



Patent dodatko-
wy do patentu: _____

Zgłoszono: 08. III. 1963 (P 100 954)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 14. III. 1966

Kl. 45I, 11/06

MKP A 01 n 11/06



Współtwórcy wynalazku: dr Halina Leszczyńska, mgr Ryszard Andruski

Właściciel patentu: Centralne Laboratorium Kopalnych Surowców Chemicznych, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania siarkowego preparatu grzybobójczego

1

Wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania siarkowego preparatu, specjalnie nadającego się do zastosowania jako środek grzybobójczy w sadownictwie i ogrodnictwie, a szczególnie przy uprawie winorośli.

Preparaty zawierające siarkę i znajdujące zastosowanie jako środki grzybobójcze otrzymuje się z różnych produktów wyjściowych w oparciu o różne metody przerobu. Znane są sposoby polegające na mieleniu siarki na mokro, na zakwaszaniu roztworów tiosiarczanów, siarczków itp., wreszcie na rozpuszczaniu siarki w alkoholu, wodzianie hydrazyny lub dwuchloru dwusiarki w wazelinie lub parafinie, a następnie na wytrąceniu siarki za pomocą dodatku wody. Powyższe metody są kłopotliwe i bardzo kosztowne.

Znane są również metody otrzymywania siarkowych preparatów grzybobójczych z produktów powstałych przy oczyszczaniu gazów koksoowniczych, hutniczych i petrochemicznych metodą Thylor lub na wodnych zawiesinach tlenków metali. Metody te wyzyskują tanie produkty odpadowe, dają jednak preparaty zanieczyszczone szkodliwymi dla roślin związkami arsenu, cyjankami, rodanami itp. powodującymi częstokroć poparzenie liści roślin.

Stosowano również metody przerobu tych produktów susząc je wstępnie a następnie mieszając na sucho ze środkami zwilżającymi i dyspergującymi oraz nośnikami mineralnymi wraz z dodat-

2

kiem soli metali wielowartościowych jako stabilizatorów.

Sposoby te wymagają wielu rozmaitych, częstokroć drogich odczynników w znacznych ilościach, prowadzenia trudnej technologicznie operacji poduszania całej masy do ściśle określonej zawartości wilgoci, prowadząc w rezultacie do otrzymania produktu o zmniejszonej zawartości czynnego składnika (siarki) przez co obniża się znacznie wartość grzybobójcza preparatu.

Sposób według wynalazku wyzyskuje jako materiał wyjściowy zawiesinę siarki elementarnej i związków żelaza, otrzymywaną w procesie absorpcji żelazowej siarkowodoru, powstającego przy oczyszczaniu naturalnych wód zawierających siarkowodór, np. według metody opisanej w opisie patentowym nr 43763.

Zawiesinę siarki wymywa się wodą na wirówce od wszystkich rozpuszczonych w niej związków, np. tiosiarczanów, siarczynów, węglanów itp. Następnie zawiesinę zadaje się kwasem mineralnym, najlepiej siarkowym, dodanym w takiej ilości, aby związki żelaza otrzymać w postaci siarczanów. Siarczany te wymywa się wodą najkorzystniej na wirówce, tak jednakże aby siarczan żelazowy pozostał w zawiesinie w ilości około 2—4% w stosunku do suchej substancji. Zawartość związków żelaza w tej ilości powoduje iż preparat wykazuje bardzo silne właściwości adhezyjne a nie wykazuje właściwości fitotoksycznych w sto-

sunku do liści roślin. Wymytą zawiesinę zadaje się 5 procentami wagowo 50 procentowego roztworu ługu posulfitowego jako koloidu ochronnego.

Otrzymany w ten sposób preparat w postaci pasty o zawartości około 90% siarki może być stosowany bezpośrednio jako środek grzybobójczy lub też przerobiony na drodze termicznej na suchy proszek.

Preparat tym się różni od podobnych dotychczas stosowanych środków grzybobójczych, że nie zawiera pochodzących z oczyszczanych gazów żądanych związków toksycznych wywierających działanie parzące na rośliny jak arsen, cyjanek lub rodanek, cechuje się większą dyspersją — 90% siarki o wymiarach poniżej 5μ i dlatego większą skutecznością działania grzybobójczego.

Cennym składnikiem preparatu jest siarczan żelazowy, który jako kilkuprocentowy dodatek, poprawia przyczepność siarki do powierzchni roślin, potęgując działanie grzybobójcze preparatu i zmniejszając parzące działanie siarki.

Przykład: Zawiesinę siarki elementarnej i związków żelaza, otrzymaną w procesie absorpcji żelazowej siarkowodoru powstającego przy oczyszczaniu naturalnych wód zawierających siarkowodór, w ilości 1069 kg zawierającą 72,1% wody i 27,9% suchej substancji o składzie:

siarka	56,1%
Fe_2O_3	14,1%
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	10,3%
Na_2SO_4	15,4%
Na_2CO_3	4,1%

poddano odwodnieniu i kilkakrotnemu przemyciu wodą na wirówce otrzymując 239,5 kg odwodnionego produktu zawierającego 20% wody i 80% suchej substancji.

Skład substancji suchej:

Siarka	77,5%
Fe_2O_3	15,5%
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	3,0%
Na_2SO_4	3,0%
Na_2CO_3	1,0%

Produkt ten poddano następnie trawieniu w zbiornikach ołowianych kwasem siarkowym (70%-owym) w ilości 93,6 kg, w ciągu 24 godzin,

następnie całość rozcieńczono 209 kg wody, po czym wodę odwirowano a osad przemyto kilkakrotnie wodą na wirówce otrzymując 205 kg produktu zawierającego 22,8% wody, 70,2% siarki, 2,9% Fe_2O_3 i 4,1% zanieczyszczeń stałych, który następnie poddano hydrofilizacji, w specjalnym mieszalniku, 10 kg 50%-ego ługu posulfitowego otrzymując w efekcie około 215 kg produktu zawierającego 30% wilgoci i 70% suchej substancji o składzie:

siarka	91,1%
Fe_2O_3	3,8%
CaO	1,5%
siarczan	1,1%
krzemionka	1,1%
inne	1,4%

Produkt ten zawierał ponad 90% ziarn siarki o średnicy poniżej 5μ a tylko 10% ziarn o średnicy większej jak 5μ i był stosowany bezpośrednio jako środek ochrony roślin, bądź też suszony w suszarni rozpyłowej, przy czym otrzymano w tym wypadku 151 kg suchego proszku zawierającego 1% wilgoci o tym samym składzie chemicznym, tych samych własnościach grzybobójczych i granulacji.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania siarkowego preparatu grzybobójczego zawierającego siarkę elementarną, siarczan żelazowy i ługi posulfitowe jako koloid ochronny, **znamienny tym**, że na zawiesinę siarki i związków żelaza otrzymaną w procesie absorpcji żelazowej siarkowodoru powstającego przy oczyszczaniu naturalnych wód siarkowodorowych działa się, po wymyciu z niej wodą rozpuszczalnych związków, jak np. tiosiarczany i węglany, kwasem siarkowym w takiej ilości, aby towarzyszące siarce związki żelaza przeprowadzić w siarczan żelazowy, po czym z otrzymanej zawiesiny wymywa się wodą taką część siarczanu żelazowego, ażeby pozostało go tylko 2—4% w stosunku do suchej substancji, a następnie do tak otrzymanego produktu wprowadza się w ilości 5% wagowo pięćdziesięcioprocentowy ług posulfitowy, działający jako koloid ochronny.