizacji soli z roztworu).

Klasyczne metody wytwarzania uwodnionego, krystalicznego siarczanu(VI) magnezu, polegające na rozkładzie surowców takich jak serpentynity czy magnezyty wodnymi roztworami kwasów mineralnych związane są z powstawaniem znaczących ilości odpadów, zawierających pewne ilości nieprzereagowanych związków magnezu. Zgodnie z opisem patentowym PL 219041 (B1) możliwe jest wytworzenie nawozowego siarczanu(VI) magnezu z tzw. błota pomagnezowego, powstającego jako produkt uboczny w procesie wytwarzania krystalicznego siarczanu(VI) magnezu. Istotą ujawnionej metody jest wytworzenie pulpy poprzez działanie na odpad, zawierający od 10 do 20% mas. związków magnezu w przeliczeniu na MgO , roztworem kwasu siarkowego(VI) o stężeniu masowym wynoszącym powyżej 90% mas. Następnie do układu dodawany jest magnezyt. Tak wytworzoną mieszaninę poddaje się kolejno kondycjonowaniu, uwodnieniu, a następnie granulacji. Wykorzystanie jako surowca w procesie wytwarzania granulowanego nawozowego siarczanu(VI) magnezu odpadowego błota pomagnezowego niesie za sobą ryzyko wprowadzenia do produktu pewnych ilości metali ciężkich obecnych w odpadzie.

Siarczan(VI) magnezu można także uzyskać jako produkt uboczny w procesie odsiarczania gazów. W opisie patentowym PL 180710 (B1) ujawniona została metoda oczyszczania gazów odlotowych zawierających tlenki siarki. Jej istotą jest ciągłe kontaktowanie gazu z ciekłym środkiem odsiarczającym na bazie magnezu. Dodatkowo stosowany jest proces utleniania cieczy po obróbce w etapie odsiarczania. Opisana metoda uwzględnia możliwość konwersji powstałego siarczanu(VI) magnezu do wodorotlenku magnezu z wykorzystaniem do tego celu zasadowych związków magnezu. Powstały w ten sposób $Mg(OH)_2$ może zostać wykorzystany jako środek absorbujący ditlenek siarki. Opisane rozwiązanie obejmuje wiele etapów, co znacząco wpływa na stopień skomplikowania technologii zmierzającej to otrzymania produktu. Dodatkowym utrudnieniem jest potencjalna obecność w oczyszczanym gazie zanieczyszczeń innych niż tlenki siarki, co może wpływać na stopień czystości uzyskiwanego siarczanu(VI) magnezu.

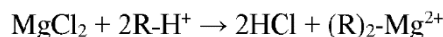
Celem wynalazku było opracowanie nowego sposobu wytwarzania siarczanu(VI) magnezu, tak aby uzyskać wysoką czystość $MgSO_4$ do zastosowań nawozowych.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania siarczanu(VI) magnezu, który polega na tym, że w pierwszym etapie wodny roztwór chlorku magnezu o stężeniu 9,7–25% mas i temperaturze 25–40°C wprowadza się do kolumny wypełnionej żywicą jonowymienną zawierającą ugrupowania sulfonowe z objętościowym natężeniem przepływu wynoszącym 10–30 $cm^3 \cdot min^{-1}$ otrzymując odciek, będący wodnym roztworem kwasu chlorowodorowego, następnie do kolumny wypełnionej żywicą jonowymienną zawierającą ugrupowania sulfonowe wprowadza się wodny roztwór kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 10–20% mas. i temperaturze 20–30°C z objętościowym natężeniem przepływu wynoszącym 15–20 $cm^3 \cdot min^{-1}$, otrzymując odciek, stanowiący wodny roztwór siarczanu (VI) magnezu o stężeniu 9–20% mas.

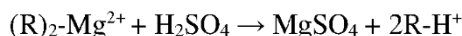
Korzystnie, gdy uzyskany roztwór siarczanu (VI) magnezu następnie poddaje się zateżnieniu poprzez odparowanie części rozpuszczalnika.

Sposób według wynalazku obejmuje konwersję chlorku magnezu do siarczanu(VI) magnezu w procesie wymiany jonowej z zastosowaniem żywic kationowymiennych zawierających ugrupowania sulfonowe. Przedstawiona metoda obejmuje dwuetapowy proces. W pierwszym z nich wodny roztwór chlorku magnezu wprowadza się kolumny wypełnionej żywicą jonowymienną zawierającą ugrupowania sulfonowe. W drugim etapie przez tą samą kolumnę przepuszczany jest roztwór H_2SO_4 , w wyniku czego jako odciek otrzymywany jest roztwór siarczanu(VI) potasu. Reakcje wymiany jonowej zachodzące w poszczególnych etapach przedstawiono poniżej:

I etap:



II etap:



R – centrum aktywne żywicy jonowymiennnej.

Zaletą ujawnionego sposobu jest możliwość otrzymania wysokiej czystości $MgSO_4$ do zastosowań nawozowych, bez konieczności dodatkowej kontroli zawartości metali ciężkich, które mogą pojawić się w siarczanie(VI) magnezu wytwarzanym na drodze rozkładu surowców mineralnych kwasem siarkowym(VI).

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest bliżej w przykładach wykonania.

Przykład 1

150 cm^3 wodnego roztworu chlorku magnezu o stężeniu 9,7% mas i temperaturze 25°C wprowadza się na kolumnę wypełnioną 300 cm^3 żywicy jonowymiennnej z objętościowym natężeniem przepływu wynoszącym 20 $cm^3 \cdot min^{-1}$. Uzyskiwany w tym procesie odciek, będący wodnym roztworem kwasu chlorowodorowego jest zbierany do pojemnika. Następnie na kolumnę podawane jest 150 cm^3 wodnego roztworu kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 10% mas. z objętościowym natężeniem przepływu wynoszącym 15 $cm^3 \cdot min^{-1}$. Temperatura podawanego roztworu kwasu wynosi 20°C. W ten sposób uzyskiwany jest odciek, stanowiący wodny roztwór siarczanu (VI) magnezu o stężeniu ok. 9% mas. Uzyskany roztwór następnie poddaje się zateżaniu poprzez odparowanie części rozpuszczalnika.

Przykład 2

100 cm^3 wodnego roztworu chlorku magnezu o stężeniu 15% mas. i temperaturze 35°C podaje się na kolumnę wypełnioną 300 cm^3 żywicy jonowymiennnej z objętościowym natężeniem przepływu wynoszącym 10 $cm^3 \cdot min^{-1}$. Uzyskany po tym etapie wymiany jonowej odciek, będący roztworem kwasu chlorowodorowego, zbierany jest do pojemnika. W kolejnym etapie na kolumnę podaje się 150 cm^3 wodnego roztworu kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 15% mas. i temperaturze 30°C z objętościowym natężeniem przepływu równym 15 $cm^3 \cdot min^{-1}$. Jako produkt końcowy uzyskiwany jest roztwór siarczanu(VI) magnezu o stężeniu ok. 13% mas.

Przykład 3

200 cm^3 wodnego roztworu chlorku magnezu o stężeniu 25% mas. i temperaturze 40°C przepuszcza się przez złożę 400 cm^3 żywicy kationowymiennnej z objętościowym natężeniem przepływu równym 30 $cm^3 \cdot min^{-1}$. Uzyskany odciek, stanowiący roztwór kwasu chlorowodorowego, zbierany jest do pojemnika. W kolejnym etapie przez złożę przepuszcza się 400 cm^3 roztworu kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 20% mas. i temperaturze 20°C z objętościowym natężeniem przepływu wynoszącym 20 $cm^3 \cdot min^{-1}$. W efekcie otrzymywany jest odciek, stanowiący roztwór siarczanu(VI) magnezu o stężeniu ok. 20% mas., z którego następnie odparowywana jest część wody, a zateżony układ poddaje się krystalizacji w celu otrzymania stałego siarczanu(VI) magnezu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania siarczanu (VI) magnezu, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie wodny roztwór chlorku magnezu o stężeniu 9,7–25% mas i temperaturze 25–40°C wprowadza się do kolumny wypełnionej żywicą jonowymienną zawierającą ugrupowania sulfonowe z objętościowym natężeniem przepływu wynoszącym 10–30 $cm^3 \cdot min^{-1}$ otrzymując odciek, będący wod-

nym roztworem kwasu chlorowodorowego, następnie do kolumny wypełnionej żywicą jonowymienną zawierającą ugrupowania sulfonowe wprowadza się wodny roztwór kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 10–20% mas. i temperaturze 20–30°C z objętościowym natężeniem przepływu wynoszącym 15–20 cm³·min⁻¹, otrzymując odciek, stanowiący wodny roztwór siarczanu(VI) magnezu o stężeniu 9–20% mas.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że uzyskany roztwór siarczanu(VI) magnezu poddaje się zateżnieniu poprzez odparowanie części rozpuszczalnika.