



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

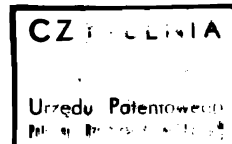
Zgłoszono: 82 03 17 (P. 235522)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 83 09 26

Opis patentowy opublikowano: 1987 02 25

Int. Cl.⁴ C05D 5/00



Twórcy wynalazku: Tadeusz Wolski, Adam Fiedor, Tadeusz Chabrajski,
Janusz Gawrecki

Uprawniony z patentu: Akademia Medyczna, Lublin (Polska)

**Preparat magnezowy, zwłaszcza dla rolnictwa
oraz sposób otrzymywania preparatu magnezowego,
zwłaszcza dla rolnictwa**

1

Przedmiotem wynalazku jest preparat magnezowy dla rolnictwa, mający również zastosowanie jako sorbent, wypełniacz i dodatek mineralny stosowany w żywieniu zwierząt, oraz sposób jego wytwarzania.

Magnez potrzebny jest do życia wszystkim organizmom żywym. Według najnowszych badań, rola magnezu dla świata roślinnego polega nie tylko na jego udziale w budowie cząsteczek chlorofilu, lecz również jest on czynnikiem warunkującym stabilność struktury chloroplastów przedłużającym okres ich aktywności życiowej. Ponadto magnez jest biologicznym aktywatorem niektórych etapów fotosyntezy, a jego działanie związane jest z powstawaniem i przemianami wysokoenergetycznymi związków fosforowych. Niedobór magnezu natomiast w organizmie ludzkim i zwierzęcym może powodować wiele schorzeń, w tym również powstawanie nowotworów.

Problem nawożenia gleb powinien uwzględniać więc nie tylko wymagania samych roślin, lecz również potrzeby człowieka i zwierząt, dla których rośliny stanowią podstawowe źródło pożywienia. Dotychczas zbyt mało uwagi poświęca się wpływowi nawożenia na wartość biologiczną, a jeszcze mniej badaniom dotyczącym działania na organizm człowieka i zwierząt. Występujący duży deficyt magnezu w glebie, sięgający w skali kraju ponad milion ton wapna magnezowego rocznie, wiąże się przede wszystkim z bardzo intensywnym nawożeniem mi-

2

neralnym gleb, szczególnie nawozami azotowymi i potasowymi oraz z koniecznością ich wapnowania, ze względu na to, że większość tych gleb jest zakwaszona.

Jednym ze sposobów uzupełniania deficytu magnezu występującego zarówno w świecie roślinnym jak i zwierzęcym jest stosowanie preparatów magnezowych do nawożenia gleb, np. w postaci tak zwanego wapna magnezowego.

Ze znanych metod otrzymywania nawozów zawierających magnez wymienić należy znany z opisu patentowego PRL nr 97 839 sposób polegający na rozkładzie surowca zawierającego węglany, tlenki i/lub krzemiany magnezu stężonym kwasem siarkowym w celu wytworzenia siarczanu magnezu. Uzyskany produkt w całości po zastygnięciu rozdrabnia się lub granuluje. Inna metoda otrzymywania nawozów sztucznych zawierających magnez w formie rozpuszczalnej w wodzie polega na rozkładzie surowców mineralnych, takich jak magnezyt ($MgCO_3$), dolomit ($CaCO_3, MgCO_3$), serpentynit i innych, w których magnez występuje w postaci węglanów, tlenków i/lub krzemianów wodnymi roztworami kwasów mineralnych. Po oddzieleniu nierozpuszczalnego złoza i krzemionki, z roztworu wykrystalizowuje rozpuszczalna w wodzie sól magnezu. Ponadto, wymienić jeszcze należy tak zwane suche metody wytwarzania nawozów magnezowych polegające na działaniu gazowym trójtlenkiem siarki na surowiec magnezowy zawierający MgO , na

przykład serpentynit lub magnezyt albo ich mieszaniny (Przem. Chem. 6/1, 10—13, 1982).

Będący przedmiotem wynalazku preparat magnezowy jest łatwo przyswajalnym, prostym w wytwarzaniu i ekonomicznym produktem pozwalającym na uzupełnienie istniejącego deficytu magnezowego.

Preparat magnezowy według wynalazku, stanowi mieszaninę będącą korzystnie produktem przerobu odpadowych stopów magnezowych, składającą się z tlenku magnezu i zasadowego węglanu magnezu zawierającego do 40% wagowo azotku magnezu lub mieszaniny wymienionych trzech związków, to jest zasadowego węglanu magnezu, tlenku magnezu oraz azotku magnezu w proporcji od 1:1:1 do 0,1:1:0,1 części wagowych każdego z wymienionych składników lub z zasadowego węglanu magnezu, względnie tlenku magnezu, zawierającą glin w postaci wodorotlenku i/lub tlenku w ilości do 10%, cynk w ilości do 4%, mangan w ilości do 3% i żelazo w ilości do 3% wagowych w postaci tlenków, wodorotlenków lub węglanów oraz z dodatkiem korzystnie innych mikroelementów jak bar, miedź i molibden.

Wynalazek ponadto rozwiązuje zagadnienie otrzymywania preparatu magnezowego z odpadów powstających przy produkcji tak zwanych stopów lekkich dla przemysłu lotniczego. Przy wyrobie wymienionych stopów do magnezu dodaje się pewne składniki stopowe w postaci takich pierwiastków jak glin i cynk. Składniki te dodawane są w ilościach od jednego do kilku procent. Inne pierwiastki takie jak: mangan, cyrkon, miedź, żelazo i krzem w dziesiętnych lub setnych częściach procenta.

Jak wynika z przedstawionych składów, większość wymienionych pierwiastków może być przydatna w środowisku glebowym jako mikroelementy. Najważniejszym ze stopów magnezu o znaczeniu przemysłowym jest tak zwany „elektron” czyli stop GA-8 będący układem potrójnym Mg — Al — Zn z dodatkami o następującym składzie: Al — 7,5—9,0%, Zn — 0,3—1,0%, Mn — 0,15—0,5%, Si — 0,3%, inne — 0,2%, w tym Fe, Cu; resztę zaś stanowi magnez. W trakcie obróbki plastycznej lub mechanicznej wymienionych stopów powstaje znaczna ilość odpadów metalicznych, wiórów, opiłków lub skrawków, które były wywożone na wysypiska śmieci, a które jak wykazano stanowią bogate źródło metalicznego magnezu, zaś pozostałe składniki są cennymi mikroelementami.

Istota sposobu według wynalazku, polega na tym, że odpadowy stop magnezowy o składzie: Al — 7—10%, Zn — 0,1—1,0%, Mn — 0,1—0,8%, ewentualnie Si do 0,5% i inne w ilości do 0,2% oraz resztę stanowi Mg; rozтворя się w kwasie mineralnym lub w mieszaninie kwasów mineralnych względnie w kwasach organicznych o stężeniu minimalnym 1% wagowo, utrzymując pH roztworu od 0—7, korzystnie pH 1—3, a następnie roztwór zadaje się 1—20%, korzystnie 15% roztworem wodorotlenku węglanu lub kwaśnego węglanu metalu alkalicznego do uzyskania pH 9—14, korzystnie do pH 11—12, po czym powstały osad zawierający wodorotlenki, węglany lub zasadowe węglany magnezu i metali towarzyszących, po oddzieleniu suszy

się i korzystnie praży w temperaturze nie niższej niż 450°C, korzystnie w temperaturze 600—700°C.

Alternatywnym sposobem otrzymywania preparatu magnezowego, zwłaszcza dla rolnictwa jest spalanie odpadowych stopów magnezowych przy dużym dostępie powietrza, a następnie poddanie produktu spalania mieleniu i przesiewaniu.

Korzystnym skutkiem wynalazku jest to, że pozwala na całkowite użyteczne wykorzystanie i zagospodarowanie uciążliwych i niebezpiecznych ze względów pożarowych odpadów a jednocześnie uzyskany sposobem według wynalazku preparat magnezowy złagodzi deficyt tego typu preparatów na rynku krajowym.

Przykład I. W piecu wyłożonym materiałem ognioodpornym, o pojemności komory spalania około 15 dm³, do której na obwodzie doprowadzone są dysze do wdmuchiwanie sprężonego powietrza i pary wodnej, wprowadzono 3 kg wiórów odpadowych stopu magnezowego GA-8 o składzie zgodnym z normą polską PN-75/H-88050. Następnie zainicjowano reakcję spalania przez ogrzanie palnikiem gazowym części wiórów magnezowych. Proces spalania odpadowych wiórów stopu GA-8 prowadzony był przy ciągłym wdmuchiwanie do pieca sprężonego pod ciśnieniem 2—3 atmosfer powietrza oraz powietrza nawilżonego parą wodną do czasu całkowitego spalania się wiórów. Po ostudzeniu pieca, zawartość komory opróżniono a produkt poddano mieleniu i przesiewaniu przez sito o gęstości oczek 0,1—0,05 mm². Uzyskano w ten sposób 3,8 kg proszku koloru popielatego, który po zmieszaniu z wodą wydzieliał zapach amoniaku, co świadczy o tworzeniu się w czasie spalania oprócz tlenku magnezu również azotku magnezu Mg₃N₂. Skład chemiczny otrzymanego proszku był następujący: Mg — 53,7% wagowych; Al — 5,1% wagowych; Zn — 0,5% wagowych; Mn — 0,3% wagowych oraz Fe — 0,1% wagowych.

Przykład II. Do reaktora o pojemności 15 dm³ odmierzono 3,1 dm³ wody destylowanej oraz 3,6 dm³ kwasu solnego cz.d.a. o stężeniu 36% wagowych i gęstości d=1,18 g/cm³. Do tak przygotowanej mieszaniny dozowano porcjami odpady wiórów magnezowych i opiłków stopu magnezowego ze stopu GA-8, którego skład określa polska norma PN-75/H-88050. Dozowanie wiórów prowadzono do uzyskania kwasowości roztworu mieszczącego się w przedziale pH=0—2. Ilość dodanych odpadów stopu magnezowego GA-8 wynosiła około 0,5 kg. Reakcja rozтворя odpadów stopu magnezowego przebiega w sposób gwałtowny i silnie egzotermiczny, co powodowało wrzenie roztworu i odparowywanie części wody. Dozowanie wiórów magnezowych prowadzono w taki sposób aby zawartość reaktora nie wykpiła, zaś odparowywaną wodę uzupełniano w taki sposób by objętość końcowa mieszaniny reakcyjnej wynosiła 7—8 dm³. Uzyskany w ten sposób roztwór przesączono i zneutralizowano nasyconym roztworem węglanu sodowego.

Wytrącanie zasadowego węglanu magnezowego prowadzono po uprzednim ogrzaniu roztworu do temperatury 70—90°C, dodając ogrzany nasycony roztwór węglanu sodowego. Roztwór węglanu sodowego dodawano do całkowitego wytrącenia się jo-

nów magnezowych, przy czym w końcowym etapie wytrącania dodawano 0,1 n NaOH w ilości zapewniającej uzyskanie odpowiedniego odczynu w granicach pH=11—13. Uzyskany osad przemywano przez dekantację oraz podczas sączenia. Odsączony osad odmyty do zaniku reakcji na jony chlorkowe poddano suszeniu w temperaturze 105—110°C, a następnie rozdrabniano. Otrzymano w ten sposób 1,7 kg zasadowego węglanu magnezowego w postaci białego proszku o składzie: Mg — 24,32% wagowych; Al — 2,2% wagowych; Zn — 0,23% wagowych; Mn — 0,14% wagowych; Fe — 0,05% wagowych. Zasadowy węglan magnezu poddawano następnie wyprażeniu w czasie 3 godzin w temperaturze 650°C i uzyskano produkt w postaci białego puszystego proszku z odcieniem różowym w ilości 0,72 kg. Skład wypalonego tlenkowego preparatu był następujący: Mg — 53,7% wagowych; Al — 5,05% wagowych; Zn — 0,48% wagowych; Mn — 0,35% wagowych; Fe — 0,1% wagowych.

Przykład III. Do reaktora jak w przykładzie II odmierzono 4 dm³ wody destylowanej, a następnie dodano porcjami 1 dm³ stężonego kwasu siarkowego o stężeniu 98% wagowych i gęstości $d=1,84$ g/cm³ i czystości cz.d.a. Do tej mieszaniny dodano 100 cm³ kwasu solnego cz.d.a. o stężeniu 36% wagowych i gęstości $d=1,18$ g/cm³. Do tak przygotowanej mieszaniny kwasów dodano porcjami odpady wiórów i opilek stopu magnezowego powstałych podczas obróbki skrawaniem stopu GA-8. Dodawanie wiórów magnezowych prowadzono do uzyskania kwasowości roztworu jak w przykładzie II. Całkowita ilość dodanych odpadów stopu magnezowego GA-8 wynosiła około 0,514 kg. Reakcja roztwarzania wiórów magnezowych przebiegała podobnie jak w przykładzie II. Roztworzenie odpadów magnezowych prowadzono w sposób kontrolowany zabezpieczając zawartość reaktora przed wykipieniem. Reakcja roztwarzania przebiegała silnie egzotermicznie, co było powodem odparowywania części wody. W trakcie procesu roztwarzania odparowaną wodę uzupełniano tak aby końcowa objętość mieszaniny reakcyjnej wynosiła około 7 dm³. Uzyskany w ten sposób roztwór sączono i poddawano dalszej obróbce jak w przykładzie II. W wyniku wytrącania uzyskano osad zasadowego węglanu magnezowego w postaci białego proszku w ilości 1,75 kg. Skład otrzymanego w ten sposób preparatu węglanowego był następujący: Mg — 24,2% wagowych; Al — 2,3% wagowych; Zn — 0,25% wagowych; Mn — 0,2% wagowych oraz Fe — 0,05% wagowych. Dalsza obróbka termiczna prowadzona była przez wypalanie preparatu węglanowego jak w przykładzie II. Uzyskano preparat tlenkowy w ilości 0,73 kg, którego postać fizyczna była zbliżona do produktu jak w przykładzie II. Skład preparatu tlenkowego był następujący: Mg — 53,5% wagowych; Al — 5,1% wagowych; Zn — 0,50% wagowych; Mn — 0,35% wagowych; Fe — 0,12% wagowych.

Przykład IV. Do reaktora jak w przykładzie II i III odmierzono 4,5 dm³ wody destylowanej, a następnie porcjami dodano 1 dm³ kwasu siarkowego o stężeniu 98% wagowych gęstości

$d=1,84$ o czystości cz.d.a. Do tej mieszaniny dodano 360 cm³ kwasu solnego o stężeniu 36% wagowych gęstości 1,18 g/cm³ i czystości cz.d.a. Do tak przygotowanej mieszaniny kwasu dodawano porcjami odpady magnezowe jak w przykładach II i III w ilości 0,5 kg, a następnie 0,2 kg mieszaniny poreakcyjnej otrzymanej przez spalanie odpadów stopu GA-8. Uzyskany w ten sposób roztwór przesączono i poddano dalszej obróbce technologicznej polegającej na wytrąceniu zasadowych węglanów magnezu i metali towarzyszących, a następnie po wysuszeniu otrzymany preparat węglanowy wypalano jak w przykładzie II i III. Otrzymane produkty miały skład i postać preparatów opisanych w przykładach II i III.

Przykład V. Do mieszalnika o pojemności 5 dm³ odważono 2 kg zasadowego węglanu magnezu, a następnie dodano 10 g węglanu cynku oraz 6,5 g węglanu manganowego i z kolei dodano 12,5 g boraksu oraz 5 g zasadowego węglanu miedziowego. Całość poddano intensywnemu mieszaniu w czasie 1,5 godziny. Tak otrzymany preparat magnezowy zastosowano w doświadczalnych uprawach warzyw oraz buraków cukrowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Preparat magnezowy, zwłaszcza dla rolnictwa, **znamienny tym**, że stanowi go mieszanina, będąca produktami przeróbki odpadowych stopów magnezowych, składająca się z tlenku magnezu i zasadowego węglanu magnezu lub tlenku magnezu zawierającego do 40% wagowo azotku magnezu lub mieszaniny wymienionych trzech związków to jest zasadowego węglanu magnezu, tlenku magnezu oraz azotku magnezu w proporcjach od 1:1:1 do 0,1:1:0,1 części wagowych każdego z tych składników lub z zasadowego węglanu magnezu względnie tlenku magnezu, zawierający glin w postaci wodorotlenku i/lub tlenku w ilości do 10%, cynk w ilości do 4%, mangan w ilości do 3% i żelazo do 3% wagowych, w postaci tlenków, wodorotlenków lub węglanów oraz korzystnie inne mikroelementy jak bar, miedź i molibden.

2. Sposób otrzymywania preparatu magnezowego, zwłaszcza dla rolnictwa, **znamienny tym**, że odpadowy stop magnezowy o składzie Al 7—10%, Zn 0,1—1,0%, Mn 0,1—0,8%, ewentualnie Si do 0,5% i inne w ilości do 0,2% oraz resztę stanowi Mg, roztwarza się w kwasie mineralnym lub w mieszaninie kwasów mineralnych, względnie w kwasach organicznych o stężeniu minimum 1% wagowo, utrzymując pH roztworu od 0—7, korzystnie pH 1—3, a następnie roztwór zadaje się 1—20%, korzystnie 15% roztworem wodorotlenku, węglanu lub kwaśnego metalu alkalicznego do uzyskania pH 9—14, korzystnie pH 11—12, po czym powstały osad zawierający wodorotlenki, węglany lub zasadowe węglany magnezu i metali towarzyszących po oddzieleniu suszy się lub suszy i korzystnie praży w temperaturze nie niższej niż 450°C. zwłaszcza w temperaturze 600—700°C.

3. Sposób otrzymywania preparatu magnezowego, zwłaszcza dla rolnictwa, **znamienny tym**, że odpadowy stop magnezowy o składzie Al 7—10%,

Zn 0,1—1,0%, Mn 0,1—0,8%, ewentualnie Si do 0,5%
i inne oraz resztę stanowi Mg, spala się przy du-

żym dostępie powietrza a następnie produkt spa-
lania poddaje się mieleniu i przesiewaniu.