

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246763 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **442734**

(22) Data zgłoszenia: **2022.11.03**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.05.06 BUP 19/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.03.03 WUP 09/2025**

(51) MKP:

C05D 9/00 (2006.01)

C05G 5/27 (2020.01)

C05G 3/00 (2020.01)

A01N 59/02 (2006.01)

A01P 3/00 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**KOPALNIE DOLOMITU SPÓŁKA AKCYJNA
W SANDOMIERZU, Sandomierz, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**BARBARA CICHY, Gliwice, PL
JACEK KWIECIEN, Sosnowiec, PL
JOANNA GLUZIŃSKA, Chorzów, PL
PRZEMYSŁAW BOKWA, Sandomierz, PL
MARIUSZ ŁASKAWSKI, Kielce, PL
MARCIN SIATRAK, Sandomierz, PL
JAROSŁAW WRONA, Tarnobrzeg, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Aleksander Suszek, Puławy, PL

(54) Tytuł:

**Nawóz zawieszinowy na bazie siarki elementarnej i sposób wytwarzania nawozu
zawieszinowego**

PL 246763 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest nawóz zawieszinowy na bazie siarki elementarnej i sposób wytwarzania nawozu zawieszinowego na bazie siarki elementarnej.

Siarka jest bardzo ważnym składnikiem gleby i roślin. Zazwyczaj przechodzi do roztworu glebowego na drodze mineralizacji materii organicznej. Pewne mikroorganizmy glebowe i rośliny immobilizują siarkę, podczas gdy inne mineralizują ją utleniając do siarczanów. Oba te procesy najczęściej zachodzą w glebie równocześnie. Uprawy pobierają siarkę i pozbywają się jej w postaci siarczanów poprzez system korzeniowy. Mogą także pobierać siarkę w formie gazowej jako SO_2 . Rośliny pobierają siarczany na potrzeby swojego wzrostu, generując tym samym utrzymanie cyklu biomasy. Siarka wpływa na wzrost zawartości białka i tłuszczu w nasionach, a także zwiększa odporność roślin na choroby, suszę, temperaturę i patogeny. Jakiegokolwiek zaburzenia w dostępności tego pierwiastka odbijają się na reakcjach fotosyntezy oraz syntezy aminokwasów siarkowych. Siarka odpowiada m.in. za gospodarkę azotową roślin i dlatego niedobór tego składnika lub spóźniona aplikacja to słabsze pobieranie azotu z gleby oraz zahamowanie jego obiegu w roślinie. Odpowiada także za wychwytywanie oraz detoksykację jonów metali ciężkich w roślinach, jest składnikiem olejków goryczkowych i eterycznych, które stanowią naturalną ochronę przed patogenami i szkodnikami. Ponadto siarka w postaci pierwiastkowej działa jako pestycyd i/lub fungicyd przeciwko niektórym szkodnikom glebowym i mikroorganizmom.

Obecnie już nawet w skali globalnej obserwuje się niedobór siarki w uprawach. Jest to spowodowane różnymi czynnikami: zwiększoną intensywnością upraw i większym wymywaniem oraz usuwaniem siarki z gleby razem z plonami, zwiększonym stosowaniem bezsiarkowych, wysoko stężonych nawozów mineralnych oraz równoczesnym zmniejszeniem stosowania tradycyjnych nawozów organicznych. Wszystkie te czynniki prowadzą do wyczerpywania się siarki zawartej w glebie. Dodatkowo spowodowane jest to także niższym odkładaniem się w glebie siarki z atmosfery. Obserwowany globalnie wzrost zjawiska gwałtownych deszczy związany ze zmianami klimatu jest kolejnym działaniem mającym wpływ na obniżenie zawartości siarki w glebach rolnych, gdyż powoduje poważne wymywanie z gleby rozpuszczalnej w wodzie siarki siarczanowej. Z tych powodów suplementacja siarki przez nawożenie staje się coraz bardziej istotna i niezbędna dla upraw.

Znane jest wiele nawozów zawierających siarkę. W większości z nich siarka występuje niejako uzupełniająco w stosunku do głównych składników (N,P,K). Są to głównie nawozy, w których siarka występuje w formie siarczanów. Siarka siarczanowa, która jest bezpośrednio dostępnym źródłem siarki jako składnika pokarmowego dla roślin, znajduje się w większości nawozów w ilości od kilku do kilkunastu procent.

Znane są nawozy zawierające siarkę elementarną. Aby być przyswajalną, siarka elementarna obecna w nawozach siarkowych musi zostać utleniona przez bakterie glebowe z gatunku *Thiobacillus* do siarczanów. Proces ten wymaga obecności tlenu i wilgoci, oraz przebiega tylko przy określonym zakresie temperatury. Nawozy takie mają charakter długo działających, gdyż siarka wolniej ulega wymywaniu i jest pobierana przez rośliny w mniejszych porcjach, ale w dłuższym czasie.

Znane są kompozycje nawożące w postaci bryłek lub granulek, w których dla zapewnienia odpowiedniej dyspersji siarki w produktach siarka pierwiastkowa jest mieszana z gliną bentonitową lub inną podobną. Nawozy te po rozprowadzeniu w glebie pęcznieją z powodu absorpcji wilgoci przez gliny – kaolin, bentonit, attapulgit lub podobne, a rozpoczynający się proces rozkładu granulki poddany dodatkowo działaniu bakterii glebowych, prowadzi do uwolnienia siarki elementarnej do gleby i przekształcenie jej w formy przyswajalne. Takie rozwiązanie opisano w: US4256691 i PL206943B1.

Nawozy płynne pozwalają na połączenie w jedną operację dwóch zabiegów pielęgnacji roślin: nawadniania i nawożenia. Częste ostatnio okresy suche wymuszają konieczność sztucznego nawadniania upraw, a połączenie tego zabiegu z równoczesnym nawożeniem jest szczególnie korzystne, zarówno z punktu widzenia środowiska, jak i ekonomii gospodarowania.

Ze względu na specyfikę niektórych substancji nie da się ich zastosować w formie ciekłej rozpuszczalnej. Do takich substancji należy siarka elementarna praktycznie całkowicie nierozpuszczalna w wodzie. Nawozy zawieszinowe są definiowane jako nawozy płynne, w których składniki odżywcze są obecne w ilości przekraczającej ich rozpuszczalność. Oprócz komponentów, które są całkowicie rozpuszczone w wodzie, zawierają składniki nierozpuszczalne w formie zdyspergowanej oraz stabilizator który jest obecny w celu utrzymania jednorodności mieszaniny. Nasycony wodny roztwór substancji nawozowych stanowi fazę ciągłą, natomiast substancje nierozpuszczone w formie drobnych kryształów

stanowią fazę zdyspergowaną. Obie fazy razem tworzą układ rozproszony (nieciągły). Częstki fazy stałej są utrzymywane w roztworze przez środek stabilizujący, który pęcznieje w roztworze tworząc żel zwiększający lepkość, zapobiegając w ten sposób procesowi sedymentacji cząstek stałych. Główną zaletą nawozów zawieszinowych jest wysoka koncentracja składników odżywczych, którą oferują przy zachowaniu płynnej postaci. Stężenie składników nawozowych w zawieszynie jest zbliżone do stężeń nawozów stałych, a zatem znacznie wyższe niż w przypadku nawozów w postaci roztworu. Możliwe jest również zastosowanie materiałów pylistych i trudno rozpuszczalnych w wodzie, np. drobno zmikronizowanej siarki, mimo że jest praktycznie nierozpuszczalna w wodzie.

W przypadku nawozów zawieszinowych ważne jest utrzymanie jednorodności składu w całej objętości nawozu, od jego wytworzenia do momentu aplikacji. Stabilna struktura podczas przechowywania warunkuje możliwość obrotu tymi produktami. W zawieszinach o niskiej lepkości zawieszone cząstki łatwo aglomerują się w większe cząstki i szybciej opadają. Jeśli spadające cząsteczki tworzą puszysty szlam, są one łatwe do ponownego rozpraszania przez mieszanie lub recyrkulację. Z drugiej strony, jeśli utworzony osad jest gumowaty, nie można przywrócić struktury żelu. Aby temu zaradzić konieczne jest zastosowanie większej ilości stabilizatorów w celu poprawy jakości dyspersji oraz zmniejszenie wielkości zawieszonych cząstek. Ze względów aplikacyjnych ważnym parametrem nawozów zawieszinowych jest możliwość swobodnego, grawitacyjnego odpływu. Pożądanymi właściwościami reologicznymi są wysoka lepkość pozorna przy małych siłach ścinających i niska lepkość pozorna przy dużych siłach ścinających. Główną wadą nawozów zawieszinowych jest zachodzący zawsze w układach dwufazowych proces sedymentacji. Zmniejszenie stopnia opadania cząstek stałych (stabilizację zawiesziny) uzyskuje się poprzez dodanie do nawozu składników nieorganicznych takich jak bentonit, montmorylonit, glina attapulgitowa, illit lub organicznych (hydrokoloidów) takich jak polisacharydy.

Najprostszą formą nawozów siarkowych są produkty zawierające tylko jeden pierwiastek, na przykład siarkę elementarną (pierwiastkową). Jej zawartość w nawozie powinna być znaczna. Wtedy płynna zawieszina może być opcjonalnie łączona z innymi produktami nawozowymi lub środkami ochrony roślin o składzie odpowiednim do potrzeb.

Stężona zawieszina siarki w wodzie o stężeniu powyżej 50% wag. S w postaci siarki elementarnej może być też wykorzystana jako środek grzybobójczy, czyli produkt taki ma równocześnie dwie funkcje: nawozu o opóźnionym działaniu i środka grzybobójczego.

Dokument US4372872A ujawnia sposób wytwarzania cząstek siarki z wykorzystaniem urządzenia mieszającego o wysokim ścinaniu. Zawieszinę siarki można wytworzyć przez (a) mieszanie środowiska wodnego, zawartego w naczyniu, za pomocą mieszalnika o wysokim ścinaniu; oraz (b) wprowadzenie siarki do mieszanego ośrodka. Opcjonalnie do zawiesziny można dodać zagęszczacz glinowy w celu uzyskania dodatkowej stabilności przed osiadaniami. Wsad siarki do procesu może być siarką elementarną w postaci cząstek lub siarką stopioną. Środowiskiem wodnym może być woda lub roztwór lub zawieszina materiału nawozowego, w zależności od pożądanych właściwości zawiesziny produktu. W przypadku materiału zasilającego w postaci stopionej siarki proces można prowadzić w taki sposób, aby jednocześnie wytworzyć zawieszinę siarki do bezpośredniego użycia i niepyłące cząstki siarki do dłuższego przechowywania, przy czym każda postać jest wytwarzana w żądanych proporcjach. Siarka jest rozdrobniona, przy czym więcej niż 50 procent wagowych cząstek ma rozmiar większy niż około 20 mesh (840 mikrometrów). Wytworzona zawieszina zawiera od około 10 do około 70 procent wagowych siarki. Sposób wytwarzania zawiesziny cząstek siarki, z których więcej niż około 25 procent wagowych ma wielkość cząstek mniejszą niż około 200 mesh, obejmuje etapy: (a) załadunku do naczynia medium wodnego; (b) dodanie materiału powierzchniowo czynnego do ośrodka wodnego w ilości skutecznej do zapobiegania nadmiernemu tworzeniu się piany podczas procesu, w ilości do około dwóch procent wagowych; (c) mieszanie ośrodka wodnego i zawartego materiału powierzchniowo czynnego w mieszalniku o wysokim ścinaniu; (d) wprowadzenie siarki, wybranej z grupy składającej się z siarki stopionej i siarki w postaci cząstek, do mieszanego ośrodka wodnego; i (e) dodanie zagęszczacza glinianego do mieszanego ośrodka wodnego.

Koreański patent KR101682440B1 zastrzega ciekły nawóz siarkowy zawierający pierwotną siarkę i środek osadzający, przy czym pierwotna siarka składa się z 10 do 30 części wagowych siarki, 0,1 do 1 części wagowej cynobru, 0,1 do 1 części wagowej lessu, 10 do 30 części wagowych sody kaustycznej, 0,5 do 2 części wagowych soli i 40 do 60 części wagowych wody, a środek do osadzania galwanicznego zawiera 1 do 5 części wagowych grupy anionowej, 10 do 30 części wagowych oleju i 20 do 40 części wagowych wody; wyżej wymienioną siarkę pierwotną i środek do osadzania galwanicznego

miesza się w stosunku wagowym 0,5:1 do 1:0,5, przy czym płynny nawóz siarkowy jest nawozem do stosowania dolistnego i jest nawozem do uprawy roślin okopowych.

W opisie patentowym US2021032104 (A1) ujawniono sposób wytwarzania drobnych cząstek siarki, obejmujący etap: wstrzykiwania nieprzerwanego strumienia stopionej siarki pod pulsacyjnym ciśnieniem swobodnym od około 3447,38 kPa do około 20684,27 kPa, z odległości około 30 do około 101 mm, do wody o temperaturze pokojowej poruszających się z prędkością, aby wytworzyć reakcję fizyczną wymienionej stopionej siarki z wymienioną wodą o temperaturze pokojowej, w celu wytworzenia cząstek siarki. Przy czym szybkość strumienia wody jest większa od 0,5 m/s a temperatura wody mieści się w przedziale 15–50°C, temperatura siarki 140–159°C. Celem homogenizacji zawiesiny dodawana jest karboksymetyloceluloza.

Opisano również sposoby wykorzystania tej zawiesiny do nawożenia gleby.

Według PL170358 zawieszinowy środek grzybobójczy zawierający około 800 gram siarki elementarnej w litrze, można otrzymać sposobem polegającym na rozdrabnianiu mieszaniny siarki i karbendazymu w wodnym roztworze środków dyspergujących i zwilżających w znanych urządzeniach do rozdrabniania zawiesin, a następnie stabilizowaniu otrzymanej dyspersji za pomocą środków koloidoochronnych, który charakteryzuje się tym, że do 445 części wagowych wodnego roztworu zawierającego kompozycję soli sodowej kwasów ligninosulfonowych w ilości do 75 części wagowych oraz do 10 części wagowych środka zwilżającego, korzystnie pochodnej alkilodiolu w mieszaninie z alkanolosiarczanem sodowym, dodaje się ewentualnie środek obniżający temperaturę zamarzania, korzystnie glikol etylenowy w ilości do 25 części wagowych oraz ewentualnie środek bakteriostatyczny w ilości do 3 części wagowych i poddaje się intensywnemu mieszaniu, w trakcie którego dozuje się karbendazym w ilości do 63 części wagowych i co najmniej 90% sproszkowaną siarkę w ilości do 1000 części wagowych, po czym uzyskaną zawiesinę rozdrabnia się do osiągnięcia dyspersji cząstek poniżej 5 µm i stabilizuje dodatkami środka koloidu ochronnego, korzystnie roztworu karboksymetylocelulozy w ilości do 2 części wagowych.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest nawóz zawieszinowy na bazie siarki elementarnej, o zawartości siarki elementarnej powyżej 50% wag. Nawóz charakteryzuje się tym, że zawiera zawieszoną w wodzie mikronizowaną siarkę elementarną o średnim rozmiarze ziarnowym cząstek mniejszym niż 10 µm, korzystnie 5 µm, oraz czynnik dyspergujący siarkę w ilości do 2% wag. stałej masy zawiesiny, korzystnie lignosulfonian sodu w ilości 1,0 ÷ 2,0% wag. lub polimer soli sodowej kwasu naftalenosulfonowego z formaldehydem w ilości 0,4 ÷ 0,5% wag., gumę ksantanową w ilości 0,05 ÷ 0,1% wag, glikol propylenowy w ilości 0,9–1,1% wag., polimerowy niejonowy środek powierzchniowo czynny, korzystnie etoksylogowany alkohol tłuszczowy lub polialkohol w ilości 0,05 ÷ 0,1% wag., oraz naturalne glinki bentonitowe lub attapulgitowe każda w ilości 0,9 ÷ 1,0% wag, a także jednowodny kwas cytrynowy w ilości 0,03–0,05% wag. i pochodne izotiazoliny w ilości 0,05 ÷ 0,15% wag.

Korzystnie zawartość siarki w nawozie wynosi powyżej 55% wag.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania nawozu zawieszinowego na bazie siarki elementarnej, o zawartości siarki elementarnej powyżej 50% wag. S, w którym wykonuje się kolejno następujące operacje:

- (a) sporządza się wodną zawiesinę zawierającą 55% lub powyżej, korzystnie 58% siarki granulowanej o uziarnieniu 0,5–10 mm, dyspergując siarkę w wodzie w szybkoobrotowym dyspergatorze – disolwerze z dodatkiem czynnika dyspergującego takiego jak lignosulfonian sodu w ilości 1,0 ÷ 2,0% wag. lub polimer soli sodowej kwasu naftalenosulfonowego z formaldehydem w ilości 0,4 ÷ 0,5% wag., po czym
- (b) zdyspergowaną siarkę miele się do uzyskania wielkości ziaren poniżej 100 µm w kuleczkowym młynie zawieszinowym wypełnionym kuleczkami mielącymi o średnicach 2,6–3,3 mm przez czas 30–50 minut, a końcowe mielenie do uziarnienia siarki poniżej 10 µm prowadzi się w poziomym młynie tarczowo-kuleczkowym z kuleczkami mielącymi o średnicy 0,7–0,9 mm,
- (c) otrzymaną po końcowym mieleniu zawiesinę mikronizowanej siarki stabilizuje się dodając osobno sporządzoną wodną kompozycję stabilizującą o składzie: woda 59–61 cz. wag., glikol propylenowy 17–20 cz. wag., guma ksantanowa 1,0–2,0 cz. wag., niejonowy środek powierzchniowo czynny 1,0–3,0 cz. wag., korzystnie 2,0 cz. wag. etoksylogowanego alkoholu tłuszczowego lub polialkoholu, 17–20 cz. wag. modyfikowanej glinki bentonitowej lub attapulgitowej i miesza się intensywnie w osobnym szybkoobrotowym mieszalniku – disolwerze wyposażonym w mieszadło dyskowe lub nożowe aż do uzyskania homogeniczności składu,

przy czym tak sporządzoną kompozycję stabilizującą dodaje się w ilości 5 cz. wag. do 95 cz. wag. zawiesiny mikronizowanej siarki i homogenizuje się powstałą mieszaninę,

- (d) do otrzymanej kompozycji dodaje się jednowodny kwas cytrynowy w ilości 0,03–0,05% wag. do uzyskania pH 3,5–7,0, korzystnie 4,5–6,0, i stabilizator mikrobiologiczny w ilości 0,05 ÷ 0,15% wag. zawierający jako substancję czynną pochodne izotiazoliny.

Korzystnie mikronizację siarki prowadzi się w obecności sulfonowanego środka zwilżającego w ilości 0,5–3,0% i ewentualnie środka antypiennego z grupy olei mineralnych lub silikonowych w ilości do 1% wag.

Zmikronizowana zawiesina siarki o zawartości siarki elementarnej powyżej 55% wag. S, korzystnie powyżej 58% wag. S jest łączona w proporcjach masowych 95 cz. wag. zawiesiny siarki z 5 cz. wag. zawiesiny komponentów pomocniczych w mieszalniku intensywnym, gdzie mieszanie prowadzi się aż do uzyskania jednorodnej, trwałej zawiesiny.

Do jednorodnej zawiesiny siarki ze środkami pomocniczymi przygotowanymi jak opisano powyżej, dodaje się jednowodny kwas cytrynowy w ilości 0,03–0,05% wag. do uzyskania pH 3,5–7,0, korzystnie 4,5–6,0, i stabilizator mikrobiologiczny w ilości 0,05 ÷ 0,15% wag. zawierający jako substancję czynną pochodne izotiazoliny.

W ten sposób otrzymuje się stabilny nawóz zawiesinowy o zawartości siarki elementarnej powyżej 50% wag. S, korzystnie powyżej 55% S.

Zawiesina siarki otrzymana sposobem wg wynalazku jest trwała chemicznie i mikrobiologicznie przez co najmniej pół roku aż do 1 roku i w tym okresie jest łatwa do homogenizacji w całej objętości bez pozostawienia osadu na dnie zbiornika.

Przygotowany w opisany sposób zawiesinowy nawóz siarkowy jest wydajnym, trwałym nawozem również o właściwościach grzybobójczych. Nawóz jest łatwy do rozcieńczania i aplikacji przy pomocy typowych urządzeń rolniczych stosowanych dla nawozów zawiesinowych. Zawiera zmikronizowaną siarkę w postaci pierwiastkowej, która po aplikacji dość łatwo ulega utlenieniu do form przyswajalnych przez rośliny ze względu na małą wielkość cząstek siarki rozproszonych w całej objętości przedmiotowej zawiesiny. Obecność glinki bentonitowej lub attapulgitu sprawia, że cząstki siarki nie sklejają się ze sobą tworząc wtórne aglomeraty, ale są unoszone, nie tworzy się również gumowaty, zwarty osad na dnie pojemnika, który byłby trudny do podniesienia. Mieszanina jest łatwa do ponownej homogenizacji, nawet wtedy, gdy nastąpi pewne zagęszczenie przy dnie zbiornika, co jest normalne w zawiesinach długo przechowywanych. Produkt jest łatwy do pompowania, a po lekkim wymieszaniu, na przykład przez potrząsanie opakowaniem handlowym, zawiesina jest homogeniczna w całej objętości, bez pozostałości osadu na dnie. Zawiesina zawiera środki pomocnicze o charakterze związków organicznych, jednak pomimo to pozostaje stabilna pod względem chemicznym i mikrobiologicznym dzięki odpowiednio dobranym dodatkom stabilizującym.

PRZYKŁADY

Wykaz produktów handlowych użytych w przykładach

Nazwa handlowa	Charakterystyka chemiczna	Producent
Acticide SR2081	wodna mieszanina chlorometyloizotiazolinonu, metyloizotiazolinonu i benzoizotiazolinonu	THOR
Acticide BW 20	wodna kompozycja 1,2-benzoizotiazolin-3-onu	THOR
VanZan	guma ksantanowa	VANDERBILT MINERALS, LCC

Nazwa handlowa	Charakterystyka chemiczna	Producent
Rhodopol 23	guma ksantanowa	SOLVAY
Van Gel B	glinka bentonitowa	VANDERBILT MINERALS, LCC
AglevFT60	glinka attapulgitowa	GEOHELLAS
ROKAnol GA8	niejonowy środek powierzchniowo czynny (surfaktant) z rodzaju etoksylogowanych alkoholi tłuszczowych	PCC EXOL
Rodys LP	polimer soli sodowej kwasu naftalenosulfonowego z formaldehydem	PCC EXOL
Pluronic PE10500	niejonowy surfaktant - kopolimer blokowy, w którym centralna grupa glikolu polipropylenowego ma po bokach dwie grupy glikolu polietylenowego	BASF

Przykład 1

Do szybkoobrotowego laboratoryjnego disolwera zaopatrzonego w nisko zawieszone mieszadło z końcówką w kształcie dysku wlewo 390,5 mL wody demineralizowanej, uruchomiono mieszadło i wysypiano ciągle mieszając 550 g siarki rodzimej granulowanej o czystości 99% Si granulacji 0,5–8,0 mm, po czym dodano 9,5 g dyspergant, którym był stały lignosulfonian sodu. Całość mieszano około 30 minut przy obrotach wału mieszadła 1050 obrotów na minutę. Otrzymano zawiesinę siarki w wodzie o stężeniu 58% S i o wielkości cząstek rozproszonych poniżej 100 μm , którą poddano mieleniu wstępnemu w młynie kuleczkowym z wałem poziomym wypełnionym kuleczkami wykonanymi z tlenku cyrkonu stabilizowanego itrem o średnicy 2,6–3,3 mm, przy czym masa wsadu kuleczkowego stanowiła około 10% masy całego ładunku młyna, obroty wału mieszającego 1060 obrotów na minutę. Po 30 minutach pracy młyna uzyskano rozmiar cząstek siarki poniżej 35 μm , przy czym połowa cząstek uzyskała rozmiar poniżej 10,5 μm . Zawiesinę siarki skierowano do mielenia właściwego w podobnym młynie lecz wypełnionym kuleczkami o mniejszych średnicach: od 0,7–0,9 mm i przy zasypie stanowiącym około 15% masy wsadu. Po 30 minutach otrzymano 950 g zawiesiny siarki, w której rozmiar cząstek w zawiesinie wynosił: d_{50} 2,5 μm , d_{97} 10 μm .

W drugim disolwerze wyposażonym w mieszadło z końcówką nożową przygotowano zawiesinę środków pomocniczych, które zapobiegają opadaniu drobnych cząstek i rozwarstwianiu zawiesiny. W tym celu do 300 mL wody demineralizowanej dodawano kolejno: 93 g glikolu propylenowego, 9,5 g gumy ksantanowej VANZAN firmy VANDERBILT Minerals, 93 g glinki bentonitowej VAN GEL B tej samej firmy, 9,5 g ROKAnol GA8 produkcji PCC Exol. Obroty wału mieszadła w trakcie dozowania surowców wynosiły 1600–1800 obrotów/minutę, po czym mieszaninę homogenizowano jeszcze 10 minut z szybkością 5000 obrotów/minutę. Otrzymano 500 g mieszaniny komponentów pomocniczych w postaci jednorodnego galaretowatego płynu.

Odważono 50 g i dodano do sporządzonej uprzednio zawiesiny siarki w wodzie. Pozostała ilość płynu posłużyła do przygotowania następnych szarż produktu. Po 15 minutach mieszania zawiesiny siarki z zawiesiną środków pomocniczych otrzymano 1 kg nawozu zawiesinowego o zawartości siarki

55% wag. Dokonano korekty pH do wartości 4,5 przez dodatek 0,3 g jednowodnego kwasu cytrynowego, następnie dodano 1,5 g konserwantu – ACTICIDE SR 2081 firmy THOR.

Gęstość otrzymanego produktu wynosiła 1,35 kg/L; lepkość mierzona jako czas wypływu z kubka Forda $\Phi 4$ – 25 s. Po 6 miesiącach przechowywania lepkość mierzona kubkiem Forda $\Phi 4$ wzrosła do 32 s.

Przykład 2

Sposób postępowania i aparaty jak w przykładzie 1, zawiesinę siarki sporządzono w disolwerze szybkoobrotowym z 422,75 g wody oraz 522,5 g siarki z 4,75 g dysperganta, którym był polimer soli sodowej kwasu naftalenosulfonowego z formaldehydem o nazwie handlowej Rodys LP. Otrzymano 950 g zawiesiny siarki o stężeniu 55% wag S i o średniej wielkości ziarna 2,85 μm . Zawiesinę środków pomocniczych przygotowano jak w przykładzie 1 z 295 g wody, 85 g glikolu propylenowego, 10 g gumy ksantanowej Rhodopol23, 100 g glinki attapulgitowej AglevFT60 i 10 g polimeru metylo-oksiranu o nazwie handlowej PluronicPE10500. Otrzymano 500 g zawiesiny, z której odważono 50 g i dodano do zawiesiny siarki zmikronizowanej postępując jak w przykładzie 1. Dokonano korekty pH do pH 5,0 przy pomocy jednowodnego kwasu cytrynowego i dodano 0,5 g konserwantu z grupy izotiazoli Acticide BW20. Otrzymano 1000 g nawozu zawiesinowego o zawartości siarki 50%. Gęstość otrzymanego produktu wynosiła 1,36 kg/L; lepkość mierzona jako czas wypływu z kubka Forda $\Phi 4$ – 27s. Po 6 miesiącach przechowywania lepkość mierzona kubkiem Forda $\Phi 4$ wzrosła do 35 s.

Przykład 3

Sposób postępowania i aparaty jak w przykładzie 1, zawiesinę siarki sporządzono w disolwerze szybkoobrotowym z 380 g wody oraz 551,0 siarki z 19 g dysperganta, którym był lignosulfonian sodu. W trakcie mielenia dodano 0,09 g środka antypiennego. Otrzymano 950 g zawiesiny siarki o stężeniu 58% wag. S i średniej wielkości ziarna 5,8 μm . Zawiesinę środków pomocniczych przygotowano jak w przykładzie 1 z 305 g wody, 105 g glikolu propylenowego, 5 g gumy ksantanowej Rhodopol23, 85 g glinki bentonitowej i 5 g niejonowego środka powierzchniowo czynnego ROKAnol GA8. Otrzymano 500 g zawiesiny, z której odważono 50 g i dodano do zawiesiny siarki zmikronizowanej postępując jak w przykładzie 1. Dokonano korekty pH do pH 5,0 przy pomocy jednowodnego kwasu cytrynowego i dodano 0,5 g konserwantu z grupy izotiazoli Acticide BW20.

Otrzymano 1000 g nawozu zawiesinowego o zawartości siarki 55%. Gęstość otrzymanego produktu wynosiła 1,38 kg/L; lepkość mierzona jako czas wypływu z kubka Forda $\Phi 4$ – 32s. Po 6 miesiącach przechowywania lepkość mierzona kubkiem Forda $\Phi 4$ wzrosła do 40 s.

Zastrzeżenia patentowe

1. Nawóz zawiesinowy na bazie siarki elementarnej, o zawartości siarki elementarnej powyżej 50% wag., **znamienny tym**, że zawiera zawieszoną w wodzie mikronizowaną siarkę elementarną o średnim rozmiarze ziarnowym cząstek mniejszym niż 10 μm , korzystnie 5 μm , oraz czynnik dyspergujący siarkę w ilości do 2% wag. stałej masy zawiesiny, korzystnie lignosulfonian sodu w ilości 1,0 ÷ 2,0% wag. lub polimer soli sodowej kwasu naftalenosulfonowego z formaldehydem w ilości 0,4 ÷ 0,5% wag., gumę ksantanową w ilości 0,05 ÷ 0,1% wag., glikol propylenowy w ilości 0,9–1,1% wag., polimerowy niejonowy środek powierzchniowo czynny, korzystnie etoksylogowany alkohol tłuszczowy lub polialkohol w ilości 0,05 ÷ 0,1% wag., oraz naturalne glinki bentonitowe lub attapulgitowe każda w ilości 0,9 ÷ 1,0% wag., a także jednowodny kwas cytrynowy w ilości 0,03–0,05% wag. i pochodne izotiazoliny w ilości 0,05 ÷ 0,15% wag.
2. Nawóz wg zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że zawartość siarki w nawozie wynosi powyżej 55% wag.
3. Sposób wytwarzania nawozu zawiesinowego na bazie siarki elementarnej, o zawartości siarki elementarnej powyżej 50% wag., **znamienny tym**, że wykonuje się kolejno następujące operacje:
 - (a) sporządza się wodną zawiesinę zawierającą 55% lub powyżej, korzystnie 58% siarki granulowanej o uziarnieniu 0,5–10 mm dyspergując siarkę w wodzie w szybkoobrotowym dyspergatorze – disolwerze z dodatkiem czynnika dyspergującego takiego jak lignosulfonian sodu w ilości 1,0 ÷ 2,0 % wag. lub polimer soli sodowej kwasu naftalenosulfonowego z formaldehydem w ilości 0,4 ÷ 0,5% wag., po czym

- (b) zdyspergowaną siarkę miele się do uzyskania wielkości ziaren poniżej 100 μm w kuleczkowym młynie zawieszinowym wypełnionym kuleczkami mielącymi o średnicach 2,6–3,3 mm przez czas 30–50 minut, a końcowe mielenie do uziarnienia siarki poniżej 10 μm prowadzi się w poziomym młynie tarczowo-kuleczkowym z kuleczkami mielącymi o średnicy 0,7–0,9 mm,
 - (c) otrzymaną po końcowym mieleniu zawiesinę mikronizowanej siarki stabilizuje się dodając osobno sporządzoną wodną kompozycję stabilizującą o składzie: woda 59–61 cz. wag., glikol propylenowy 17–20 cz. wag., guma ksantanowa 1,0–2,0 cz. wag., niejonowy środek powierzchniowo czynny 1,0–3,0 cz. wag., korzystnie 2,0 cz. wag. etoksyłowanego alkoholu tłuszczowego lub polialkoholu, 17–20 cz. wag. modyfikowanej glinki bentonitowej lub attapulgitowej i miesza się intensywnie w osobnym szybkoobrotowym mieszalniku – disolwerze wyposażonym w mieszadło dyskowe lub nożowe aż do uzyskania homogeniczności składu, przy czym tak sporządzoną kompozycję stabilizującą dodaje się w ilości 5 cz. wag. do 95 cz. wag. zawiesiny mikronizowanej siarki i homogenizuje się powstałą mieszaninę,
 - (d) do otrzymanej kompozycji dodaje się jednowodny kwas cytrynowy w ilości 0,03–0,05% wag. do uzyskania pH 3,5–7,0, korzystnie 4,5–6,0, i stabilizator mikrobiologiczny w ilości $0,05 \div 0,15\%$ wag. zawierający jako substancję czynną pochodne izotiazoliny.
4. Sposób według zastrzeżenia 3, **znamienny tym**, że mikronizację siarki prowadzi się w obecności sulfonowanego środka zwilżającego w ilości 0,5–3,0% i ewentualnie środka antypiennego z grupy olei mineralnych lub silikonowych w ilości do 1% wag.