



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **131038** (13) **C2**
(51) МПК (2026.01)
C05G 3/00
C05G 1/00
C05G 5/30 (2020.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2019 12079	(72) Винахідник(и):	МакЛафлін Майкл (US), Дегріз Жозефін (US), Бейрд Рослін (US), да Сільва Родріго Кокі (US)
(22) Дата подання заявки:	23.05.2018	(73) Володілець (володільці):	ДЗЕ МОЗАІК КОМПАНІ, 101 East Kennedy Blvd., Suite 2500, Tampa, Florida 33602, United States of America (US)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності:	23.07.2026	(74) Представник:	Бочаров Максим Анатолійович, реєстр. №367
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	62/510,080	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	UA 82481 C2, 25.04.2008 UA 96161 C2, 10.10.2011 US 6749659 B1, 15.06.2004 US 2016/0229761 A1, 11.08.2016 US 2016/0102028 A1, 14.04.2016 US 6544313 B2, 08.04.2003 US 9409827 B2, 09.08.2016 US 2016/0083308 A1, 24.03.2016 US 3177062 A, 06.04.1965 US 2014/0216120 A1, 07.08.2014 US 4032319 A, 28.06.1977 US 2004/0050127 A1, 18.03.2004
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	23.05.2017		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	US		
(41) Публікація відомостей про заявку:	10.03.2020, Бюл.№ 5		
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію:	22.07.2026, Бюл.№ 29		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/US2018/034125, 23.05.2018		

(54) НАБУХАЮЧА ГРАНУЛА ДОБРИВА, ЯКА МІСТИТЬ ЕЛЕМЕНТАРНУ СІРКУ ЗІ ЗБІЛЬШЕНИМИ СТУПЕНЯМИ ОКИСНЕННЯ, ТА СПОСІБ ФОРМУВАННЯ НАБУХАЮЧОЇ ГРАНУЛИ

(57) Реферат:

Винахід стосується композиції добрива. Набухаюча гранула, яка містить сірку, що включає: спільно гранульовані гранули добрива, кожна з гранул містить основну фосфатну композицію, що включає моноамонійфосфат (MAP), діамонійфосфат (DAP), потрійний суперфосфат або їхні комбінації; джерело елементарної сірки у кількості від приблизно 0,1 до приблизно 20 мас. %; і гідрогель, сконфігурований для набухання гранул при введенні в ґрунтове середовище для диспергування джерела елементарної сірки в ґрунтового середовищі; де гідрогель і джерело елементарної сірки вбудовані в основну фосфатну композицію. Також винахід розкриває спосіб формування набухаючої гранули.

UA 131038 C2

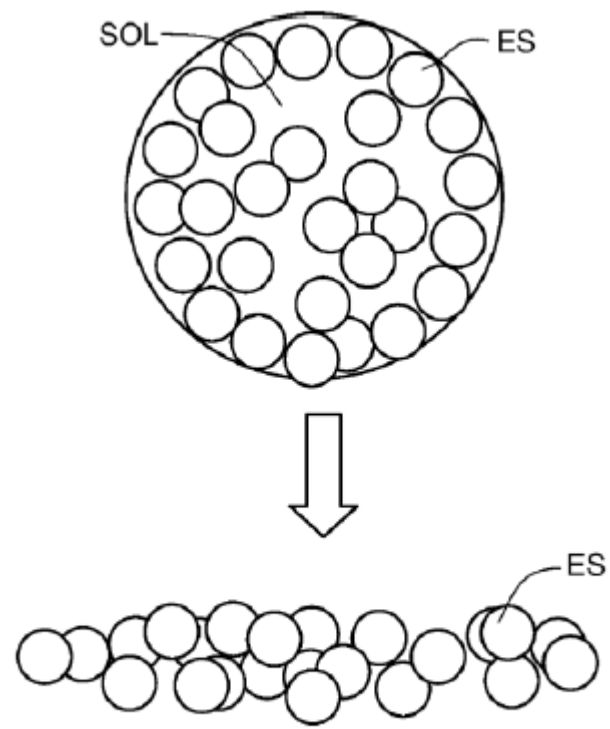


Fig. 1

СПОРИДНЕНІ ЗАЯВКИ

За даною заявкою запитується пріоритет за попередньою заявкою U.S. № 62/510080, поданою 23 травня 2017 р., яка у всій своїй повноті включена у даний винахід як посилання.

ГАЛУЗЬ ТЕХНІКИ, ДО ЯКОЇ НАЛЕЖИТЬ ВІНАХІД

5 Даний винахід загалом стосується композицій добрива. Точніше, даний винахід стосується включення елементарної сірки і набухаючого матеріалу, такого як гідрогель, для покращення диспергування елементарної сірки з метою посилення окиснення в ґрунті.

РІВЕНЬ ТЕХНІКИ

10 Незамінні для рослини поживні речовини включають первинні поживні речовини, вторинні поживні речовини або макро-поживні речовини і поживні речовини, що містяться в слідових кількостях, або поживні мікроелементи. Первинні поживні речовини включають вуглець, водень, кисень, азот, фосфор і калій. Вуглець і кисень поглинаються з повітря, а інші поживні речовини, включаючи воду (джерело водню), азот, фосфор і калій, надходять з ґрунту. Добрива, що містять джерела азоту, фосфору і/або калію, використовують для поповнення ґрунтів, в яких відсутні ці поживні речовини.

Відповідно до звичайних стандартів добрив хімічний склад або результати аналізу добрив виражають у відсотках (за масою) вмісту незамінних первинних поживних речовин азоту, фосфору і калію. Точніше, при представленні формули добрива перше значення означає вміст азоту у відсотках, виражений в перерахунку на елемент, як "загальний азот" (N), друге значення означає вміст фосфору у відсотках, виражений в перерахунку на оксид, як "доступна фосфорна кислота" (P_2O_5), і третє значення означає вміст калію у відсотках, виражений в перерахунку на оксид, як "доступний оксид калію" (K_2O) або виражають у вигляді ($N-P_2O_5-K_2O$).

20 Навіть якщо вмісти фосфору і калію виражені в перерахунку на їхні оксиди, насправді P_2O_5 або K_2O не містяться добривах. Фосфор найчастіше існує у вигляді монофосфату кальцію, але також існує у вигляді інших фосфатів - кальцію або амонію. Калій зазвичай знаходиться в формі хлориду або сульфату калію. Перерахунок вмісту оксидних форм P і K у вмісті елементів (N-P-K) можна провести за наступними формулами:

$$\%P = \%P_2O_5 \times 0,437 \quad \%K = \%K_2O \times 0,826$$

$$\%P_2O_5 = \%P \times 2,29 \quad \%K_2O = \%K \times 1,21$$

30 На додаток до первинних поживних речовин, який роблять доступними для рослин шляхом додавання в ґрунт, добрива, поживні мікроелементи і вторинні поживні речовини також незамінні для росту рослин. Вторинні поживні речовини включають сірку (S), кальцій (Ca) і магній (Mg). Поживні мікроелементи необхідні в набагато менших кількостях, ніж первинні або вторинні поживні речовини, і включають бор (B), цинк (Zn), марганець (Mn), нікель (Ni), молібден (Mo), мідь (Cu), залізо (Fe) і хлор (Cl).

Вторинна поживна речовина сірка є незамінним для росту рослини елементом і у разі його дефіциту у рослин спостерігається пожовтіння листя і уповільнений ріст, що призводить до втрат урожаю культури. Найбільш економічно ефективним шляхом введення сірки в ґрунт є використання елементарної сірки, оскільки вона на 100 % складається з S і тому її транспортування і використання є дешевим. Якщо сірку вводять в ґрунт в її елементарній формі (S^0), то, щоб вона могла споживатися рослиною, вона спочатку має окиснитися в сульфат ґрунтовими мікроорганізмами. Дослідження показали, що при диспергуванні частинок елементарної сірки в ґрунті дрібні частинки окиснюються швидше, що зумовлено їхньою великою площею поверхні.

45 Для отримання сірки у формі, придатній для нанесення на ґрунт, невеликі частинки сірки не можна змішати в масі з гранульованими добривами, такими як фосфати, нітрат, сечовини і/або карбонат калію з утворенням механічної суміші, якщо вони не включені в пастилку або гранулу такого ж розміру, як інша суміш. Це зумовлено тим, що сама дрібна елементарна сірка при знаходженні в повітрі приводить до вибухо-/пожежонебезпечності, особливо в обмежених просторах, таких як розкидальне обладнання, шнекові транспортери, ковшові елеватори або де є будь-які можливі джерела запалення. Іншим ускладненням при використанні сумішей, що містять частинки елементарної сірки, є те, що при використанні і транспортуванні, коли частинки осідають, може відбуватися розділення за розмірами, що призводить до концентрування дрібних частинок (тобто сірки) поблизу дна сухої суміші. Внаслідок цього сірка розподіляється за сумішшю нерівномірно, що призводить до неправильного дозування сірки при нанесенні суміші на ґрунт. Наприклад, на деякі оброблені ділянки може потрапити забагато сірки, а на інші може потрапити дуже мало сірки.

60 Сірку також включали в композиції добрива як покриття, але для іншої мети. Зокрема, сірку використовували для отримання композицій добрива повільного вивільнення у вигляді відносно товстого зовнішнього покриття або оболонки, міцно закріпленої на поверхні частинок добрива. У

таких композиціях завданням є забезпечення повільного вивільнення добрива, яке лежить в основі, в ґрунті і необов'язково доставка сірки в ґрунт для подальшого окиснення і використання рослиною.

Один спосіб більш рівномірної доставки елементарної сірки в ґрунт, ніж змішування в об'ємі або нанесення покриття, полягає у включенні пластинок сірки в частину гранули, яка містить добриво, як описано в U.S. Patent No. 6544313, під назвою "Sulfur-containing fertilizer composition і method for preparing same", у всій своїй повноті включеному в даний винахід як посилання. Пластинки мають велику площу поверхні і тому збільшують вплив на сірку для окиснення. Показано, що при використанні цих гранул ступінь окиснення елементарної сірки залежить від площі поверхні, що взаємодіє з ґрунтом після розпаду гранул, коли розчинні сполуки дифундують з них. У результаті відносний ступінь окиснення збільшується зі зменшенням розміру гранул і зі зменшенням вмісту елементарної сірки в гранулі добрива.

Проте, ступінь окиснення елементарної сірки в цих гранулах все ж менша, ніж для елементарної сірки, диспергованої в ґрунті. Як показано на фіг. 1, розчинні компоненти SOL, такі як моно- або дифосфат амонію (MAP або DAP), потрібний суперфосфат або сечовина дифундують з гранули і нерозчинні матеріали, включаючи елементарну сірку (ES) залишаються в порожнині стисненої гранули. Це може призвести до захоплення у іншому разі застосованих частинок елементарної сірки, які залишаються недоступними для окиснення і тому не можуть використовуватися рослиною. Необхідно збільшити площу поверхні елементарної сірки в гранулах добрива для доведення до максимуму кількості сірки, доступної для окиснення в залишках гранул.

СУТЬ ВИНАХОДУ

Варіанти здійснення даного винаходу належать до гранул добрива, що містять елементарну сірку, які розширюються або набухають при зіткненні з ґрунтовою вологою, для легшого диспергування елементарної сірки в матриці ґрунту, що збільшує доступну для окиснення площу поверхні елементарної сірки і зрештою споживання сірки рослиною.

У першому варіанті здійснення елементарну сірку змішують з однією або великою кількістю матеріалів гідрогелю і наносять у вигляді покриття на зовнішню поверхню гранули основного добрива. Для такого нанесення гідрогелі є полімерними сітками, здатними поглинати або вбирати великі кількості води. Крім того, гідрогель є біологічно руйнованим, нетоксичним для рослин, ґрунтів, мікроорганізмів і людей. Відповідні гідрогелі можуть включати, наприклад, камеді, полісахариди і/або полімери. Якщо гранулу з покриттям гідрогель/елементарна сірка вводять в ґрунт, гідрогель набухає, що призводить до диспергування частинок або пластинок елементарної сірки з гранули основи і в ґрунт, роблячи її більш доступною для окиснення.

У альтернативному варіанті здійснення частинки елементарної сірки змішують з матеріалом гідрогелю і додають до композиції основного добрива або гомогенізують з композицією основного добрива. Потім гомогенізовану композицію добрива гранулюють, так що гідрогель з частинками елементарної сірки гранулюється спільно з композицією основного добрива і розподіляється в композиції основного добрива. Спільне гранулювання також можна провести шляхом рівномірного введення ES і гідрогелю в контур гранулювання, зерніння або ущільнення основного добрива.

У варіантах здійснення композиція основного добрива може містити будь-які з множини придатних NPK добрив, включаючи, наприклад, добриво на основі азоту (наприклад, сечовина), добриво на основі калію (наприклад, карбонат або хлорид калію (MOP)) або добриво на основі фосфату (наприклад, моно- або дифосфат амонію (MAP або DAP), потрібний суперфосфат (TSP)) або їхні комбінації. Композиція основного добрива необов'язково може містити або бути спільно гранульованою з однією або більшою кількістю джерел поживних мікроелементів і/або вторинних поживних речовин, таких як поживні мікроелементи, включаючи бор (B), цинк (Zn), марганець (Mn), молібден (Mo), нікель (Ni), мідь (Cu), залізо (Fe) і/або хлор (Cl), і/або вторинні поживні речовини, включаючи додаткове джерело сірки (S) в її елементарній формі, сірку в її окисненій сульфатній формі (SO₄), магній (Mg) і/або кальцій (Ca) або будь-яку з різних їхніх комбінацій в різних концентраціях.

Описана вище суть винаходу не призначена для опису кожного проілюстрованого варіанта здійснення або кожного втілення даного винаходу. У наведеному нижче детальному описі наведені конкретні приклади цих варіантів здійснення.

КОРОТКИЙ ОПИС КРЕСЛЕНЬ

На фіг. 1 представлена гранула добрива, яка містить сірку, попереднього рівня техніки.

На фіг. 2 представлена розширювана гранула добрива, яка містить сірку, одного варіанта здійснення, в якому гідрогель і ES нанесені на гранулу.

На фіг. 3 представлена розширювана гранула добрива, яка містить сірку, іншого варіанта

здійснення, в якому гідрогель і ES гранульовані спільно з гранулою.

На фіг. 4A-4E представлено розчинення у воді однієї гранули різного складу різних варіантів здійснення.

На фіг. 5 представлено диспергування у вологому ґрунті розширюваної гранули добрива, яка містить сірку, різного складу різних варіантів здійснення.

На фіг. 6 представлено окиснення в колонці елементарної сірки в добриві, що відповідає варіантам здійснення.

Хоча в даний винахід можна внести різні зміни і використати альтернативні форми, зі специфіки для прикладу представлена на кресленнях і нижче описана детально. Проте, слід розуміти, що даний винахід не обмежується конкретними описаними варіантами здійснення. Навпаки, даний винахід включає всі модифікації, еквіваленти і альтернативи, що входять в суть і обсяг даного винаходу.

ДЕТАЛЬНИЙ ОПИС ВИНАХОДУ

Варіанти здійснення даного винаходу стосуються гранул добрива, що містять елементарну сірку, які розширюються в ґрунті із збільшенням площі поверхні елементарної сірки, на який впливає ґрунт, тим самим збільшуючи доступність елементарної сірки для окиснення і зрештою споживання рослиною. Гранули добрива містять розширюваний матеріал, такий як гідрогель, який вбирає вологу і набухає при впливі ґрунтової вологи, відокремлюючи частинки або пластинки елементарної сірки від залишку гранули і спрямовуючи їх в ґрунт із збільшенням площі поверхні, доступної для впливу мікроорганізмів. Шляхом включення матеріалів і, зокрема, гідрогелів, можна регулювати або підбирати для різних культур ступені окиснення для прискорення окиснення в кліматичних умовах, в яких окиснення елементарної сірки є дуже повільним, щоб завчасно забезпечити необхідну для культур кількість сірки.

У першому варіанті здійснення і з посиланням на Фіг. 2 розширювана гранула добрива, яка містить сірку 100, включає частинки або пластинки елементарної сірки 102, дисперговані в матеріалі гідрогелю 104 або змішані з ним з утворенням матеріалу покриття. Матеріал покриття необов'язково може містити глинистий матеріал, такий як бентоніт натрію, для додаткового сприяння поглинанню або вбиранню води, що виникає іншим чином. Потім матеріал покриття, такий як, але не обмежуючись тільки ним, сухий порошок, з використанням або без використання рідкого зв'язуючого, наносять на зовнішню поверхню гранули основного добрива 106 в один або більшу кількість шарів. Матеріал гідрогелю є розчинним або біологічно руйнованим при нанесенні на ґрунт, так що після потрапляння в ґрунт, гідрогель диспергується і виводиться з гранули, залишаючи окремі частинки або пластинки елементарної сірки в ґрунті доступними для окиснення.

У цьому варіанті здійснення гранула основного добрива 106 може містити будь-які з множини відповідних NPK добрив, включаючи, наприклад, добриво на основі азоту (наприклад, сечовина), добриво на основі калію (наприклад, карбонат або хлорид калію (MOP)) або добриво на основі фосфату (наприклад, MAP, DAP і/або TSP) або їхні комбінації. Гранула основного добрива 106 необов'язково може містити один або більшу кількість джерел поживних мікроелементів і/або вторинних поживних речовин, таких як, але не обмежуючись тільки ними, поживні мікроелементи, включаючи бор (B), цинк (Zn), марганець (Mn), молібден (Mo), нікель (Ni), мідь (Cu), залізо (Fe) і/або хлор (Cl), і/або вторинні поживні речовини, включаючи додаткове джерело сірки (S) в її елементарній формі, сірку в її окисненій сульфатній формі (SO₄), магній (Mg) і/або кальцій (Ca), або будь-яку з різних їхніх комбінацій в різних концентраціях.

Матеріал гідрогелю 104 може являти собою будь-який з множини рідких або сухих матеріалів гідрогелю, який розширюється з силою і який має можливість розширюватися в межах ґрунту і може включати, наприклад, желатинові матеріали, камеді і/або полісахариди. Матеріали гідрогелю 104 можуть включати, наприклад, матеріал, який утворює одну або більшу кількість полімерних сіток, описаний нижче в таблиці 1:

Таблиця 1

Матеріали гідрогелю

Матеріал	Опис
Бентоніт натрію	Глина, $[(\text{Si Al})_4(\text{AlFeMg})_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2] \cdot \text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$
Кукурузний крохмаль	Вуглеводень, $\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{O}_{20}$
Альгінат кальцію	Харчовий гелеутворювальний агент, $(\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{CaO}_{12})_n$
Рисовий крохмаль	Полісахарид, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$
Інулін	Полімери фруктози з рослин
Поліакрилат натрію	Натрієва сіль поліакрилової кислоти, $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CO}_2\text{Na})-]_n$
Карагенан	Полісахариди червоної морської водорості (1,3- α -1,4- β -галактани)
Лушпиння насіння подорожника	Харчова лушпиння насіння подорожника яйцевидного
Гуміарабік	Глікопротеїни і полісахариди з камеді акації
Хітозан	Лінійний полісахарид, отриманий обробленням панцирів креветок за допомогою NaOH
Ксантанова камедь	Бактеріальний полісахарид, $(\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{O}_{29})_n$
Карбоксиметилцелюлоза (СМС)	Натрієва сіль целюлози, що містить групи $(-\text{CH}_2-\text{COOH})$
Гуарова камедь	Полісахариди галактоза і маноза з плодів гуару
Лушпиння ячменю	Геміцелюлоза, яка містить (~4 мас. %) глюкуронову кислоту
Сarob - камедь плодів ріжкового дерева	Полісахариди галактоза і маноза з плодів ріжкового дерева

У варіантах здійснення частинки елементарної сірки 102 знаходяться при повному вмісті елементарної сірки в кількості, яка дорівнює від приблизно 0,1 мас. % до приблизно 20 мас. %, більш переважно від приблизно 1 мас. % до приблизно 10 мас. % і ще більш переважно не більше приблизно 5-6 мас. %. Матеріал гідрогелю 104 міститься в кількості, яка дорівнює від приблизно 0,1 мас. % до приблизно 20 мас. %, більш переважно від приблизно 1 мас. % до приблизно 10 мас. % і ще більш переважно не більше приблизно 5-6 мас. %.

У альтернативному варіанті здійснення і з посиланням на фіг. 3 розширювана гранула, яка містить сірку 200, містить спільно гранульовані частинки або пластинки елементарної сірки 202 і матеріал гідрогелю 204. Більш переважно, якщо окремі частинки або пластинки елементарної сірки 202 змішують з матеріалом гідрогелю 204 і необов'язково бентонітом натрію і потім їх спільно гранулюють з композиції основного добрива з утворенням гранули, що знаходиться під ним 200.

У цьому варіанті здійснення композиція основного добрива може містити будь-який з множини придатних NPK добрив, включаючи, наприклад, добриво на основі азоту (наприклад, сечовина), добриво на основі калію (наприклад, карбонат калію або MOP) або добриво на основі фосфату (MAP, DAP, і/або TSP) або їхньої комбінації. Гранула основного добрива необов'язково може містити або бути спільно гранульована з однією або великою кількістю джерел поживних мікроелементів, таких як бор (B), цинк (Zn), марганець (Mn), молібден (Mo), нікель (Ni), мідь (Cu), залізо (Fe) і/або хлор (Cl), і/або вторинні поживні речовини, включаючи додаткове джерело сірки (S) в її елементарній формі, сірку в її окисненій сульфатній формі (SO_4), магній (Mg) і/або кальцій (Ca), або будь-яку з різних їхніх комбінацій в різних концентраціях.

Матеріал гідрогелю 204 може являти собою будь-який з множини матеріалів гідрогелю, який розширюється з силою і який має можливість розширятися в межах ґрунту, наприклад, шляхом вбирання води або за допомогою іншого механізму, включаючи описані вище в таблиці 1.

У ще одному варіанті здійснення гранули, утворені шляхом спільного гранулювання матеріалу гідрогелю, який містить сірку, і композиції добрива, описаної вище, після цього наносять разом з матеріалом гідрогелю, який містить сірку, також описаним вище, з поєднанням обох способів отримання гранул.

У варіантах здійснення частинки елементарної сірки 202 знаходяться при повному вмісті елементарної сірки в кількості, яка дорівнює від приблизно 0,1 мас. % до приблизно 20 мас. %, більш переважно від приблизно 1 мас. % до приблизно 10 мас. % і ще більш переважно не більше приблизно 5-6 мас. %. Матеріал гідрогелю 204 міститься в кількості, яка дорівнює від приблизно 0,1 мас. % до приблизно 20 мас. %, більш переважно від приблизно 1 мас. % до приблизно 10 мас. % і ще більш переважно не більше приблизно 5-6 мас. %.

Приклади і дослідження

Отримували MAP, які містили покриття та спільно гранульовані гранули і досліджували їхнє диспергування у воді і ґрунті.

Отримання

5 Гранули, які містили покриття, отримували у наступний спосіб: гранули MAP з частинками розміром в діапазоні приблизно 2,36-3,35 мм за допомогою піпетки змочували водою і обкочували протягом приблизно 20 с. Частинки елементарної сірки, що мають розмір в діапазоні приблизно 20-65 мкм змішували з матеріалом гідрогелю, що має частинки розміром приблизно 0,15 мкм, і бентоніт натрію додавали до вологого MAP, так що елементарна сірка, матеріал гідрогелю і бентоніт натрію всі містилися в кількості, що дорівнює приблизно 5 мас. % в перерахунку на масу композиції.

10 Спільно гранульовані гранули отримували шляхом розмелювання MAP до розміру менше за 250 мкм. Частинки елементарної сірки, що мають розмір в діапазоні приблизно 20-65 мкм змішували з матеріалом гідрогелю, що має частинки розміром приблизно 0,15 мкм і бентоніт натрію додавали до MAP і гомогенізували, так що елементарна сірка, матеріал гідрогелю і бентоніт натрію все містилися в кількості, що дорівнює приблизно 5 мас. % в перерахунку на масу композиції. З допомогою небулайзера на порошок наносили воду з отриманням гранул. Дуже дрібні гранули (т. е. <1 мм) повертали в контур гранулювання, поки не утворювалися гранули, що мають частинки розміром в діапазоні приблизно 1-2,8 мм.

20 Інші групи, що містять покриття і спільно гранульовані гранули отримували таким самим чином, але без додання бентоніту натрію.

Дослідження - Диспергування у воді

Диспергування гранул у воді досліджували шляхом проведеної через різні проміжки часу візуалізації розчинення однієї гранули у водопровідній воді протягом 60 або 120 с в чашках Петрі. Досліджували наступні гранули з використанням як контрольні зразки представлені на фіг. 4A-C, а саме, Microessentials® з цинком (MESZ), які містили 5 % включеної елементарної сірки, MAP і MAP з 5 % елементарної сірки, нанесених на їхню поверхню. Ці контрольні зразки не містили гідрогель і/або бентонітове покриття і не були спільно гранульовані. Всі вони характеризувалися дуже незначним диспергуванням у воді протягом 60 або 120 с.

30 На фіг. 4D проведене зіставлення диспергування покриття для MAP з нанесенням 5 % ES без гідрогелю або бентоніту (контроль) з MAP з нанесенням 5 % ES і 5 % гідрогелю і 5 % бентоніту в покритті. Досліджені гідрогелі включали рисовий крохмаль, кукурудзяний крохмаль, бентоніт, і також включали до 10 % карагенану, лушпиння насіння подорожника і поліакрилат. Як видно на зображеннях, з цими покриттями з гідрогелем диспергування було набагато більш вираженим.

35 На фіг. 4E показані відмінності диспергування у воді гранули MAP з гідрогелем, в цьому випадку карагенан/бентоніт, знаходилися в покритті або гранульовані спільно, на цих зображеннях ясно видно краще диспергування спільно гранульованих гранул.

40 На фіг. 5 наведені стереомікроскопічні зображення, отримані з використанням Nikon SMZ25 з камерою CCD для MAP з 5 % ES і 5 % гідрогелю (без бентоніту), що містять покриття або спільно гранульовані і витримані у вологому ґрунті протягом 16 і 220 год. На них видно набухання гранули в ґрунті і переконливо підтверджується необхідність гідрогелю для набухання.

Дослідження - Окиснення в колонці

45 Окиснення елементарної сірки в ґрунті в різних композиціях, що містять покриття і спільно гранульовані елементарною сіркою і гідрогелем (але без додання бентоніту), досліджували протягом 72 днів за методикою окиснення в колонці. Для цього 50 г піщаного ґрунту (pH (вода) 8,5, 0,7 % OC) вміщали у вертикальну колонку з 240 мг добрива (повний вміст елементарної сірки приблизно 12 мг), змішаного з ґрунтом.

50 Кожну колонку відразу піддавали вилуговуванню демінералізованою водою для видалення сірки у вигляді сульфату. Потім колонки витримували при 25 °C. Колонки вилуговували щотижня і продукти вилуговуванню аналізували на вміст сульфату для визначення кількості елементарної сірки, яка перетворилася на сульфат за тиждень. Кожну обробку повторювали чотири рази. Результати наведені на фіг. 6. У таблиці 2 наведені кількості окисненої ES, вилуженої до кінця експерименту:

Таблиця 2

Вміст окисненої ES, % для MAP 5 % ES, що містять покриття і не містять покриття, з гідрогелями в колонці з ґрунтом через 72 дні після початку дослідження. Різними буквами відмічені значущі ($P \leq 0,05$) відмінності в колонці

Гідрогель	З вмістом покриття		Спільні гранули	
	Вміст окисненої ЕС, %, через 72 дні			
Ксантанова камедь	74,8	a	61,0	bc
Гуарова камедь	66,2	ab	78,8	A
Карагенан	52,9	bc	67,3	ab
Гуміарабік	51,2	c	67,3	ab
СМС	47,9	c	52,6	cd
Хітозан	41,2	c		ДН
Камедь ріжкового дерева	37,4	c		ДН
Контроль	42,5	c	44,2	D

*ДН - даних немає.

Результати обох досліджень - диспергування у воді і окиснення в колонці - показують, що, хоча більшість матеріалів гідрогелю стимулюють диспергування гранул у воді, тільки частина з цих гідрогелів, а саме, ксантанова камедь, гуарова камедь і карагенан, стимулює окиснення елементарної сірки в ґрунті, можливо, оскільки сила впливу самого гідрогелю має бути сильнішою, ніж протидіюча сила впливу ґрунту на гранулу для стимулювання диспергування частинок елементарної сірки в ґрунті.

Даний винахід можна використовувати в інших особливих формах без відхилення від його суттєвих ознак; тому ілюстровані варіанти здійснення у всіх аспектах слід вважати ілюстративними і необмежувальними.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Набухаюча гранула, яка містить сірку, що включає: спільно гранульовані гранули добрива, кожна з гранул містить основну фосфатну композицію, що включає моноамонійфосфат (MAP), діамонійфосфат (DAP), потрійний суперфосфат або їхні комбінації; джерело елементарної сірки у кількості від приблизно 0,1 до приблизно 20 мас. %; і гідрогель, сконфігурований для набухання гранул при введенні в ґрунтове середовище для диспергування джерела елементарної сірки в ґрунтового середовищі; де гідрогель і джерело елементарної сірки вбудовані в основну фосфатну композицію.
2. Гранула за п. 1, де ступінь окиснення джерела елементарної сірки в гранулі вищий, ніж ступінь окиснення джерела елементарної сірки, що міститься в гранулі без гідрогелю.
3. Гранула за п. 1, де гідрогель вибраний з групи, яка складається з лушпиння насіння подорожника, кукурудзяного крохмалю, карагінану, рисового крохмалю, поліакрилату натрію, глюкози, альгінату кальцію, інуліну, хітозану, карбоксиметилцелюлози, гуарової камеді, ксантанової камеді, камеді ріжкового дерева, гуміарабіку і їхніх комбінацій.
4. Гранула за п. 1, де гідрогель являє собою камедь.
5. Гранула за п. 1, де гідрогель міститься в кількості, яка дорівнює від приблизно 0,1 до приблизно 20 мас. % в перерахунку на масу гранули.
6. Гранула за п. 5, де гідрогель міститься в кількості, яка дорівнює від приблизно 1 до приблизно 10 мас. % в перерахунку на масу гранули.
7. Гранула за п. 6, де гідрогель міститься в кількості, яка дорівнює приблизно 5 мас. % в перерахунку на масу гранули.
8. Гранула за п. 1, де джерело елементарної сірки міститься в кількості, яка дорівнює від приблизно 1 до приблизно 10 мас. % в перерахунку на масу гранули.
9. Гранула за п. 8, де джерело елементарної сірки міститься в кількості, яка дорівнює приблизно 5 мас. % в перерахунку на масу гранули.

10. Гранула за п. 1, де композиція основного добрива додатково включає первинну поживну речовину і одне або більшу кількість джерел поживних мікроелементів і/або вторинних поживних речовин, вибраних з групи, що складається з бору (B), цинку (Zn), марганцю (Mn), молібдену (Mo), нікелю (Ni), міді (Cu), заліза (Fe) і/або хлору (Cl); додаткове джерело сірки (S) в її елементарній формі, сірку в її окисненій сульфатній формі (SO₄), магній (Mg) і/або кальцій (Ca) і їхні комбінації.
11. Спосіб формування набухаючої гранули, яка містить сірку, за п. 1, що включає: диспергування або змішування джерела елементарної сірки з гідрогелем з утворенням матеріалу гідрогелю, який містить сірку;
12. Спосіб за п. 11, який додатково включає: диспергування або змішування глинистого матеріалу з матеріалом гідрогелю, який містить сірку.
13. Спосіб за п. 12, за яким глинистий матеріал містить бентоніт натрію.
14. Спосіб за п. 11, за яким композиція основного добрива додатково включає первинну поживну речовину і одне або більшу кількість джерел поживних мікроелементів і/або вторинних поживних речовин, вибраних з групи, що складається з бору (B), цинку (Zn), марганцю (Mn), молібдену (Mo), нікелю (Ni), міді (Cu), заліза (Fe) і/або хлору (Cl); додаткове джерело сірки (S) в її елементарній формі, сірку в її окисненій сульфатній формі (SO₄), магній (Mg) і/або кальцій (Ca) і їхні комбінації.

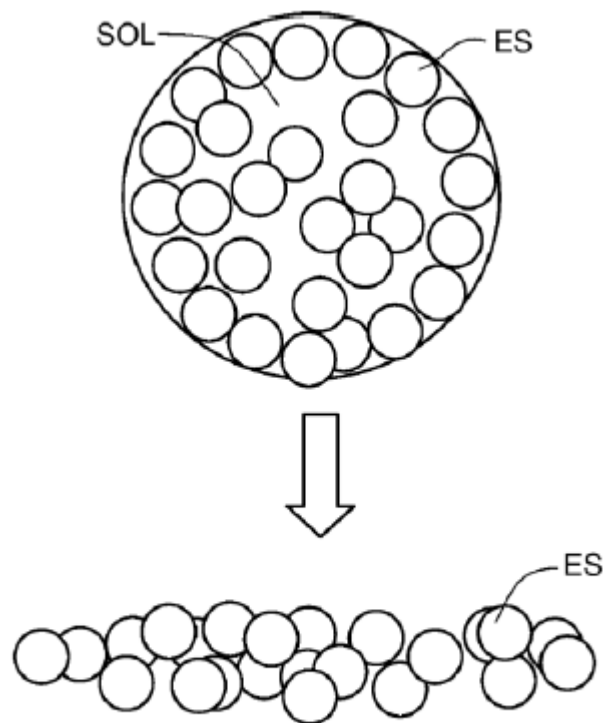


Fig. 1

(ПОПЕРЕДНІЙ РІВЕНЬ ТЕХНІКИ)

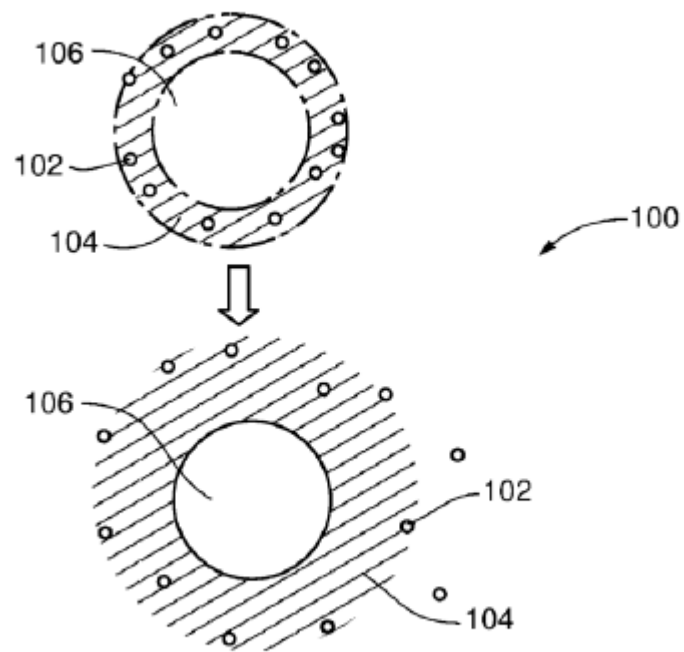


Fig. 2

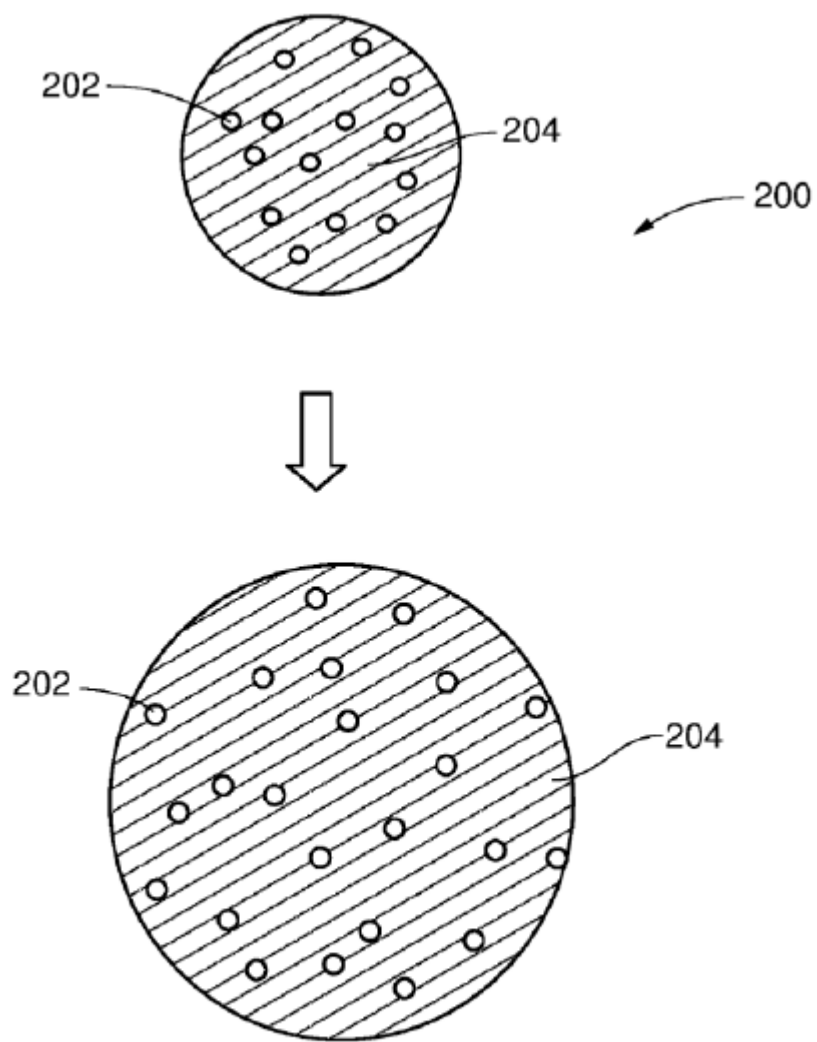


Fig. 3

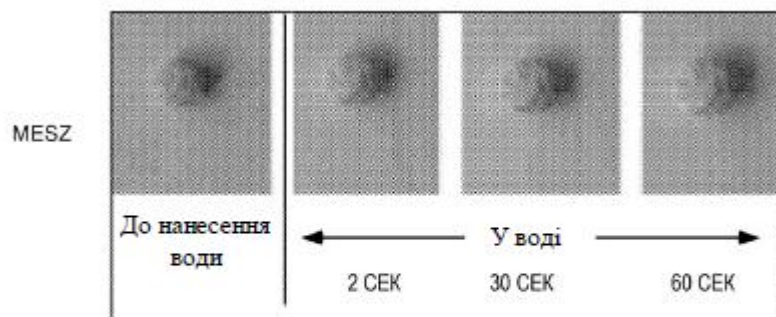


Fig. 4A

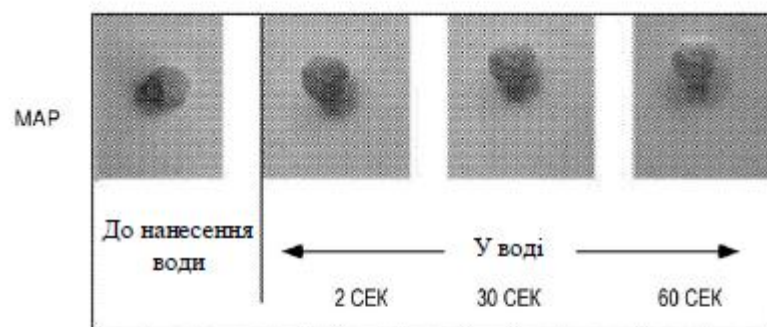


Fig. 4B

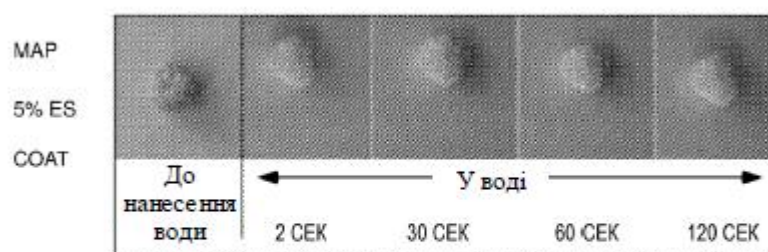


Fig. 4C

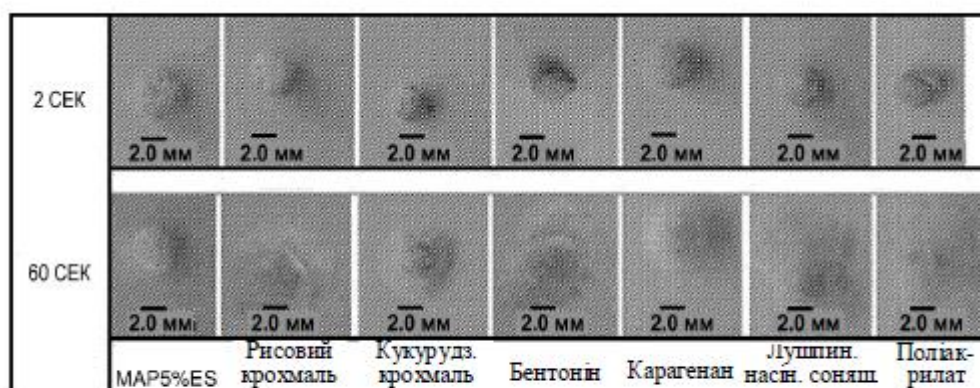
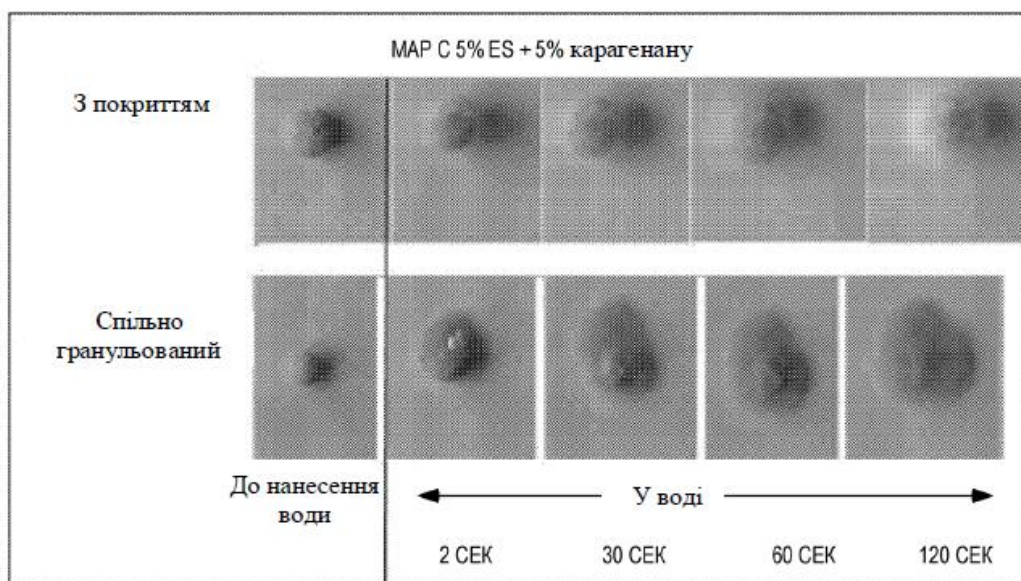
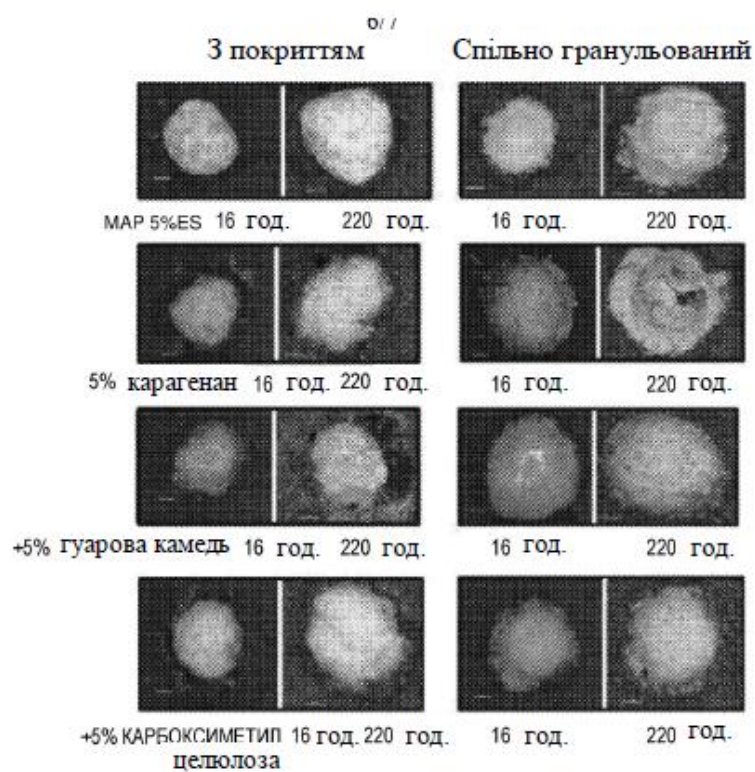


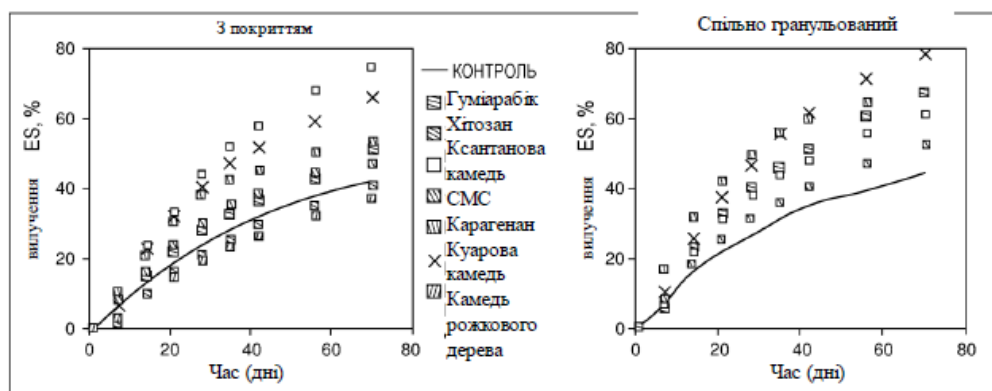
Fig. 4D



Фіг. 4Е



Фіг. 5



Фиг. 6