



Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 45 I, 11/06

Zgłoszono: 02.XI.1965 (P 111 440)

Pierwszeństwo:

MKP A 01 n 11/06

Opublikowano: 31.VII.1968

UKD 632.951.1:
546.22

Współtwórcy wynalazku: Stefan Mosiński, Aniela Chojnka, Tadeusz Wiśniewski

Właściciel patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania proszków zwilżalnych o wysokiej zawartości siarki metodą suchą

1

Jednym ze środków grzybobójczych stosowanych w chemicznej ochronie roślin jest siarka. Nowoczesne preparaty handlowe, zawierające siarkę jako składnik biologicznie czynny, produkowane są głównie w postaci proszków zwilżalnych służących do sporządzania zawiesin wodnych.

Podstawowym czynnikiem warunkującym wysoką skuteczność biologiczną tego typu preparatów jest stopień rozdrobnienia cząstek siarki. Wiadomo, że optymalne rozdrobnienie cząstek siarki zapewniające wysoką i przedłużoną aktywność preparatu, wynosi 2—8 μ . Ten zakres zapewnia wysoką aktywność biologiczną oraz wymaganą trwałość zawiesiny wodnej, niezbędną dla prawidłowego przeprowadzenia zabiegu.

Ze znanych sposobów otrzymywania proszku zwilżalnego o wysokiej zawartości siarki najczęściej stosowane jest jej rozdrabianie na drodze mokrej.

Metoda ta polega na mieleniu siarki w roztworze wodnym środków powierzchniowo czynnych w młynach typu kulowego, perełkowego lub koloidalnych i na suszeniu tak wytworzonej zawiesiny wodnej w suszarni rozpyłowej.

Ujemną stroną tego procesu obniżającą jego przydatność ekonomiczną jest konieczność odparowania znacznych ilości wody.

Otrzymywanie proszków zwilżalnych siarki na drodze suchej, w takich klasycznych urządzeniach mielących jak młyny kulowe lub wibracyjne czy

2

też różnego typu młyny palcowe, możliwe jest do urzeczywistnienia wówczas gdy zastosowane są dodatkowe uciążliwe zabiegi obniżające również efektywność ekonomiczną procesu.

Trudności produkcyjne wynikają z niskiej temperatury topnienia siarki oraz jej właściwości plastycznych i palnych. Wydzielające się w procesie mielenia ciepło powoduje nadtapianie się siarki w wyniku którego tworzą się trwałe zespoły cząstek; może ono być również przyczyną trwałego przylegania siarki do ścianek urządzenia mielącego.

Cząstki drobno zmielonej siarki wykazują poza tym również skłonność do wtórnej aglomeracji w czasie jej magazynowania, tym większą, im wyższy jest ich stopień rozdrobnienia.

Według opisu patentowego NRF nr 1 186 682 dla ominięcia wymienionych trudności zaleca się prowadzić przemiał siarki wraz ze środkami pomocniczymi jak krzemionka koloidalna, octan poliwinylu, siarczan sodowy oraz środki zwilżające i dyspergujące, w chłodzonym młynie typu palcowego w atmosferze gazu obojętnego, zabezpieczającego mieloną siarkę przed ewentualnym zapłonem lub wybuchem. Mimo takiego rozwiązania ilość otrzymanej frakcji o wysokim wymaganym stopniu rozdrobnienia po jednorazowym przemiale jest niedostateczna. Dlatego zachodzi konieczność oddzielania frakcji drobnej i kierowania frakcji grubej

do ponownego przemiału. W rezultacie proces mielenia staje się wielostadiowy, pracochłonny, uciążliwy i energochłonny.

W wyniku oddzielania frakcji drobnej zachodzi również niekorzystne zjawisko nierównomiernego rozdziału środków pomocniczych pomiędzy frakcją drobną i grubą. Przyczyną tego zjawiska może być bądź zróżnicowany stopień rozdrobnienia składników mieszaniny bądź też ich różne ciężary właściwe. Z tych względów dla uzyskania końcowego produktu charakteryzującego się nie tylko wymaganym stopniem rozdrobnienia ale także jednolitym składem, zachodzi konieczność dodatkowego mieszania wydzielonych frakcji.

Uzyskanie produktów o wymaganym stopniu rozdrobnienia oraz o jednolitym składzie w operacji jednostadiowej możliwe jest w młynach typu kulowego, rurowego lub wibracyjnego jedynie wówczas, gdy zastosuje się dodatek znacznych ilości rozcieńczalników mineralnych i ewentualnie substancji pomocniczych które z jednej strony pochłaniają wydzielające się w czasie procesu mielenia ciepło a ponadto izolują cząstki zmielonej siarki zabezpieczając je przed wtórną aglomeracją. Wadą tak uzyskanych preparatów jest to, że zawierają one stosunkowo niski procent siarki i nie spełniają z tego względu wymagań stawianych nowoczesnym środkiem grzybobójczym.

Sposób według wynalazku pozwala uzyskiwać proszki zwilżalne o wysokiej, przekraczającej 80% zawartości siarki i odznaczające się wysokim stopniem rozdrobnienia cząstek metodą suchą, w procesie jednostadiowym. Zaletą proszków otrzymywanych według wynalazku jest również to, że cząstki ich nie ulegają wtórnej aglomeracji w procesie mielenia i magazynowania jak również niekorzystnej flokulacji w czasie przygotowywania i stosowania zawiesin wodnych.

Sposób według wynalazku polega na mieleniu siarki dowolnego pochodzenia, w młynie strumieniowym wraz z dodatkami zapobiegającymi wtórnej aglomeracji cząstek siarki w czasie jej mielenia i magazynowania, a także przeciwdziałającymi ich flokulacji w zawiesinach wodnych. Jako dodatki stosuje się następujące środki pomocnicze: mieszaninę krzemianów, glinokrzemianów lub krzemionki w ilości 2—15% wagowych w stosunku do siarki, sole metali trójwartościowych w ilości 0,0—2,0% wagowych w stosunku do siarki oraz środki zwilżające w ilości 0,2—1% i dyspergujące w ilości 2—10,0%.

W wyniku zastosowania młyna strumieniowego do otrzymywania proszków zwilżalnych o wysokiej zawartości siarki eliminuje się te czynniki które uniemożliwiały lub poważnie utrudniały zastosowanie dla tego samego celu omówionych uprzednio urządzeń mielących. W młynach strumieniowych rozdrabnianie cząstek następuje bowiem, w przeciwieństwie do młynów klasycznych, wyłącznie wskutek wzajemnego ich zderzania się i tarcia, w czasie ich burzliwego przepływu w strumieniu powietrza lub innego gazu o szybkości ponaddziesiętkowej.

Korzystne parametry energetyczne panujące wewnątrz młyna strumieniowego jak również warunki

ki sprzyjające utrzymywaniu się niskiej temperatury wewnątrz młyna, w czasie procesu przemiału zapewniają otrzymywanie w operacji jednostadiowej proszków zwilżalnych zawierających wysoki procent siarki i wymagany stopień rozdrobnienia.

Otrzymywany produkt jest poza tym jednolitą mieszaniną w związku z czym nie ma konieczności dodatkowego mieszania zmielonego produktu w przeciwieństwie do kilkustadiowej operacji mielenia.

Przykład: Do młyna strumieniowego typu Jet—O—Mizer typ 0405 wprowadza się z szybkością 200 kg/godz. sypką mieszaniną o następującym składzie wagowym:

- 80% siarki o nazwie handlowej „siarka wentylowana”
- 7% Siltegu AS-7 (syntetyczny krzemian glinowy)
- 0,5% Nekaliny S (100%)
- 1,0% siarczanu glinowego
- 11,5% Klutanu (sole wapniowe kwasów ligninosulfonowych).

Równocześnie z dozowaniem mieszaniny wprowadza się do młyna powietrze o ciśnieniu 7 atmosfer w ilości 2000 m³/godz.

Właściwości fizykochemiczne i aktywność biologiczna tak otrzymanego proszku zwilżalnego siarki są następujące:

Właściwości fizykochemiczne

Trwałość zawiesiny wodnej oznaczonej według normy PN-64/C-04654 po 1/2 godzinie wynosi 85%.

Zawartość cząstek o średnicy powyżej 10,0 μ — 17%

7,5 — 10,0 μ — 28%

5,0 — 7,5 μ — 30%

2,5 — 5,0 μ — 15%

do 2,5 μ — 10%

Czas zwilżania proszku — 15 sekund.

Skuteczność biologiczna

L.p.	Nazwa preparatu	Stężenie preparatu	% skuteczności na mączniaka właściwego		
			pszenicy	róż	jabloni
1.	Siarka zwilżalna TOP-Netzschwefel (f-my Schering)	0,2			67,8
		0,3	76,4	54,3	—
		0,4	82,8	53,5	64,8
2.	Siarka zwilżalna uzyskana metodą według wynalazku	0,2	—	—	50,9
		0,3	84,0	54,5	—
		0,4	84,5	64,6	74,1

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania proszków zwilżalnych o wysokiej zawartości siarki metodą suchą na drodze mielenia i mieszania siarki wraz z dodatkami takimi jak krzemionka, sole metali trójwartościowych oraz środki zwilżające i dyspergujące

znamienny tym, że siarkę dowolnego pochodzenia miele się w młynie strumieniowym z dodatkiem 2—15% wagowych krzemianów, glinokrzemianów lub krzemionki, 0,0—2,0% wagowych soli metali trójwartościowych, 0,2—1,0% wagowych środków zwilżających oraz 2,0—10,0% wagowych środków dyspergujących.