



УКРАЇНА

(19) UA (11) 96161 (13) C2

(51) МПК (2011.01)

C01B 17/00

C01B 17/40 (2006.01)

C05G 1/00

C05G 5/00

C05D 9/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СІРЧАНЕ ДОБРИВО У ФОРМІ СФЕРИЧНИХ ГРАНУЛ АБО ТАБЛЕТОК ТА СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ СІРЧАНОГО ГРАНУЛЬОВАНОГО ДОБРИВА

1

(21) a200902799

(22) 20.08.2007

(24) 10.10.2011

(86) PCT/PL2007/000059, 20.08.2007

(31) P 380490

(32) 25.08.2006

(33) PL

(46) 10.10.2011, Бюл.№ 19, 2011 р.

(72) ПЕЛЧАРСЬКІ ЗИГМУНТ, PL, ТАРБЯЖ ХЕН-РИК, PL, КРАВЧИК БОГУСЛАВ, PL

(73) ЗАКЛАДИ ХЕМІЧНЕ "СЯРКОПОЛЬ" ТАРНО-БЖЕГ СП З О.О., PL

(56) GB 2292140, A, 14.02.1996

US 4353852, A, 12.10.1982

Denis Lauchard and Marie-Astrid Kordek "Granulation KT'S progress using fluidized drum granulation (FDG) technology IFA TECHNICAL CONFERENCE.- 04.10.2000.- PAG. 3-5

(57) 1. Сірчане добриво у формі сферичних гранул або таблеток, що містить затверділу суміш рідкої сірки і бентоніту, а також, переважно, додаткові компоненти і мікроелементи в суміші, яке **відрізняється** тим, що додатково містить лігносульфонат, при наступному співвідношенні компонентів, мас. %: 60-95 % рідкої сірки, 4-20 % бентоніту і 1-8 % лігносульфонату.

2. Добриво за п. 1, яке **відрізняється** тим, що як лігносульфонат містить кальцієвий лігносульфонат.

3. Добриво за п. 1, яке **відрізняється** тим, що як лігносульфонат містить натрієвий лігносульфонат.

4. Добриво за п. 1, яке **відрізняється** тим, що як бентоніт містить натрієвий бентоніт.

5. Добриво за п. 1, яке **відрізняється** тим, що як бентоніт містить кальцієвий бентоніт.

6. Добриво за п. 1, яке **відрізняється** тим, що бентоніт і лігносульфонат мають вигляд порошку з розміром зерен до 120 мкм.

7. Спосіб одержання сірчаного гранульованого добрива за п. 1, в якому рідку сірку змішують з бентонітом та водним розчином лігносульфонату, а також, переважно, з додатковими компонентами

2

і мікроелементами у вигляді мікрочастинок оксидів магнію, марганцю і міді, одержану суміш гранулюють в обертовому барабанному грануляторі із соплами і лопатями шляхом розприскування рідкої суміші крізь сопла на гранули, які циклічно переміщують лопатями в грануляторі, і застигання на повітрі цієї суміші у вигляді шару на гранулах, з наступним поверненням вказаних гранул у гранулятор, який **відрізняється** тим, що рідку суміш розприскують при температурі 120-150 °С у вигляді мікрокрапель на завісу із гранул, які подають у гранулятор, причому ці мікрокраплі осаджують шарами на поверхні гранул при температурі 90-115 °С у потоці повітря, що проходить крізь завісу, а також додатково розпорошують холодоагент для охолодження повітря, а гранули і відпрацьований холодоагент із повітрям і пилом вилучають із процесу окремими потоками, при цьому температура гранул на виході становить 40-90 °С, а гранули, що повертають в гранулятор, охолоджують до температури менше 30 °С.

8. Спосіб за п. 7, який **відрізняється** тим, що рідку суміш розприскують у вигляді мікрокрапель під тиском 0,5-2 Мпа.

9. Спосіб за п. 7, який **відрізняється** тим, що до рідкої суміші додають кальцієвий або натрієвий лігносульфонат і суміш із лігносульфонатом розприскують на завісу гранул, що опускають, при температурі нижче 130 °С.

10. Спосіб за п. 7, який **відрізняється** тим, що повітря додатково охолоджують холодоагентом у вигляді водного туману.

11. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що повітря охолоджують до повного випару водного туману.

12. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що водний туман розпорошують в потік повітря.

13. Спосіб за п. 7, який **відрізняється** тим, що повітря охолоджують додатковим газовим холодоагентом, зокрема азотом або діоксидом вуглецю.

14. Спосіб за п. 13, який **відрізняється** тим, що газовий холодоагент подають в потік повітря.

(13) C2

(11) 96161

(19) UA

Предметом винаходу є сірчане добриво у формі сферичних гранул або таблеток, а також спосіб одержання гранульованого сірчаного добрива.

Відомо сірчано-бентонітове добриво у формі сферичних гранул і таблеток, які містять елементарну сірку або бентоніт.

Відоме добриво вноситься в ґрунт, де піддається подрібнюванню. Бентоніт, що втримується в добриві, при контакті з вологою ґрунту розбухає, подрібнює гранули на молекулярному рівні і за рахунок цього забезпечується гарний контакт дрібною сіркою з компонентами ґрунту. У ґрунті молекули сірки піддаються мікробіологічному окислюванню і перетворюються в сірчисту живильну речовину, що добре засвоюється рослинами.

Найбільш широко використовується сірчано-бентонітове добриво у вигляді напівкруглих таблеток, що одержують в процесі одержання краплі із суміші рідкої сірки в краплинному апараті, що називають Ротоформер. Ці апарати представлені, крім іншого, у каталогах "Sandvik Proces Systems". Утворені в Ротоформері краплі надходять на охолоджену нескінченну стрічку і застигають у таблетки.

З опису винаходу до американського патенту US 4,394,150 відомі сферичні гранули сірчано-бентонітового добрива, які містять 88-89 % сірки і 11-12 % бентоніту. Відповідно до цього відомого американського патенту гранули формуються шляхом змішування дрібненого бентоніту з рідкою сіркою, після чого рідка суміш випливає з отворів, виконаних у днищі збірника суміші, при цьому в гранулах перебувають рідкі краплі солей добрива. Усередині готової гранули вологість матеріалу становить до 0,1 %, а поблизу зовнішньої поверхні гранул, після їхнього сушіння, вологість матеріалу становить до 1,5 %.

З опису винаходу до заявки на видачу польського патенту P.319706 відомі сірчано-бентонітове добриво у вигляді сферичних гранул, що містять 85-93 мас. % елементарної сірки і 7-15 мас. % дрібненого сухого бентоніту.

Спосіб одержання сферичних гранул сірчано-бентонітового добрива, відповідно до згаданого вище винаходу, полягає в тому, що формується суспензія бентоніту в рідкій сірці, після чого суспензія проходить через сита між грануляційними колонами, а краплі сірчано-бентонітової суспензії, що залишилися на ситі, під дією холодного повітря, що підводять із нижньої частини грануляційної колони, застигають у сформовані гранули.

Це добриво має мікропори, що полегшує контакт бентоніту з вологою в повному обсязі гранули.

З опису винаходу до англійського патенту GB 2292140 також відомо сірчано-бентонітове добриво у формі сферичних гранул, що містить мікрочастинки елементарної сірки розміром від 5 до 130 мкм.

Спосіб готування відомого добрива полягає в тому, що мікрочастинки сірки змішують із бентонітним порошком і водяним розчином лігносульфонату, після чого суміш піддають грануляції в таріл-

частому грануляторі або компактують гранули, а потім їх піддають сушці. Отримане в такий спосіб добриво, включаючи мікрочастинки сірки, легко розподіляється в ґрунті.

Гранули, одержувані з мікрочастинок сірки в сирому ґрунті диспергуються практично на набагато більше дрібні частки, ніж гранули добрива, отримані шляхом змішування рідкої сірки і бентоніту.

На базі відомих добрив, що включають мікрочастинки сірки, а також отриманих шляхом змішування рідкої сірки і бентоніту, одержують добрива, які, крім сірки і бентоніту, містять інші складові частини добрив і мікроелементи.

Зі статті М. Беесона, опублікованої у видавництві "SULPHUR" (вересень-жовтень 1995 г.) "Another approach to Siedlung formig. Degradable sulphur", відомо сірчано-бентонітове добриво у формі сферичних гранул, що містить 10 % бентоніту і 90 % сірки. Це гранульоване добриво одержують із суміші рідкої сірки і бентоніту в обертальному барабанному грануляторі із псевдозрідженим шаром відповідно до процесу FDG (Kaltenbach-Thuring S.A., France, процес грануляції у обертальному барабанному грануляторі із псевдозрідженим шаром).

У статті авторів Деніса Лаїхарда і Маріє-Астрід Кордек (Kaltenbach-Thuring S.A.) pt. "Granulation KT' Progress using fluidized drum granulation (FDG) Technology" описаний процес одержання гранул сірчано-бентонітових добрив у грануляторі (FDG), що оснащений псевдозрідженим шаром, зрошувачем, лопатями і спускним жолобом.

Відома система грануляції включає гранулятор із псевдозрідженим шаром, під котрий знизу подається повітря, що попередньо нагрівається паром зі змішувача сірки і бентоніту, насос змішувача сірки з бентонітом, систему відсмоктування повітря з вентилятору, а також фільтр для очищення повітря.

Відомий спосіб грануляції добрива в грануляторі FDG з лопатками і спускним жолобом полягає в тому, що в псевдозріджений шар через розподільну решітку подається холодне повітря і у шар надходить гранульований під решіткою продукт, а на сітці розподіляється суміш рідкої сірки і бентоніту, при цьому суміш залишається на гранулах під холодним повітрям. Отриманий гранулят просівають поза гранулятором, при цьому гранули недостатнього розміру повертаються в гранулятор. Гаряче повітря, відібране з гранулятора, повертається, охолоджується назовні гранулятора і знов повертається у гранулятор. Отримані описаним вище методом гранули добрив мають достатню механічну міцність і відносно низьку вологість (близько 0,15 %).

Однак, у ході безперервної грануляції сірчано-бентонітової суміші має місце небезпека загоряння і вибуху сірчаного пилу в грануляторі.

Метою даного винаходу є отримання сполуки сірчаного добрива у формі сферичних гранул або таблеток, що включає консистентну суміш рідкої сірки і бентоніту, що диспергується при контакті з вологістю ґрунту в дрібні часточки сірки, розміри яких значно менше ніж у відомих добривах.

Крім того, метою винаходу є розробка безпечного для навколишнього середовища і дешевого способу одержання сірчаного добрива у формі сферичних гранул з низьким ступенем вологості.

Сірчане добриво у вигляді сферичних гранул або таблеток, що являє собою консистентну суміш рідкої сірки і бентоніту, що також утримує додаткові корисні речовини і мікроелементи, відповідно до пропонованого винаходу характеризується тим, що воно містить 60-95 % сірки, 4-20 % бентоніту, а також 1-8 % лігносульфонату.

Відповідно до пропонованого винаходу добриво містить кальцієвий або натрієвий лігносульфонат, а також натрієвий або кальцієвий бентоніт.

Бентоніт і лігносульфонат мають, переважно, форму порошку, зважених у консистентній суспензії з розмірами зерен до 120 мкм.

Спосіб одержання сірчаного гранульованого добрива, при якому рідку сірку змішують з бентонітом, переважно з додаванням додаткових компонентів мікроелементів добрив, отриману суміш гранулюють в обертовому барабанному грануляторі, що оснащений соплами і лопатками, при цьому рідка суміш розсіюється крізь сопла на утворені гранули, які циклічно переміщуються лопатками, та застигає шарами на повітрі на гранулах, а утворений шар гранул знову повертається в гранулятор, відповідно до винаходу характеризується тим, що рідку суміш розприскують при температурі 120-150 °C у вигляді мікрокрапель на завісу з падаючих гранул, і мікрокраплі осаджують шарами на поверхні гранул при температурі 90-115 °C у потоці повітря, що проходить крізь завісу, при цьому додатково розпорошують холодоагент, що додатково охолоджує повітря.

Гранули і відпрацьований холодоагент разом з повітрям і пилом віддаляють із процесу окремими потоками, при цьому гранули на виході з технологічного процесу мають температуру 40-90 °C, а гранули, що повертаються в процес, знижуються до температури нижче 30 °C.

Рідка суміш розприскується в мікрокраплі переважно під тиском 0,5-2 МПа, при цьому до рідкої суміші додають натрієвий або кальцієвий лігносульфонат, а потім суміш із лігносульфонатом розприскують на завісу падаючих гранул при температурі нижче 130 °C.

В одному з варіантів способу відповідно до винаходу повітря охолоджують додатковим холодоагентом у вигляді водяного туману. Водний туман, зокрема, розпорошують в потік охолоджуючого повітря.

Відповідно до іншого варіанту виконання пропонованого винаходу охолодження повітря проводять із застосуванням додаткового газового холодоагенту, зокрема азотом або діоксидом вуглецю, при цьому газовий холодоагент подають в потік повітря.

Через наявність у складі добрива консистентної рідкої сірки, бентонітів і лігносульфонатів він у вологому ґрунті диспергується в більш дрібні часточки сірки, ніж у відомих добривах, при цьому диспергатором консистентної рідкої сірки є тільки бентоніт.

Лігносульфонати підвищують ефективність дії бентонітів в дисперсії сірки, що втримується в добриві. В окремих варіантах, відповідно до винаходу, добрива, які включають бентоніти і одночасно натрієвий або кальцієвий лігносульфонати, частки добрива можуть диспергуватися в часточки сірки різних розмірів з різною швидкістю залежно від призначення добрива.

У пропонованому, відповідно до винаходу, способі, завдяки використанню додаткового охолодження повітря в процесі формування гранул і охолодженню у вигляді водного туману значно обмежується утворення сірчаного пилу і, тим самим, зводиться до мінімуму небезпека виникнення пожежі і вибуху пилу в ході процесу грануляції.

Повний випар мікрокрапель води при охолодженні повітря забезпечує одержання продукту з низькою вологістю. Добриво залишається сухим навіть у тому випадку, якщо відповідно до винаходу повітря охолоджується газом. Присутній бентоніт в добриві, отриманому пропонованим способом, схильний до розбухання при контакті з вологою ґрунту, що приводить до роздробленню добрива на дрібні часточки сірки.

Крім того, пропонований, відповідно до винаходу, спосіб одержання сферичних гранул сірчаного добрива є більш дешевим щодо відомого способу грануляції сірчано-бентонітових добрив в грануляторі з псевдозрідженим шаром.

Сірчане добриво у формі сферичних гранул і таблеток, а також спосіб одержання сірчаного гранульованого добрива описані більш детально нижче на прикладів виконання винаходу.

#### Приклад 1

Підготовлено сірчане добриво у формі сферичних гранул у поперечнику 2-4 мм; pH=8,7; w=0,1 % (вологість), що містить консистентну суміш рідкої сірки, бентоніту і лігносульфонату, що має наступний масовий склад:

88,0 % сірки,  
5,0 % натрієвого бентоніту,  
5,0 % кальцієвого бентоніту,  
2,0 % кальцієвого лігносульфонату.

Гранули характеризуються високою механічною міцністю. При механічному просіюванні добрива мало місце незначне утворення пилу. Добриво у вигляді сферичних гранул краще змішується з іншим гранульованим добривом, ніж добриво у вигляді таблеток.

Отримані гранули протягом 8 днів витримували у воді, після чого було встановлено, що 60 % сірки в добриві мало вигляд мікрочастинок розміром менш 150 мкм, а 95 % - менш 250 мкм.

Елементарна сірка такого розміру в ґрунті легко піддається мікробіологічному окислюванню з утворенням сірчастих сполук, які засвоюються рослинами.

Такого роду добриво призначене, у першу чергу, для живлення рослин, що добре сприймають

сірку, і, крім того, для регулювання величини рН ґрунту.

Натрієвий і кальцієвий бентоніт у кількості 50 кг, а також кальцієвий лігносульфонат у кількості 20 кг у формі сухого порошку з розміром зерен менш 75 мкм рівномірно дозується в 880 кг рідкої сірки і компоненти піддаються рівномірному перемішуванню при температурі 125-130 °С.

Потім у нахилений обертовий барабанний гранулятор, оснащений лопатками, соплами і спускним жолобом засипають кристалізуючі зародки гранул, які на початковій стадії процесу мають вигляд сірчаного пилу для формування грануляційного шару.

В обертовому грануляторі через сопла розприскується рідка суміш сірки, бентоніту і лігносульфонату, при цьому температура суміші на виході із сопел становить 125-130 °С. Розбризкування рідкої суміші через сопла провадиться під тиском 0,8 МПа на завису, що складається із грануляційного шару. Періодично шар перемішується лопатками в грануляторі. Суміш накопичується на грануляційному шарі при температурі 105-110 °С у потоці повітря, що проходить уздовж гранулятора крізь завису падаючого шару.

У грануляторі додатково в потік повітря через сопла розпорошується додатковий холодоагент, при цьому в даному прикладі реалізації винаходу як холодоагент використовується розпилена у водяний туман вода, що випаровує надлишок вологи і охолоджує повітря.

На виході із гранулятора гранули мають температуру 50-60 °С, а шар, що повертається в гранулятор, охолоджується поза гранулятором до температури 30 °С. Гранули, повітря з парами і сірчано-бентонітовим пилом виводяться із гранулятора окремими потоками - через вивантажувальний отвір гранульованого добрива і через отвір виходу повітря.

Гранулят меншого розміру, тобто розміром менш 2 мм, повертається в якості шару в гранулятор, а гранули розміром понад 4 мм направляються в мішалку, де вони розплавляються зі змішується з іншими компонентами добрива.

#### Приклад 2

Підготовлено сірчане добриво з додаванням гранул у формі таблеток розмірами 2-4 мм; рН=8,4; w=0,15 % (вологість), що містить консистентну суміш рідкої сірки, бентоніту, лігносульфонату, оксиду магнію, марганцю і міді наступного масового складу:

- 80,0 % сірки,
- 5,0 % оксиду магнію,
- 1,5 % оксиду марганцю,
- 1,5 % оксиду міді,
- 10,0 % натрієвого бентоніту,
- 2,0 % кальцієвого бентоніту.

Таблетки добрива отримані шляхом затвердіння крапель суміші рідкої сірки з порошками бентоніту і з додаванням, відповідно до винаходу, інших добавок добрива розміром менш 75 мкм, у таблетки на холодній стрічці.

Таблетки мали високу механічну міцність і придатні для механічного нанесення добрива на

ґрунт. При цьому ступінь розкришення країв таблеток невелика.

Таблетки добрива розміром від 2 до 4 мм витримували протягом 8 днів у воді і після цього встановлено, що 70 % часточок у добриві, що розклалося, у тому числі елементарної сірки, мало розміри менш 100 мкм, а 95 % - менш 200 мкм.

Відповідно до пропонованого винаходу елементарна сірка легко піддається в ґрунті мікробіологічному окислюванню з утворенням речовин, які засвоюються рослинами. Крім того, добриво містить живлющі для рослин мікроелементи у вигляді мікрочастинок оксидів магнію, марганцю і міді.

#### Приклад 3

Сухий натрієвий бентоніт у кількості 130 кг із розміром часток до 100 мкм рівномірно дозують в 870 кг рідкої сірки і суміш рівномірно перемішують при температурі 140 °С у мішалці з паровим підігрівом.

Потім у похилий обертовий барабанний гранулятор, оснащений лопатками, соплами і спускним жолобом засипаються кристалізуючі зародки гранул, які на початковій стадії процесу мають вигляд сірчано-бентонітового пилу.

В обертовому грануляторі через сопла рідка сірчано-бентонітова суміш розпорошується під тиском 0,5 МПа, при цьому температура суміші на виході із сопел становить 135 °С. Розбризкування рідкої суміші через сопла провадиться під тиском 0,8 МПа на завису, що складається із грануляційного шару. Періодично шар перемішується лопатками в грануляторі. Суміш накопичується на грануляційному шарі при температурі 105 °С.

Одночасно в гранулятор подається струмінь повітря, при цьому потік повітря направляється уздовж гранулятора і перпендикулярно напрямку шару, що опускається.

У гранулятор, у потік повітря, що проходить через гранулятор, крізь сопла подають азот і гаряче повітря, і гранули, що утворюються, охолоджуються як повітрям, так і розширеним азотом, при цьому на виході із гранулятора гранули мають температуру 60-65 °С.

Гранули, а також газові охолоджувальні середовища разом з потоком сірчано-бентонітового добрива виходять із гранулятора окремими потоками, - відповідно через вихідний отвір грануляту і через вихідний отвір повітря.

Гранули меншого розміру, тобто розміром менш 2 мм, повертається в якості шара в гранулятор, а гранули розміром понад 4 мм направляються в мішалку, де вони розплавляються і змішуються з іншими компонентами добрива.

При реалізації описаного пропонованого, відповідно до винаходу, способу гранулювання добрив отримане сірчано-бентонітове добриво у вигляді сферичних гранул розміром від 2 до 4 мм, які містять 87 % сірки і 13 % бентоніту при вологості 0,1 %.

Отримані гранули протягом 8 днів витримували у воді, після чого було встановлено, що 52 % елементарної сірки в добриві мало вигляд мікрочастинок розміром менш 150 мкм, а 85 % - менш 250 мкм.

#### Приклад 4

Підготовлено сірчане добриво у вигляді гранул розміром 2-4 мм; рН=8,2; w=0,1 %, з добавками, що включають консистентну суміш рідкої сірки, бентоніту, лігносульфонату і гіпсу наступного масового складу:

- 75,0 % елементарної сірки,
- 15,0 % гіпсу,
- 8,0 % натрієвого бентоніту,
- 2,0 % кальцієвого лігносульфонату.

Гранули добрива протягом 8 днів витримували у воді, після чого було встановлено, що 50 % часток в добриві мало вигляд мікрочастинок розміром менш 150 мкм, а 80 % - менш 250 мкм.

Елементарна сірка такого розміру в ґрунті легко піддається мікробіологічному окислюванню з утворенням сірчастих сполук, які засвоюються рослинами. Уже на самому початку добриво включає сірку, що видобувається з гіпсу, у вигляді сірчастих сполук. Такого роду добриво призначене для живлення рослин, що сприймають сірку.

Натрієвий бентоніт у кількості 80 кг, кальцієвий лігносульфонат у кількості 20 кг, а також гіпс у кількості 150 кг у формі сухого порошку з розміром зерен менш 80 мкм рівномірно додають до 750 кг розтопленої рідкої сірки і всі інгредієнти рівномірно перемішують при температурі близько 120 °С у мішалці з паровим підігрівом.

Потім суміш піддають грануляції відповідно до способу, описаному в прикладі 1 реалізації пропонуваного способу.

Приклад 5

Підготовлено сірчане добриво з добавками у формі сферичних гранул розміром 2-4 мм; рН=8,2; w=0,1 %, що включає консистентну суміш рідкої сірки, бентоніту, лігносульфонату, фосфориту і оксиду магнію наступного масового складу:

- 70,0 % елементарної сірки,
- 15,0 % м'якого фосфориту,
- 5,0 % оксиду магнію,
- 8,0 % натрієвого бентоніту,
- 2,0 % кальцієвого лігносульфонату.

Гранули добрива розміром від 2 до 4 мм протягом 8 днів витримували у воді, після чого було встановлено, що 55 % часток в добриві мало вигляд мікрочастинок розміром менш 150 мкм, а 85 % - менш 250 мкм.

Елементарна сірка такого розміру в ґрунті легко піддається мікробіологічному окиснюванню з утворенням сірчастих сполук, які засвоюються рослинами протягом одного сезону. Одночасно в ґрунті виробляється підкиснення фосфоритів. Такого роду добриво призначене для живлення рослин сіркою, фосфором і магнієм.

Натрієвий бентоніт у кількості 80 кг, кальцієвий лігносульфонат у кількості 20 кг, м'який фосфорит у кількості 150 кг у формі сухого порошку з розміром зерен менш 75 мкм рівномірно додають до 750 кг розтопленої рідкої сірки і всі інгредієнти рівномірно перемішують при температурі близько 130 °С у мішалці з паровим підігрівом.

Потім суміш піддають грануляції відповідно до способу, описаному в прикладі 1 реалізації пропонуваного способу.