

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202191789** (13) **A1**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

**(43)** Дата публикации заявки  
**2021.10.13**

**(22)** Дата подачи заявки  
**2019.12.23**

**(51)** Int. Cl. *C01B 17/10* (2006.01)  
*B01F 17/12* (2006.01)  
*B01F 17/42* (2006.01)  
*B01F 3/12* (2006.01)  
*C01B 17/02* (2006.01)  
*C05D 9/00* (2006.01)  
*C05G 3/06* (2006.01)  
*C05G 5/00* (2020.01)  
*C08J 3/24* (2006.01)  
*C08K 3/011* (2018.01)  
*C08K 3/06* (2006.01)  
*F42B 12/72* (2006.01)

**(54) ПОРОШОК ТОНКОИЗМЕЛЬЧЕННОЙ СЕРЫ**

**(31)** 62/786,134

**(32)** 2018.12.28

**(33)** US

**(86)** PCT/CA2019/051904

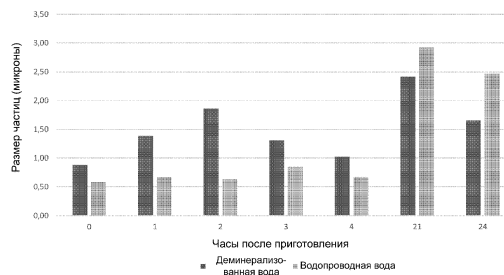
**(87)** WO 2020/132746 2020.07.02

**(71)** Заявитель:  
САЛВАРИС ИНК. (СА)

**(72)** Изобретатель:  
Мэки Роберт, Себастьян Бри, Флегель  
Митчел (СА)

**(74)** Представитель:  
Фелицына С.Б. (RU)

**(57)** Предложен способ получения продукта в виде порошка тонкоизмельченной серы, включая приготовление эмульсии тонкоизмельченной серы из расплавленной серы и раствора диспергирующего агента, включающего поверхностно-активное вещество в концентрации, менее критической концентрации мицеллообразования поверхностно-активного вещества.



**A1**

**202191789**

**202191789**

**A1**

## ПОРОШОК ТОНКОИЗМЕЛЬЧЁННОЙ СЕРЫ

Область техники, к которой относится изобретение

Это изобретение относится к способу переработки элементарной серы в тонкоизмельчённые частицы.

Известный уровень техники

Элементарная сера является важным ингредиентом в нескольких промышленных применениях, включая удобрения для сельскохозяйственных культур, производство боеприпасов и вулканизацию резины.

В известном уровне техники одно из затруднений при использовании элементарной серы в виде частиц при внесении удобрений состоит в том, что при внесении в почву частиц размером более 100 микрон сера очень медленно достигает корней растений. Сера в элементарной форме нерастворима в воде и, следовательно, не может поглощаться корнями растений. Под действием микробов она превращается в водорастворимый сульфат, который впоследствии легко поглощается корнями растений.

Прямое внесение водорастворимых сульфатных удобрений возможно, но поглощение осложняется из-за чрезмерного растворения, а также неконтролируемого высвобождения и выщелачивания, что приводит к низкой окупаемости вложенных ресурсов.

Превращение элементарной серы в виде частиц в сульфатную серу значительно более эффективно, когда частицы имеют небольшой размер, особенно при размере частиц менее около 30 микрон, т.е. в диапазоне размеров, обычно называемых тонкоизмельчённой серой. При внесении в почву, в которой выращиваются растения, тонкоизмельчённая сера может обеспечить растения питательными веществами в тот же сезон внесения, и, как таковая, тонкоизмельчённая сера имеет ценность и применяется в производстве удобрений.

Существует также применение тонкоизмельчённой серы в производстве боеприпасов, поскольку тонкоизмельчённые частицы серы сгорают более полно и с большей эффективностью по сравнению с крупными частицами серы. Использование однородных тонкоизмельчённых частиц серы мелкого размера при производстве боеприпасов могло бы привести к получению более качественных и надёжных боеприпасов.

Производство автомобильной и авиационной резины также требует больших количеств тонкоизмельчённого порошка серы для вулканизации каучука. Реакция между серой и каучуком приводит к очень твёрдому и прочному материалу с физическими

свойствами, которые могут сохраняться в сравнительно широком диапазоне температур. Таким образом, чем мельче порошок серы, тем эффективней будет реакция с каучуком и тем выше будет качество производимой резины. Тонкоизмельчённая сера также широко используется в латексной промышленности в качестве вулканизирующего агента для придания прочности изделиям. Более мелкие частицы серы сокращают время отверждения и обеспечивают лучшую прочность на разрыв таким продуктам, как латексные перчатки, матрасы и т. д.

В других сферах применения в лакокрасочной промышленности также используется очень мелкий порошок серы в качестве цветовой смеси. Тонкоизмельчённая сера также широко используется в качестве фунгицида, инсектицида и пестицида, а также в медицинских целях для лечения кожных заболеваний у людей.

Тонкоизмельчённый порошок серы может быть получен путем измельчения кусков серы в механическом измельчительном оборудовании. Обычные результаты измельчения зависят от значительного расхода энергии, особенно в обстоятельствах, когда требуются частицы очень мелкого размера. Кроме того, технологии измельчения для производства тонкоизмельчённого порошка серы представляют опасность пожара и взрыва. Сера является легковоспламеняющимся и взрывоопасным веществом, и по своей природе механическое измельчение может привести к риску взрыва.

Поэтому в данной области техники существует потребность в альтернативных способах получения тонкоизмельчённых частиц серы.

Краткое изложение сущности изобретения

В одном аспекте изобретение включает способ получения тонкоизмельчённой серы, включающий стадии:

(а) приготовления эмульсии жидкой серы в водном диспергирующем растворе, содержащем поверхностно-активное вещество в концентрации ниже его критической концентрации мицеллообразования (ККМ); и

(б) отверждения капель жидкой серы с получением суспензии тонкоизмельчённой серы.

В некоторых осуществлениях количество поверхностно-активного вещества может быть оптимизировано путём измерения ККМ в растворе и определения оптимальной концентрации поверхностно-активного вещества, которая минимизирует размер частиц и/или распределение размера частиц. ККМ поверхностно-активного вещества можно измерить путем измерения его поверхностного натяжения с использованием стандартных методик и оборудования, известных специалистам в данной области техники.

Предпочтительно концентрация поверхностно-активного вещества составляет менее около 75%, 50%, 40%, 30% или 20% ККМ.

Поверхностно-активное вещество может включать анионное поверхностно-активное вещество или неионогенное поверхностно-активное вещество, такое как нафталинсульфонат или октилфенолэтоксилат.

В предпочтительных осуществлениях концентрация поверхностно-активного вещества составляет менее около 0,75% масс.

В другом аспекте изобретение может включать тонкоизмельчённый продукт из серы, средний или медианный размер частиц, которого составляет около 5 микрон или менее, или предпочтительно около 3 микрон или менее. В другом аспекте изобретение может включать тонкоизмельчённый продукт серы, в котором 95% частиц имеют размер менее около 12, 10, 9 или 8 микрон.

В другом аспекте изобретение может включать тонкоизмельчённый порошкообразный продукт серы, диспергированный в растворе, содержащем водный диспергирующий агент, содержащий поверхностно-активное вещество в концентрации ниже 1,5% масс. и ниже его критической концентрации мицеллообразования (ККМ). В предпочтительных осуществлениях средний или медианный размер частиц составляет менее около 5 мкм или менее около 3 мкм, и средний или медианный размер частиц по существу не увеличивается в течение 24 часов, 2, 3, 4, 5, 6, 7 или 30 суток хранения.

Предпочтительно средний размер частиц в пределах 50<sup>го</sup>, 60<sup>го</sup>, 70<sup>го</sup>, 80<sup>го</sup>, 90<sup>го</sup> или 95<sup>го</sup> перцентиле со временем по существу не увеличивается.

В некоторых осуществлениях продукт может дополнительно включать соль удобрения, такую как мочевины нитрат аммония (UAN), сульфат аммония, полифосфат аммония (APP) и/или гербицид, пестицид или фунгицид.

В некоторых осуществлениях продукт представляет собой жидкую суспензию и дополнительно содержит суспендирующий агент, такой как полисахарид, такой как замещённый или незамещённый крахмал, пектат, альгинат, каррагенат, гуммиарабик, гуаровая камедь и ксантановая камедь или глина.

В предпочтительных осуществлениях суспензия не содержит солюбилизированной серы.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1. Средний перцентиль PSD (P50, мкм) дисперсии тонкоизмельчённой серы полученной при 100 Гц с использованием различных источников воды в течении времени (часы).

Фиг. 2. Средний нижний процентиль PSD (P10, мкм) дисперсии тонкоизмельчённой серы, полученной при 100 Гц с различными концентрациями Morwet™ в течение времени (дни) в деминерализованной воде.

Фиг. 3. Средний процентиль PSD (P50, мкм) дисперсии тонкоизмельчённой серы, полученной при 100 Гц с различными концентрациями Morwet™ в течение времени (дни) в деминерализованной воде.

Фиг. 4. Средний верхний процентиль PSD (P95, мкм) дисперсии тонкоизмельчённой серы, полученной при 100 Гц с различными концентрациями Morwet™ в течение времени (дни) в деминерализованной воде.

Фиг. 5. Средний процентиль PSD (P50, мкм) дисперсии тонкоизмельчённой серы, полученной при 100 Гц с различными концентрациями Morwet™ в течение времени (дни) в деминерализованной воде, где все концентрации Morwet были увеличены до 5% на 4 день.

Фиг. 6. Средний процентиль PSD (P50, мкм) дисперсии тонкоизмельчённой серы полученной при 100 Гц с различными концентрациями Morwet™ в деминерализованной воде, где все образцы с 5% Morwet фиг. 5 были нагреты до 80°C.

Фиг. 7. 10<sup>й</sup>, 20<sup>й</sup>, 30<sup>й</sup>, 40<sup>й</sup>, 50<sup>й</sup>, 60<sup>й</sup>, 70<sup>й</sup>, 80<sup>й</sup>, 90<sup>й</sup> и 95<sup>й</sup> процентиля размера частиц (мкм) дисперсии тонкоизмельчённой серы, полученной при 100 Гц с использованием 1% Morwet™ в течении времени (часы) в деминерализованной воде.

Фиг. 8. 10<sup>й</sup>, 20<sup>й</sup>, 30<sup>й</sup>, 40<sup>й</sup>, 50<sup>й</sup>, 60<sup>й</sup>, 70<sup>й</sup>, 80<sup>й</sup>, 90<sup>й</sup> и 95<sup>й</sup> процентиля размера частиц (мкм) дисперсии тонкоизмельчённой серы, полученной при 100 Гц с использованием 1% Morwet™ в течении времени (часы) в водопроводной воде.

Фиг. 9. 10<sup>й</sup>, 20<sup>й</sup>, 30<sup>й</sup>, 40<sup>й</sup>, 50<sup>й</sup>, 60<sup>й</sup>, 70<sup>й</sup>, 80<sup>й</sup>, 90<sup>й</sup> и 95<sup>й</sup> процентиля размера частиц (мкм) дисперсии тонкоизмельчённой серы, полученной при 100 Гц с 1,25% Morwet™ в течении времени (часы) в деминерализованной воде.

Фиг. 10. 10<sup>й</sup>, 20<sup>й</sup>, 30<sup>й</sup>, 40<sup>й</sup>, 50<sup>й</sup>, 60<sup>й</sup>, 70<sup>й</sup>, 80<sup>й</sup>, 90<sup>й</sup> и 95<sup>й</sup> процентиля размера частиц (мкм) дисперсии тонкоизмельчённой серы, полученной при 100 Гц с 1,5% Morwet™ в течении времени (часы) в деминерализованной воде.

Фиг. 11. 10<sup>й</sup>, 20<sup>й</sup>, 30<sup>й</sup>, 40<sup>й</sup>, 50<sup>й</sup>, 60<sup>й</sup>, 70<sup>й</sup>, 80<sup>й</sup>, 90<sup>й</sup> и 95<sup>й</sup> процентиля размера частиц (мкм) дисперсии тонкоизмельчённой серы, полученной при 100 Гц с 1,5% Morwet™ в течении времени (часы) в водопроводной воде.

Фиг. 12. 10<sup>й</sup>, 20<sup>й</sup>, 30<sup>й</sup>, 40<sup>й</sup>, 50<sup>й</sup>, 60<sup>й</sup>, 70<sup>й</sup>, 80<sup>й</sup>, 90<sup>й</sup> и 95<sup>й</sup> процентиля размера частиц (мкм) дисперсии тонкоизмельчённой серы, полученной при 100 Гц с 2% Morwet™ в течении времени (часы) в деминерализованной воде.

Фиг. 13. 10<sup>й</sup>, 20<sup>й</sup>, 30<sup>й</sup>, 40<sup>й</sup>, 50<sup>й</sup>, 60<sup>й</sup>, 70<sup>й</sup>, 80<sup>й</sup>, 90<sup>й</sup> и 95<sup>й</sup> процентиля размера частиц (мкм) дисперсии тонкоизмельчённой серы, полученной при 100 Гц с 2% Morwet™ в течении времени (часы) в водопроводной воде.

Фиг. 14. 10<sup>й</sup>, 20<sup>й</sup>, 30<sup>й</sup>, 40<sup>й</sup>, 50<sup>й</sup>, 60<sup>й</sup>, 70<sup>й</sup>, 80<sup>й</sup>, 90<sup>й</sup> и 95<sup>й</sup> процентиля размера частиц (мкм) дисперсии тонкоизмельчённой серы, полученной при 100 Гц с 3% Morwet™ в течении времени (часы) в деминерализованной воде.

Фиг. 15. 10<sup>й</sup>, 20<sup>й</sup>, 30<sup>й</sup>, 40<sup>й</sup>, 50<sup>й</sup>, 60<sup>й</sup>, 70<sup>й</sup>, 80<sup>й</sup>, 90<sup>й</sup> и 95<sup>й</sup> процентиля размера частиц (мкм) дисперсии тонкоизмельчённой серы, полученной при 100 Гц с 3% Morwet™ в течении времени (часы) в водопроводной воде

Фиг. 16. 10<sup>й</sup>, 20<sup>й</sup>, 30<sup>й</sup>, 40<sup>й</sup>, 50<sup>й</sup>, 60<sup>й</sup>, 70<sup>й</sup>, 80<sup>й</sup>, 90<sup>й</sup> и 95<sup>й</sup> процентиля размера частиц (мкм) дисперсии тонкоизмельчённой серы, полученной при 100 Гц с 5% Morwet™ в течении времени (часы) в деминерализованной воде.

Фиг. 17. 10<sup>й</sup>, 20<sup>й</sup>, 30<sup>й</sup>, 40<sup>й</sup>, 50<sup>й</sup>, 60<sup>й</sup>, 70<sup>й</sup>, 80<sup>й</sup>, 90<sup>й</sup> и 95<sup>й</sup> процентиля размера частиц (мкм) дисперсии тонкоизмельчённой серы, полученной при 100 Гц с 5% Morwet™ в течении времени (часы) в водопроводной воде

Фиг. 18. Средний перцентиль PSD (P50, мкм) дисперсии тонкоизмельчённой серы при 100 Гц, которая перемешивалась или оставалась нетронутой (осаждённой) в течение времени (дни) без добавления дополнительного поверхностно-активного вещества.

Фиг. 19 представляет средний перцентиль PSD (P50, мкм) для тех образцов, в которых на 4 день к обработкам был добавлен дополнительный Morwet™, всего 5,0%.

Фиг. 20. 10<sup>й</sup>, 20<sup>й</sup>, 30<sup>й</sup>, 40<sup>й</sup>, 50<sup>й</sup>, 60<sup>й</sup>, 70<sup>й</sup>, 80<sup>й</sup>, 90<sup>й</sup> и 95<sup>й</sup> процентиля размера частиц п(мкм) дисперсии тонкоизмельчённой серы, полученной при 100 Гц с использованием 1% Triton X-405 в течении времени (часы) в обычной водопроводной воде.

Фиг. 21. 10<sup>й</sup>, 20<sup>й</sup>, 30<sup>й</sup>, 40<sup>й</sup>, 50<sup>й</sup>, 60<sup>й</sup>, 70<sup>й</sup>, 80<sup>й</sup>, 90<sup>й</sup> и 95<sup>й</sup> процентиля размера частиц (мкм) дисперсии тонкоизмельчённой серы, полученной при 100 Гц с 1,5% Triton X-405 в течении времени (часы) в обычной водопроводной воде.

Фиг. 22. 10<sup>й</sup>, 20<sup>й</sup>, 30<sup>й</sup>, 40<sup>й</sup>, 50<sup>й</sup>, 60<sup>й</sup>, 70<sup>й</sup>, 80<sup>й</sup>, 90<sup>й</sup> и 95<sup>й</sup> процентиля размера частиц (мкм) дисперсии тонкоизмельчённой серы, полученной при 100 Гц, полученной с использованием 2% Triton X-405 в течении времени (часы) в обычной водопроводной воде.

Фиг. 23. 10<sup>й</sup>, 20<sup>й</sup>, 30<sup>й</sup>, 40<sup>й</sup>, 50<sup>й</sup>, 60<sup>й</sup>, 70<sup>й</sup>, 80<sup>й</sup>, 90<sup>й</sup> и 95<sup>й</sup> процентиля размера частиц (мкм) дисперсии тонкоизмельчённой серы, полученной при 100 Гц с использованием 5% Triton X-405 в течении времени (часы) в обычной водопроводной воде.

Подробное описание представленных осуществлений

Как более подробно описано ниже, настоящее изобретение включает способ получения тонкоизмельченной серы. Продукт состоит из очень мелких частиц серы, имеющих средний диаметр около 1 - 7 микрон. Основной способ получения тонкоизмельченной серы описан в патенте US № 8679446, полное содержание которого включено в заявку ссылкой, при наличии законного разрешения.

В некоторых осуществлениях элементарную серу расплавляют и отдельно получают перегретый водный диспергирующий раствор для последующего смешивания. Расплавленная сера может быть получена в нагреваемом сосуде путём нагрева кусковой серы или другого серного сырья до температуры выше точки плавления серы. Обычно для этого требуется нагревание до температуры около 115 - 150°C. Специальное оборудование, которое можно применять для получения расплавленной серы, с использованием контролируемых параметров процесса, которые будут выполнять задачу обеспечения плавления и перекачивания серы, известно специалистам в данной области техники.

Диспергирующее средство может быть анионным, катионным, амфотерным или неионогенным поверхностно-активным веществом или их комбинациями. Поверхностно-активное вещество стабилизирует эмульсию жидкой расплавленной серы в диспергирующем растворе во время процесса гомогенизации. В некоторых осуществлениях поверхностно-активное вещество включает анионное поверхностно-активное вещество, такое как нафталинсульфонат (такой как Morwet™) или карбоксиметилцеллюлозу. Подходящие анионные поверхностно-активные вещества включают, но не ограничиваются ими, производные лигнина, такие как лигносульфонаты, ароматические сульфонаты и алифатические сульфонаты, а также их формальдегидные конденсаты и производные, жирные кислоты/карбоксилаты, сульфированные жирные кислоты и фосфатные эфиры алкилфенол- или полиалкил- алкоксилаты. Подходящие катионные поверхностно-активные вещества включают, но не ограничиваются ими, азотсодержащие катионные поверхностно-активные вещества.

Альтернативно поверхностно-активное вещество может включать неионогенное поверхностно-активное вещество, такое как этоксилат алкилфенола (например, этоксилат октилфенола (Triton™ X-405)). В одном осуществлении диспергирующее средство включает неионогенное поверхностно-активное вещество. Подходящие неионогенные поверхностно-активные вещества для использования в настоящем изобретении включают алкоксилированные жирные спирты, алкоксилированные жирные кислоты, алкоксилированные простые эфиры жирных кислот, алкоксилированные жирные амиды,

этоксилаты спиртов, этоксилаты нонилфенола, этоксилаты октилфенола, этоксилированные растительные масла, этоксилированные минеральные масла, алкоксилированные минеральные масла, глицериды, этоксилаты касторового масла и их смеси.

Хотя использование поверхностно-активного вещества в качестве диспергирующего средства известно в данной области техники, было установлено, что изменение концентрации поверхностно-активного вещества даёт неожиданный эффект. Концентрация поверхностно-активного вещества в диспергирующем растворе указывается в % масс. в диспергирующем растворе и контролируется, чтобы была ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ), которая будет варьироваться в зависимости от поверхностно-активного вещества и множества других параметров, включая источник воды, концентрацию соли в растворе и температуру. В предпочтительных осуществлениях концентрация поверхностно-активного вещества составляет менее около 75%, 50%, 40%, 30%, 20% или 10% ККМ.

ККМ поверхностно-активного вещества в растворе может быть определена количественно путём эмпирического измерения поверхностного натяжения с помощью тензиометра, что хорошо известно в данной области техники. ККМ определяется как точка, где пересекаются базовая линия минимального поверхностного натяжения и линейно снижающийся участок кривой. Поверхностное натяжение в зависимости от логарифма концентрации может быть представлено графически путём измерения серии смешанных вручную растворов или с использованием коммерчески доступного автоматизированного оборудования.

В некоторых осуществлениях диспергирующий раствор получают с использованием деминерализованной воды. Деминерализованная вода может быть получена различными методами, включая дистилляцию, обратный осмос, ультрафильтрацию, деионизацию ионообменными смолами или любой другой метод очистки воды. Используемый здесь термин «деминерализованная вода» означает воду, которая практически не содержит растворённых ионов, независимо от того, каким образом она получена. Одним из методов измерения чистоты деминерализованной воды является испытание на проводимость или, наоборот, испытание на удельное сопротивление. Деминерализованная вода, подходящая для данного изобретения, будет иметь проводимость менее около 100 мкСм/см при 20°C, предпочтительно менее около 5,0 мкСм/см и более предпочтительно менее около 2,0 мкСм/см. В альтернативных осуществлениях диспергирующий раствор получают из водопроводной воды, колодезной



воды или любого доступного источника воды, который может содержать растворённые ионы.

Диспергирующий раствор перегревают под давлением до температуры в диапазоне около 115 - 150°C. На практике сосуд высокого давления, способный работать в диапазоне около 25 - 80 фунт/на кв. дюйм, является эффективным для обеспечения нагрева по существу водного раствора диспергатора до температуры около 115 - 150°C, при этом диспергирующий раствор остаётся по существу в жидкой форме.

Расплавленная сера и нагретый диспергирующий раствор затем могут быть смешаны в гомогенизаторе для получения эмульгированной суспензии серы. Возможно любое подходящее оборудование для гомогенизации с использованием механических средств или средств гидравлического сдвига. Например, в одном осуществлении можно использовать гомогенизатор с быстро вращающимся механическим диском или оборудование для эмульгирования с форсункой высокого давления. Результатом этой стадии будет эмульгирование расплавленной серы в виде тонкоизмельчённой дисперсной фазы в диспергирующем растворе с образованием эмульсии серы. Изменяя скорость смесительного устройства, расстояние между зубцами в механических дисках или размер/давление распыляемой струи, можно оптимизировать процесс для получения частиц определённого среднего размера или определённого максимального или минимального размера.

После выгрузки из оборудования для эмульгирования или гомогенизации эмульгированная эмульсия серы может быть охлаждена любыми подходящими средствами. Например, эмульсию можно охладить в теплообменнике или другом подобном оборудовании путём мгновенного испарения эмульсии при более низком давлении или просто её оставить остывать до температуры ниже точки плавления серы. Предпочтительно эмульгированная суспензия серы охлаждается до температуры ниже 100°C для дальнейшей обработки. При охлаждении тонкоизмельчённые капли расплавленной серы в эмульсии затвердевают, образуя твёрдые частицы серы микронного размера.

Не желая ограничиваться какой-либо теорией полагают, что концентрация поверхностно-активного вещества оказывает удивительное и неожиданное влияние на размер частиц затвердевшей серы. Обычно, когда поверхностно-активные вещества диспергированы в водном растворе, они могут либо адсорбироваться на гидрофобной/гидрофильной границе раздела, либо самоорганизовываться в объёме раствора. Адсорбция определяется как концентрация поверхностно-активных веществ на

границе раздела, в то время как самоорганизация – это агрегация поверхностно-активных веществ в мицеллы.

В процессе измельчения серы, описанном выше, поверхностно-активное вещество действует по меньшей мере частично, уменьшая межфазное натяжение между практически нерастворимой расплавленной серой и водной фазой. Движущей силой адсорбции ПАВ является снижение свободной энергии границы раздела фаз. По существу, молекулы поверхностно-активного вещества будут предпочтительно собираться на границе раздела, пока концентрация не достигнет точки, когда энергия, необходимая для удержания молекулы поверхностно-активного вещества на поверхности, больше не является подходящей. В этот момент поверхностно-активные вещества начинают образовывать мицеллы в растворе, и это определяет критическую концентрацию мицеллообразования.

Элементарная сера очень плохо растворяется в чистой воде. Однако в присутствии поверхностно-активных веществ растворимость серы значительно увеличивается. С увеличением концентрации поверхностно-активного вещества увеличивается мицеллообразование и увеличивается количество солюбилизированной серы. Считается, что мельчайшие частицы растворяются быстрее всего. Чтобы уменьшить общую энергию системы, солюбилизированная сера затем осаждается на других частицах при охлаждении суспензии, что приводит к росту и кристаллизации частиц. Следовательно, если концентрация поверхностно-активного вещества увеличивается выше ККМ во время процесса гомогенизации, считается, что при охлаждении будет наблюдаться больший рост частиц.

ККМ зависит от нескольких параметров. Температура, ионная сила, тип иона и тип поверхностно-активного вещества, все являются важными факторами. В случае ионного поверхностно-активного вещества ККМ снижается в присутствии ионов. Полностью ионизированные концевые группы приводят к значительному по величине электростатическому отталкиванию между концевыми группами, препятствующему образованию мицелл. Однако из-за высокой напряженности электрического поля в этих концевых группах катионы быстро адсорбируются. Эта адсорбция снижает электростатическое отталкивание между концевыми группами (через экранирование) и повышает стабильность мицелл при более низких ККМ.

ККМ можно увеличить, добавляя такие вещества, как мочевины и формамиды. Известно, что они компенсируют вредное воздействие высоких концентраций соли. Было установлено, что добавление хаотропных агентов, таких как спирт, снижает ККМ. На

эффекты ККМ также влияет концентрация хаотропа; обычно более высокая концентрация хаотропа приводит к уменьшению ККМ. И наоборот, антихаотропные агенты или космотропы, такие как сульфат аммония, могут увеличивать ККМ.

Заявитель установил, что снижение концентрации поверхностно-активного вещества может привести к более мелким, более однородным тонкоизмельчённым частицам серы в среднем диапазоне 1 - 5 микрон. В предшествующей работе заявителя были надёжно получены тонкоизмельчённые частицы серы в среднем диапазоне 7 микрон с использованием поверхностно-активного вещества нафталинсульфонат в диапазоне 1,5% масс. в диспергирующем растворе и обычной водопроводной воде. Считается, что это результат ограничения растворимости серы во время гомогенизации и уменьшения роста размера частиц после затвердевания. Поэтому в предпочтительных осуществлениях диспергирующий раствор доводится до концентрации поверхностно-активного вещества, значительно ниже его ККМ, но все же достаточной для уменьшения межфазного натяжения между жидкой серой и водой, чтобы позволить образоваться тонкоизмельчённой эмульсии. На практике она может быть менее около 75%, 50%, 40%, 30%, 20% или 10% ККМ.

Технологическая вода, используемая для приготовления раствора, может различаться по жесткости, рН и проводимости в зависимости от источника воды на предприятии. Ионная сила и тип иона имеют существенно влияет на характеристики поверхностно-активного вещества. Следовательно, в некоторых осуществлениях предпочтительно определить, как технологическая вода влияет на выбранное поверхностно-активное вещество, а затем на физические характеристики, в первую очередь, размер частиц серы. В некоторых осуществлениях способ включает испытание диспергирующего раствора для определения ККМ выбранного поверхностно-активного вещества.

Например, размер частиц серы увеличивался со временем, когда водопроводная вода, содержащая ионы, использовалась в качестве источника воды в процессе гомогенизации по сравнению с использованием деминерализованной воды. ККМ для ионных поверхностно-активных веществ в водопроводной воде, вероятно, ниже около 2-3% масс. концентрации поверхностно-активного вещества. Выше этой концентрации размер частиц может увеличиваться и действительно увеличивается после приготовления.

Полученная суспензия тонкоизмельчённой серы может храниться в течение значительных периодов времени для последующего включения в удобрения в гранулированной или жидкой форме. Небольшое количество поверхностно-активного

вещества (ниже значения ККМ), вероятно, стабилизирует суспензию, не вызывая значительной солюбилизации серы.

Таким образом, суспензия тонкоизмельчённой серы, средний или медианный размер частиц которой составляет около 5 микрон или менее, или предпочтительно около 3 микрон или менее, может быть стабильной при хранении. В соответствии с использованием в описании «стабильная» суспензия является суспензией, средний размер частиц которой по существу не увеличивается в течение по меньшей мере 24 часов, 2, 3, 4, 5, 6, 7 или 30 дней. В некоторых осуществлениях предпочтительной стабильной суспензией является суспензия, в которой средний размер частиц менее, чем P50, P60, P70, P80, P90 или P95<sup>th</sup> процентиль распределения частиц по размерам, по существу не увеличивается со временем. Считается, что размер частиц по существу не увеличивается, если рост размера частиц составляет менее 50%, 40%, 30%, 20% или 10% исходного размера.

Суспензия тонкоизмельчённой серы может быть смешана с другими солями удобрений, такими как мочевино-нитрат аммония (UAN), сульфат аммония, полифосфат аммония (APP) или другие соли, или различными гербицидами, пестицидами или фунгицидами для производства продуктов комбинированных удобрений, без риска значительного увеличения размера частиц в течение периода от 1 недели до 1 месяца или дольше. Если желательно жидкое удобрение, можно также добавить суспендирующий агент, такой как полисахарид, например, замещённые крахмалы, пектаты, альгинаты, каррагенаты, гуммиарабик, гуаровая камедь и ксантановая камедь или глина.

В некоторых осуществлениях предпочтительно периодически перемешивать или встряхивать суспензию тонкоизмельчённой серы, поскольку это, по-видимому, задерживает растворение и осаждение растворённой серы на частицах с увеличением размера частиц. Постоянное или периодическое перемешивание может замедлить или исключить увеличение размера частиц после приготовления.

Альтернативно суспензия может быть переработана для получения тонкодисперсного осадка или порошка серы. Это может быть выполнено с использованием легкодоступного оборудования для извлечения или удаления диспергирующего раствора из дисперсии эмульгированной серы, такого как фильтрующее устройство, такое как механический фильтр, декантатор или центрифуга. Таким образом, тонкоизмельчённые частицы серы, образовавшиеся в процессе эмульгирования, отделяются от диспергирующего раствора.

Добавление дополнительного поверхностно-активного вещества к дисперсии

тонкоизмельчённой серы после получения, по-видимому, не влияет на размер частиц тонкоизмельчённой серы, поэтому в некоторых осуществлениях может использоваться дополнительное поверхностно-активное вещество для повышения стабильности дисперсии при хранении.

Добавление различных солей, таких как 1 - 5% раствор соли, 1 - 5% раствор сульфата аммония или 1 - 5% раствора UAN, после получения тонкоизмельчённой серы, по-видимому, не влияет на средний размер частиц при использовании ионного поверхностно-активного вещества (например, Morwet™) или неионногенного (например, Triton X-405) ниже около 5% поверхностно-активного вещества в диспергирующем растворе.

#### Примеры

Следующие ниже примеры представлены для иллюстрации осуществлений изобретения и не предназначены для ограничения заявленного изобретения.

#### Пример 1 - Распределение частиц по размерам

Распределение частиц по размерам определяют для дисперсий тонкоизмельчённой серы, приготовленных с использованием различных источников воды.

1. Дисперсия тонкоизмельчённой серы + 1,5% Morwet™ (% масс.) + деминерализованная вода.
2. Дисперсия тонкоизмельчённой серы + 1,5% Morwet™ (% масс.) + водопроводная вода.

Для каждой обработки получают дисперсию тонкоизмельчённой серы с использованием 1,5% Morwet™ D-425 и деминерализованной водопроводной воды или воды Калгари (~448 мкСм/см). Образец смеси собирают на выходе из пилотной установки гомогенизатора, и распределение частиц по размерам (PSD) определяют в течение 24 часов с использованием прибора Microtrac. Каждое измерение PSD выполняют трижды и PSD представляют в виде значения диаметра частиц при 50% в интегральной функции распределения (PSD D50).

Данные PSD (фиг. 1) показывают, что размеры частиц являются относительно постоянными в течение первых 4 часов мониторинга. Затем размер частиц увеличился как для образцов деминерализованной, так и для водопроводной воды в течение 24 часов. Образец в водопроводной воде увеличился в размере больше, чем образец в деминерализованной воде, что позволяет предположить, что растворённые ионы в водопроводной воде снижают ККМ Morwet™. Это падение ККМ приводит к растворению серы в процессе гомогенизации и последующему осаждению растворённой серы на

существующих частицах при охлаждении, вызывая небольшое увеличение размера.

Пример 2: Методы определения ККМ дисперсии тонкоизмельчённой серы при различных концентрациях Morwet™.

Следующие дисперсии тонкоизмельчённой серы тестируют и наблюдаются:

| Концентрация поверхностно-активного вещества (% масс. Morwet™) в диспергирующем растворе | Тип воды           |
|--|--------------------|
| 0,5%   | деминерализованная |
| 0,75%  | деминерализованная |
| 1%   | деминерализованная |
| 1,5%   | деминерализованная |
| 3,0%   | деминерализованная |

Свежую тонкоизмельчённую дисперсию серы готовят при 100 Гц (скорость наконечника при гомогенизации) с деминерализованной водой при концентрации серы около 60% серы и сразу же отбирают, и тестируют на PSD после получения. Далее образцы тестируют ежедневно до тех пор, пока размер частиц не стабилизируется. После выхода PSD на плато к образцам добавляют дополнительное количество Morwet™, чтобы довести общую концентрацию Morwet™ до 5%. PSD проверяют ежедневно, пока PSD не выходит на плато.

Образцы объёмом двадцать мл с концентрацией Morwet™ 5% переносят на горячую плитку и нагревают до 80°C в течение 2 минут. PSD тестируют сразу после нагрева.

Фиг. 2 представляет средний нижний процентиль PSD (P10, мкм) дисперсии тонкоизмельчённой серы, полученной при 100 Гц, с различными концентрациями Morwet™ в течение времени (дни) до добавления дополнительного поверхностно-активного вещества. Материал дисперсии тонкоизмельчённой серы получают из свежей дисперсии тонкоизмельчённой серы и деминерализованной воды.

Фиг. 2 представляет увеличение размера частиц в образцах с 1,5% и 3% Morwet™ после 1 дня от около 0,5 до 1,5 мкм. Размер частиц образца, содержащего менее 1,5% Morwet™, по существу не изменяется и остаётся ниже 0,7 микрон, что свидетельствует о том, что самые мелкие из частиц не увеличивались в размере.

Фиг. 3 представляет средний процентиль PSD (P50, мкм) дисперсии тонкоизмельчённой серы, полученной при 100 Гц с различными концентрациями Morwet™ в течение времени (дни) до добавления дополнительного поверхностно-активного вещества. Материал дисперсии тонкоизмельчённой серы получают из свежей дисперсии тонкоизмельчённой серы и деминерализованной воды.

Фиг. 3 представляет размер частиц менее 5 мкм для образцов, содержащих менее 3% Morwet™, и размер частиц 20 мкм с 3% Morwet™. Эти данные показывают, что ККМ, которая вызывает значительное растворение серы и рост частиц, находится в диапазоне 1,5 - 3% концентрации Morwet™ во время процесса гомогенизации в деминерализованной воде.

Фиг. 4 представляет средний верхний процентиль PSD (P95, мкм) дисперсии тонкоизмельчённой серы, полученной при 100 Гц с различными концентрациями Morwet™ в течение времени (дни) до добавления дополнительного поверхностно-активного вещества. Материал дисперсии тонкоизмельчённой серы получен из свежей дисперсии тонкоизмельчённой серы и деминерализованной воды.

Как видно на фиг. 4, значительный рост частиц происходит при концентрациях Morwet™ выше 1,5% во время процесса гомогенизации, от 6 микрон до 50 микрон. Он также показывает меньшее увеличение размера частиц при концентрации Morwet™ 1,5% с 6 микрон до 15 микрон. Это показывает, что при концентрациях Morwet™ 1,5% или выше в процессе гомогенизации будет происходить рост размера частиц.

Фиг. 5 представляет средний процентиль PSD (P50, мкм) дисперсии тонкоизмельчённой серы, полученной при 100 Гц с различными концентрациями Morwet™ в течение времени (дни), из свежего материала и деминерализованной воды. Конечная концентрация Morwet™ впоследствии увеличена до 5,0% для всех образцов. Никакого значительного изменения размера частиц не наблюдалось в течение 5 дней после увеличения количества добавляемого поверхностно-активного вещества.

Чтобы определить, играет ли тепло значительную роль в растворении серы, все 5% образцы нагревают до 80°C в течение двух минут и определяют размер частиц. Фиг. 6 представляет средний процентиль PSD (P50, мкм) образцов с 5,0% Morwet™ после нагрева до 80°C. Фиг. 6 показывает, что средний размер частиц не увеличился значительно по сравнению с тем, что представлено на фиг. 5. Растворение при этой температуре не наблюдается в указанный период времени.

Пример 3: Методы определения ККМ дисперсии тонкоизмельчённой серы при различных концентрациях Morwet™ в деминерализованной и водопроводной воде.

Следующие дисперсии тонкоизмельчённой серы тестируют и наблюдают:

| Концентрация поверхностно-активного вещества (% масс. Morwet™) в диспергирующем растворе | Тип воды           |
|--|--------------------|
| 1%   | деминерализованная |
| 1,5%   | деминерализованная |

|      |                    |
|------|--------------------|
| 2%   | деминерализованная |
| 3%   | деминерализованная |
| 5%   | деминерализованная |
| 1%   | водопроводная вода |
| 1,5% | водопроводная вода |
| 2%   | водопроводная вода |
| 3%   | водопроводная вода |
| 5%   | водопроводная вода |

Свежие дисперсии тонкоизмельчённой серы получают при 100 Гц либо с деминерализованной, либо с водопроводной водой при концентрации серы около 60%. Образцы готовят с различными концентрациями поверхностно-активных веществ и немедленно отбирают, и определяют PSD после приготовления. PSD определяют ежечасно или ежедневно до тех пор, пока размер частиц не стабилизируется.

На фиг. 7 и 8 показаны 10<sup>й</sup> - 95<sup>й</sup> перцентили размера частиц (микроны) дисперсии тонкоизмельчённой серы, полученной при 100 Гц с использованием 1% Morwet™ в течение времени (часы) либо с деминерализованной (фиг. 7), либо с водопроводной водой (фиг. 8).

Фиг. 7 и 8 показывают, что в течение первых 24 часов после получения не наблюдается значительного увеличения размера частиц. Для образца водопроводной воды наблюдалось небольшое увеличение 95<sup>го</sup> перцентиля с 7 микрон до 8 микрон через 22 часа, но, как правило, размер частиц не увеличивался ни в деминерализованной, ни в водопроводной воде с 1% Morwet™.

Фиг. 9 - 11 показывают 10<sup>й</sup> - 95<sup>й</sup> перцентили размера частиц (микроны) дисперсии тонкоизмельчённой серы, полученной при 100 Гц с использованием 1,25% Morwet™ (фиг. 9) в течение времени (часы) в деминерализованной воде и с 1,5% Morwet™ в течение времени (часы) с деминерализованной (фиг. 10) или водопроводной водой (фиг. 11).

Фиг. 9 показывает, что верхний 95<sup>й</sup> перцентиль размера частиц в 1,25% Morwet™ через 5 часов после получения увеличился приблизительно с 6 до 12 микрон. Перцентили меньшего размера частиц по существу не изменились, что свидетельствует о росте только более крупных частиц. Предполагается, что в процессе гомогенизации элементарная сера растворялась и затем осаждалась на более крупных частицах. Это также указывает на то, что ККМ для деминерализованной воды ниже 1,25% Morwet™.

Фиг. 10 также показывает, что верхний 95<sup>й</sup> перцентиль размера частиц в образце с 1,5% Morwet™ и деминерализованной водой через 5 часов после приготовления увеличился от 6 до 9 микрон, что позволяет предположить, что более крупные частицы увеличились в размере, тогда как более мелкие частицы по существу не изменились.



Фиг. 11 показывает, что верхний 95<sup>й</sup> процентиль размера частиц в образце с 1,5% Mogwet™ и водопроводной водой через 5 часов после приготовления слегка увеличился приблизительно с 6,5 до 10,5 микрон. Процентили меньшего размера частиц по существу не изменяются и поэтому предполагают, что только более крупные частицы немного увеличились в размере.

Фиг. 12 и 13 показывают 10<sup>й</sup> - 95<sup>й</sup> процентили размера частиц (микроны) дисперсии тонкоизмельчённой серы, полученной при 100 Гц с использованием 2% Mogwet™ в течение времени (часы) с использованием деминерализованной (фиг. 12) или водопроводной воды (фиг. 13).

Фиг. 12 показывает, что верхние 80<sup>й</sup> – 95<sup>й</sup> процентили увеличились, а 95<sup>й</sup> процентиль увеличился приблизительно с 6 до 12 микрон через 5 часов после приготовления. Это показывает, что частицы большего размера увеличивались в размере, но частицы меньшего размера оставались относительно неизменными.

Фиг. 13 показывает, что верхние 90<sup>й</sup> – 95<sup>й</sup> процентили увеличились, а 95<sup>й</sup> процентиль увеличился с 6 до 17 микрон через 20 часов после приготовления. С частицами меньшего размера не было отмечено значительных изменений.

Фиг. 14 и 15 показывают 10<sup>й</sup> - 95<sup>й</sup> процентили размера частиц (микроны) дисперсии тонкоизмельчённой серы, полученной при 100 Гц с использованием 3% Mogwet™ в течение времени (часы) с использованием деминерализованной (фиг. 14) или водопроводной воды (фиг. 15).

Фиг. 14 показывает, что 40<sup>й</sup> - 95<sup>й</sup> процентили размера частиц (микроны) увеличились через 5 часов после приготовления. Средний (50<sup>й</sup> процентиль) размер частиц увеличился приблизительно от 3 до 6 микрон, тогда как верхний 95<sup>й</sup> процентиль увеличился приблизительно с 6 до 38 микрон.

Фиг. 15 показывает, что 40<sup>й</sup> - 95<sup>й</sup> процентили размера частиц (микроны) также увеличились в размере через 5 часов после приготовления. Средний (50<sup>й</sup> процентиль) размер частиц увеличился с 3 до 7 микрон, а верхний 95<sup>й</sup> процентиль увеличился с 7 до 38 микрон. Это означает, что ККМ ниже 3% Mogwet™ в водопроводной воде.

Фиг. 16 и 17 показывают 10<sup>й</sup> - 95<sup>й</sup> процентили размера частиц (микроны) дисперсии тонкоизмельчённой серы полученной при 100 Гц с использованием 5% Mogwet™ в течение времени (часы) либо с деминерализованной (фиг. 16), либо с водопроводной водой (фиг. 17).

Фиг. 16 показывает, что 30<sup>й</sup> - 95<sup>й</sup> процентиль размера частиц (микрон) значительно увеличился в размере через 5 часов после приготовления, причём 95-й процентиль

увеличился почти сразу после получения. Средний (50<sup>й</sup> перцентиль) размер частиц увеличился приблизительно с 2,5 до 8 микрон, тогда как 95<sup>й</sup> перцентиль увеличился с 6 до 33 микрон.

Фиг. 17 показывает 10<sup>й</sup> - 95<sup>й</sup> перцентили размеров частиц (микрон), которые значительно увеличились в размере через 5 часов после приготовления, где 90<sup>й</sup> и 95<sup>й</sup> перцентили увеличились сразу после приготовления. Нижний 10<sup>й</sup> перцентиль размера частиц увеличился приблизительно с 0,7 до 2 микрон, средний (50<sup>й</sup> перцентиль) увеличился приблизительно с 2,6 до 12 микрон, а верхний 95<sup>й</sup> перцентиль увеличился приблизительно с 5 до 37 микрон.

Наблюдаемые изменения в размере частиц позволяют предполагать, что для образцов деминерализованной воды, содержащих менее 1,25% Morwet™, размер частиц по существу не изменился. Между 1,25% Morwet™ и 3% Morwet™ изменялся только верхний перцентиль размера частиц. При концентрации Morwet™ более 3% большинство перцентилей размера частиц значительно увеличиваются в размерах. Для водопроводной воды небольшое увеличение размера частиц в верхних перцентилях размера частиц наблюдалось между 1,5% и 3% Morwet™, но не наблюдалось значительных изменений для среднего или нижнего перцентилей размера частиц. При 3% Morwet™ и выше наблюдались значительные изменения размера частиц для всех перцентилей размера частиц. Это позволяет предположить, что ККМ для деминерализованной воды составляет 1 - 1,25% Morwet™, а для водопроводной воды 2 - 3% Morwet™. При этих концентрациях Morwet™ значительное растворение серы происходит в процессе гомогенизации и вызывает значительный рост частиц при охлаждении.

Пример 4: Методы определения PSD дисперсии тонкоизмельчённой серы в течении времени с 1,5% или 5,0% MorweMKM в перемешанном или отстоявшемся состоянии.

Дисперсии тонкоизмельчённой серы, которые были протестированы и контролировались, приготовлены следующим образом:

1. 1,5% Morwet™ + деминерализованная вода
2. 5% Morwet™ + деминерализованная вода

Жидкую дисперсию тонкоизмельчённой серы готовят при 100 Гц и содержании серы около 65% и отбирают в сосуды. Один образец сохраняют в виде суспензии, непрерывно перемешиваемой мешалкой, а другой образец оставляют для осаждения. PSD обоих образцов измеряют ежедневно в течение 7 дней, а затем еженедельно в течение 4 недель.

На 4 день 100 г как перемешанных, так и осажённых образцов переносят в новый

сосуд и добавляют порошок Morwet™ до конечной концентрации Morwet™ 5%. Образцы 5% Morwet™ хранят в тех же условиях, что и выше, и измеряют ежедневно в течение одной недели и еженедельно в течение одного месяца. Все измерения представляют собой средние значения трёх повторов со стандартными ошибками.

Фиг. 18 показывает PSD P50 образцов, в которых концентрация Morwet™ не изменялась. Представляется, что перемешивание образца задерживает рост частиц. Между 0 и 1 днем размер частиц перемешанного образца увеличился с 0,5 до 3 микрон, тогда как размер частиц осевшего образца увеличился сразу после получения до 3,5 микрон (день 0). Это позволяет предполагать, что перемешивание после приготовления задерживает осаждение растворённой серы на существующих частицах, таким образом задерживая рост частиц.

Фиг. 19 показывает средний перцентиль PSD (P50, мкм) для тех образцов, где к обработкам был добавлен дополнительный Morwet™ (в День 4) для достижения общей концентрации 5,0%. При добавлении дополнительного поверхностно-активного вещества не наблюдалось значительного изменения размера частиц.

Пример 5: Методы определения ККМ дисперсии тонкоизмельчённой серы при различных концентрациях Triton X-405™ в водопроводной воде

Следующие дисперсии тонкоизмельчённой серы протестированы и контролировались:

| Концентрация поверхностно-активного вещества (% масс. Triton X-405™) in диспергирующий раствор | Тип воды           |
|--|--------------------|
| 1%   | водопроводная вода |
| 1,5%   | водопроводная вода |
| 2%   | водопроводная вода |
| 5%   | водопроводная вода |

Свежие дисперсии тонкоизмельчённой серы получают при 100 Гц с водопроводной водой при концентрации серы около 60%. Образцы готовят с различными концентрациями поверхностно-активных веществ и немедленно отбирают, и определяют PSD после изготовления. PSD определяют ежечасно или ежедневно до тех пор, пока размер частиц не стабилизировался.

Фиг. 20 - 24 показывают 10<sup>й</sup> - 95<sup>й</sup> процентиля размера частиц (микроны) дисперсии тонкоизмельчённой серы, полученной при 100 Гц с 1%, 1,5%, 2% и 5% Triton X-405™ в течение времени (часы) с водопроводной водой.

Фиг. 20 показывает, что 80<sup>й</sup> - 95<sup>й</sup> перцентиль размера частиц (микрон) увеличился,

при этом 95<sup>й</sup> процентиль увеличился с 6 до 30 микрон через 24 часа после приготовления, а 80-й процентиль увеличился с 5 до 13 микрон. С частицами меньшего размера не было отмечено значительных изменений. Это указывает на то, что ККМ ниже 1% Triton X-405TM в водопроводной воде.

Фиг. 21 показывает, что 70<sup>й</sup> - 95<sup>й</sup> процентиля размера частиц (микроны) увеличились. 70<sup>й</sup> процентиль размера частиц увеличился с 3 до 9 микрон, а верхний 95<sup>й</sup> процентиль размера частиц увеличился с 6 до 40 микрон.

Фиг. 22 показывает, что 50<sup>й</sup> - 95<sup>й</sup> процентиля увеличились, при этом 95<sup>й</sup> процентиль увеличился с 5 до 40 микрон, а среднее значение (50-й процентиль) увеличилось с 3 до 11 микрон.

Фиг. 23 показывает, что 10<sup>й</sup> - 95<sup>й</sup> процентиля размера частиц увеличились. 10<sup>й</sup> процентиль увеличился от менее 1 микрона до 7 микрон, а верхний 95<sup>й</sup> процентиль размера частиц увеличился с 7 до 60 микрон.

Наблюдаемые изменения в размере частиц позволяют предполагать, что для образцов водопроводной воды, содержащих менее 1,5% Triton X405TM, размеры частиц значительно не изменились ниже 80<sup>го</sup> процентиля. Между 1% Triton X405TM и 2% Triton X405TM увеличивались только верхние процентиля размера частиц. При содержании более 2% Triton X405TM большинство процентов размера частиц значительно увеличиваются. Это позволяет предположить, что ККМ для водопроводной воды ниже 1% Triton X405TM. Как и следовало ожидать, ККМ для Triton X405TM в деминерализованной воде должен быть ниже, чем в водопроводной воде.

#### Интерпретация

Ссылки в описании на «одно осуществление», «осуществление» и т.д. указывают, что описанное осуществление может включать конкретный аспект, признак, структуру или характеристику, но не каждое осуществление обязательно включает этот аспект, признак, структуру или характеристику. Более того, такие фразы могут, но не обязательно, относиться к тому же осуществлению, которое упоминается в других частях описания. Кроме того, когда конкретный аспект, признак, структура или характеристика описываются в связи с осуществлением, специалист в данной области техники может затрагивать такой модуль, аспект, признак, структуру или характеристику, или связать их с другими осуществлениями, независимо от того, описаны они или нет в явном виде. Другими словами, любой модуль, элемент или функция могут быть объединены с любым другим элементом или функцией в различных осуществлениях, если нет очевидной или внутренней несовместимости, или она специально исключена.

Следует отметить, что формула изобретения может быть составлена таким образом, чтобы исключить любой необязательный элемент. Как таковое, это заключение предназначено для того, чтобы служить предшествующей основой для использования исключительной терминологии, такой как "исключительно", "только" и тому подобное, в связи с изложением элементов формулы изобретения или использованием "отрицательного" ограничения. Термины "предпочтительно", "предпочтительный", "предпочитают", "необязательно", "может" и аналогичные термины используются для указания на то, что упоминаемый элемент, условие или этап является необязательным (не обязательным) признаком изобретения.

Формы единственного числа «один», «любой» и «этот» включают множественное число, если контекст явно не диктует иное. Термин «и/или» означает любой из элементов, любую комбинацию элементов или все элементы, с которыми связан этот термин. Фраза «один или более» легко понятна специалисту в данной области техники, особенно при чтении в контексте её использования.

Термин «около» может относиться к изменению в пределах  $\pm 5\%$ ,  $\pm 10\%$ ,  $\pm 20\%$  или  $\pm 25\%$  от указанного значения. Например, «около 50» процентов в некоторых осуществлениях может иметь отклонение от 45 до 55 процентов. Для целочисленных диапазонов термин «около» может включать на одно или два целых числа больше и/или меньше указанного целого числа на каждом конце диапазона. Если в описании не указано иное, термин «около» предназначен для включения значений и диапазонов, близких к приведённому значению или диапазону, которые эквивалентны с точки зрения функциональности композиции или осуществления.

Как будет понятно специалисту в данной области техники, для любых и всех целей, в частности, с точки зрения предоставления письменного описания, все перечисленные в заявке диапазоны также охватывают любые и все возможные поддиапазоны и комбинации поддиапазонов, а также отдельные значения, составляющие диапазон, в частности, целочисленные значения. Указанный диапазон включает каждое конкретное значение, целое, десятичное число или единичный элемент в пределах диапазона. Любой указанный диапазон можно легко распознать как достаточно описывающий и позволяющий разбить один и тот же диапазон по меньшей мере на равные половины, трети, четверти, пятые или десятые части. В качестве неограничивающего примера каждый обсуждаемый в заявке диапазон можно легко разбить на нижнюю треть, среднюю треть и верхнюю треть и т. д.

Как также будет понятно специалисту в данной области техники, все выражения, такие как «между», «до», «по меньшей мере», «более», «менее», «более чем», «или более»

и т.п. включают перечисленное количество(а), и такие термины относятся к диапазонам, которые впоследствии могут быть разбиты на поддиапазоны, как описано выше. Таким же образом все указанные здесь соотношения также включают все суб- соотношения, попадающие в более широкое соотношение.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ приготовления тонкоизмельчённой серы, включающий стадии:
  - (а) приготовления эмульсии жидкой серы в водном диспергирующем растворе, включающем поверхностно-активное вещество с концентрацией ниже 1,5% масс. и ниже его критической концентрации мицеллообразования (ККМ); и
  - (б) отверждение капель жидкой серы для получения суспензии тонкоизмельчённой серы.
2. Способ по п. 1, в котором количество поверхностно-активного вещества оптимизируют путём измерения ККМ в растворе и определения оптимальной концентрации поверхностно-активного вещества, которая минимизирует размер частиц и/или изменение размера частиц.
3. Способ по п. 1 или 2, в котором концентрация поверхностно-активного вещества составляет менее около 75%, 50%, 40%, 30% или 20% его ККМ.
4. Способ по любому из пп. 1 - 3, в котором поверхностно-активное вещество включает анионное поверхностно-активное вещество или неионногенное поверхностно-активное вещество.
5. Способ по п. 4, в котором поверхностно-активное вещество включает нафталинсульфонат или октилфенолэтоксилат.
6. Способ по любому из пп. 1 - 5, в котором концентрация поверхностно-активного вещества составляет менее около 0,75% масс.
7. Способ по любому из пп. 1 - 6, в котором диспергирующий раствор готовят из деминерализованной воды.
8. Способ по любому из пп. 1 - 7, включающий дополнительную стадию периодического перемешивания суспензии тонкоизмельчённой твёрдой серы.
9. Тонкоизмельчённая сера, имеющая средний или медианный размер частиц около 5 мкм или менее, или предпочтительно около 3 мкм менее.
10. Тонкоизмельчённая сера по п. 9, в котором 95% частиц имеют размер менее 12, 10, 9 или 8 микрон.
11. Тонкоизмельчённая сера, диспергированная в растворе, содержащем водный диспергирующий агент, включающий поверхностно-активное вещество в концентрации ниже 1,5% масс. и ниже его критической концентрации мицеллообразования (ККМ).
12. Сера по п. 11, в которой средний или медианный размер частиц составляет менее около 5 мкм или менее около 3 мкм, и средний или медианный размер частиц по существу не увеличивается в течение 24 часов, 2, 3, 4, 5, 6, 7 или 30 дней.

13. Сера по пп. 11 или 12, в которой средний или медианный размер частиц менее 50<sup>й</sup>, 60<sup>й</sup>, 70<sup>й</sup>, 80<sup>й</sup>, 90<sup>й</sup> или 95<sup>й</sup> процентиля по существу не увеличивается во времени.

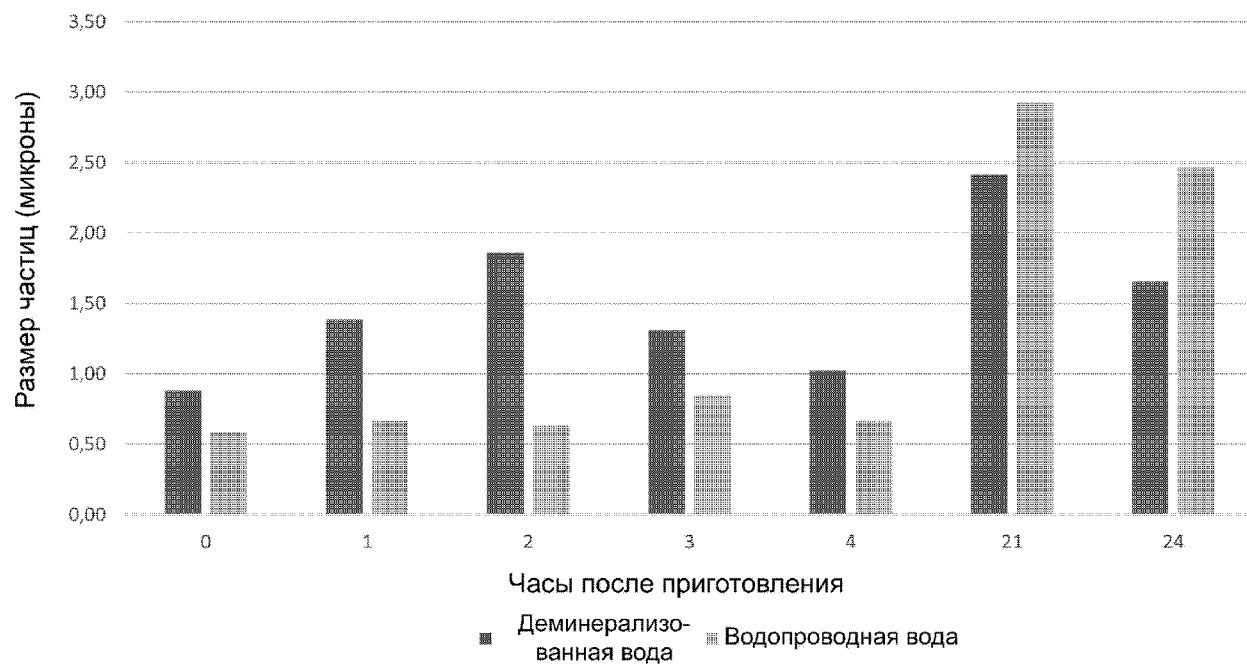
14. Сера по любому из пп. 11 - 13, дополнительно включающая соль удобрения, такую как мочевины - нитрат аммония (UAN), сульфат аммония, полифосфат аммония (APP).

15. Сера по любому из пп. 11 - 14, дополнительно включающая гербицид, пестицид или фунгицид.

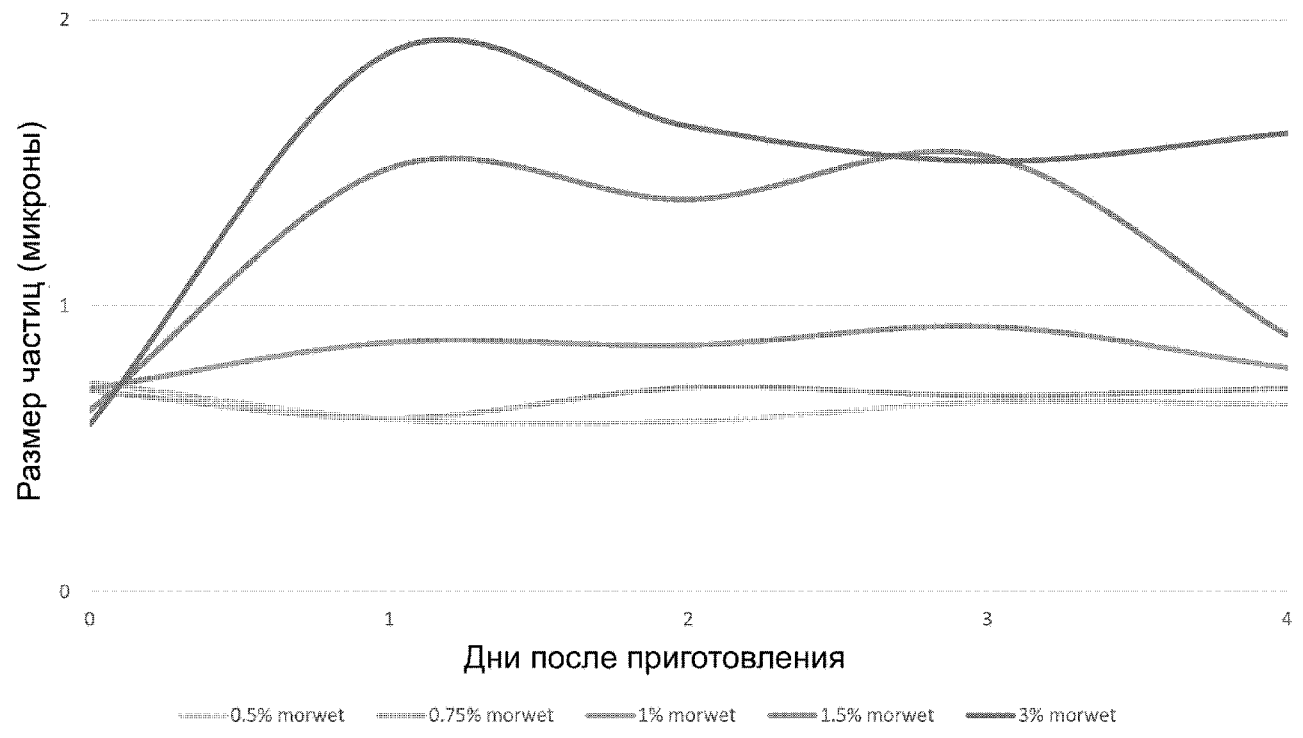
16. Сера по любому из пп. 11 - 15, дополнительно включающая суспендирующий агент, такой как полисахарид, такой как замещённый или незамещённый крахмал, пектат, альгинат, каррагенат, гуммиарабик, гуаровая камедь и ксантановая камедь или глина.

17. Сера по любому из пп. 11- 16, в которой раствор не содержит солубилизированной серы.

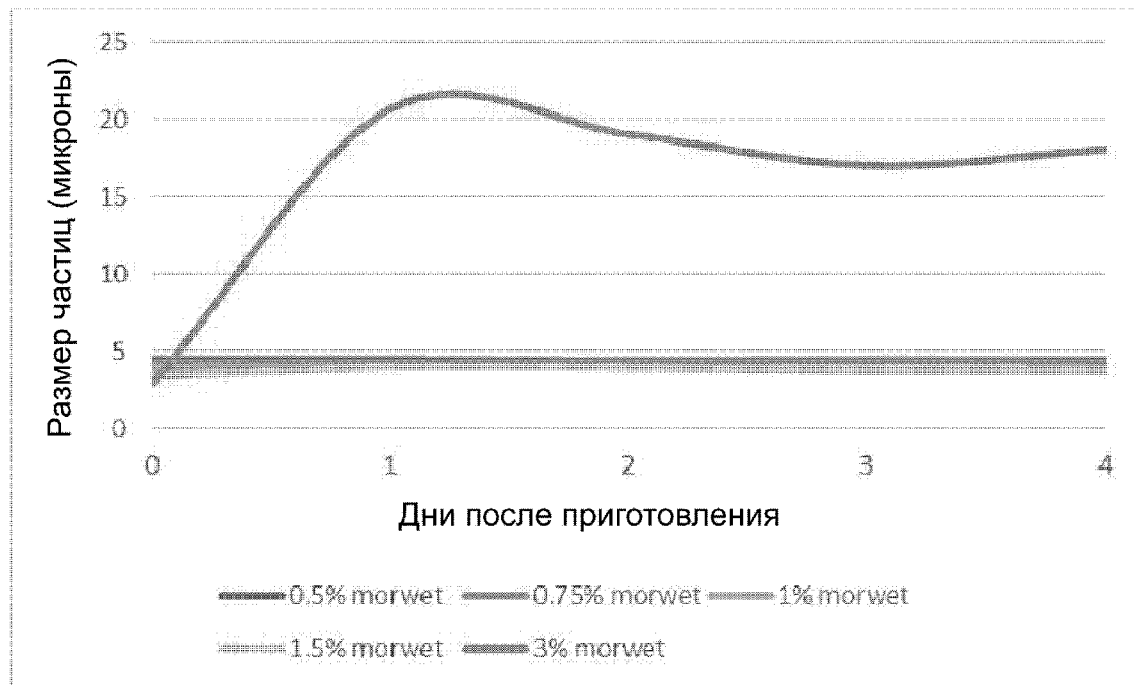




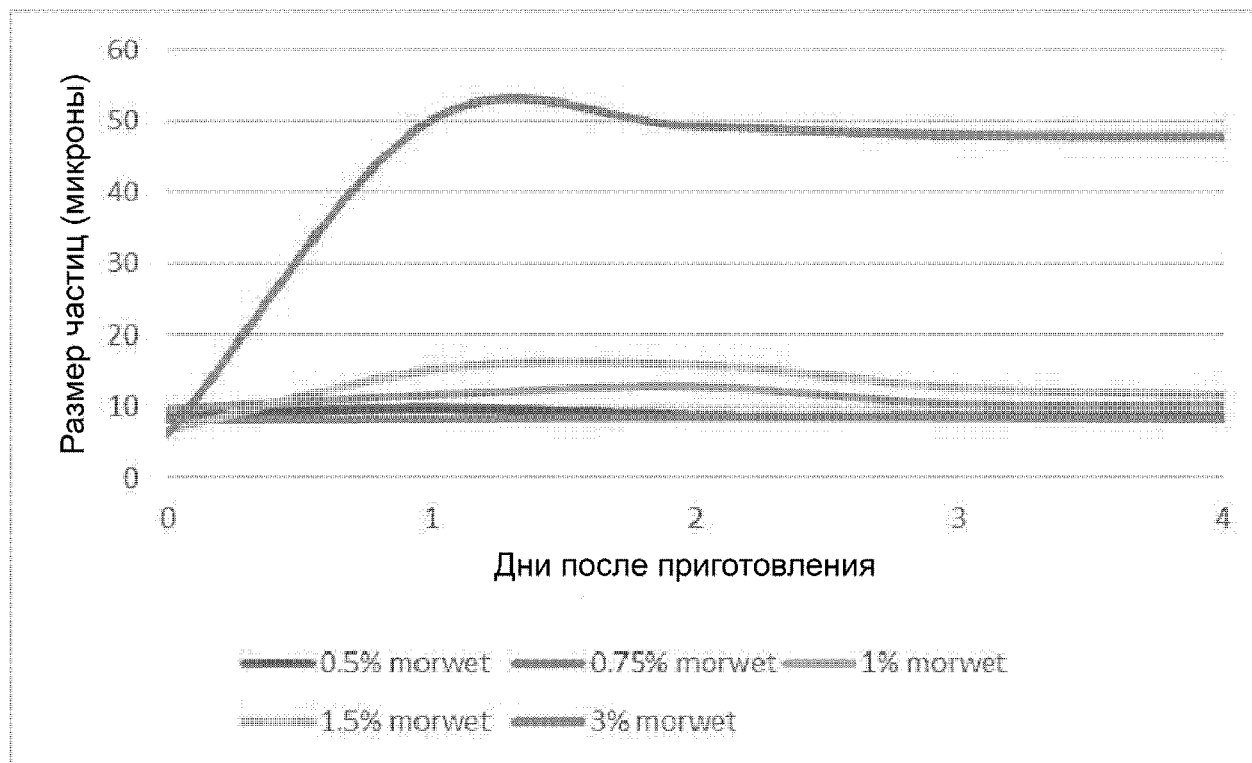
Фиг. 1



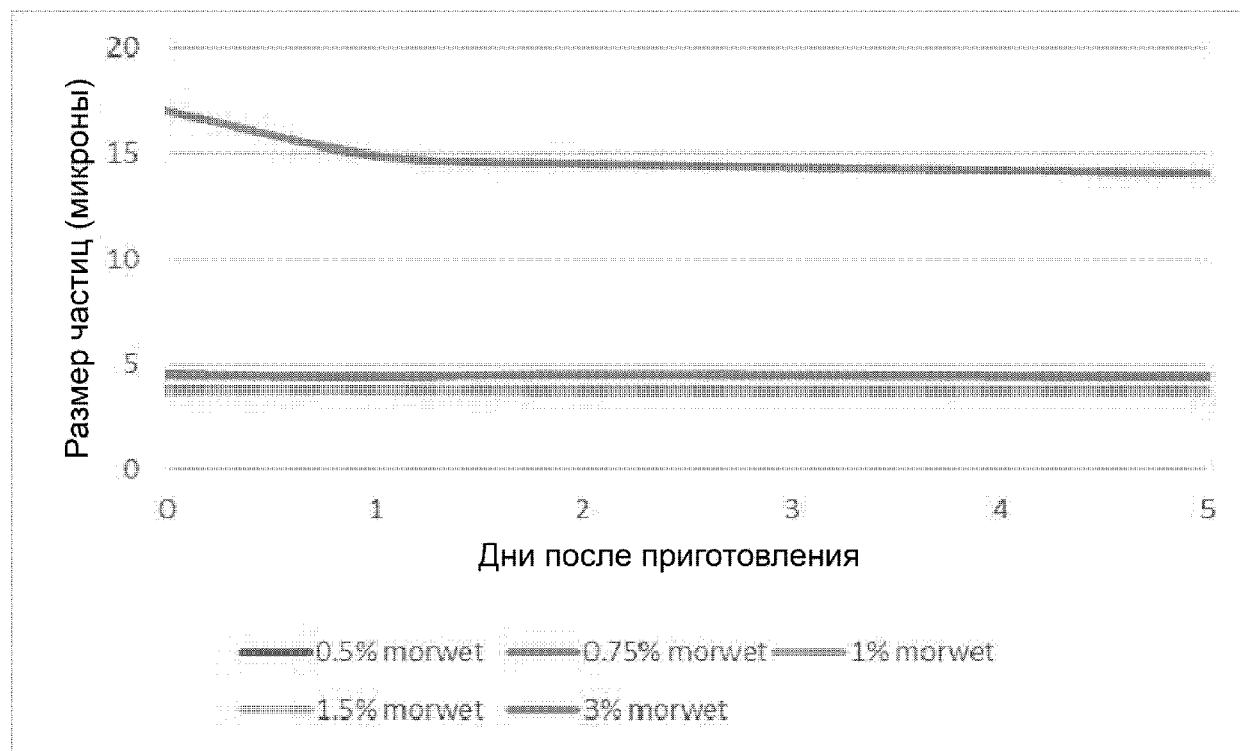
Фиг. 2



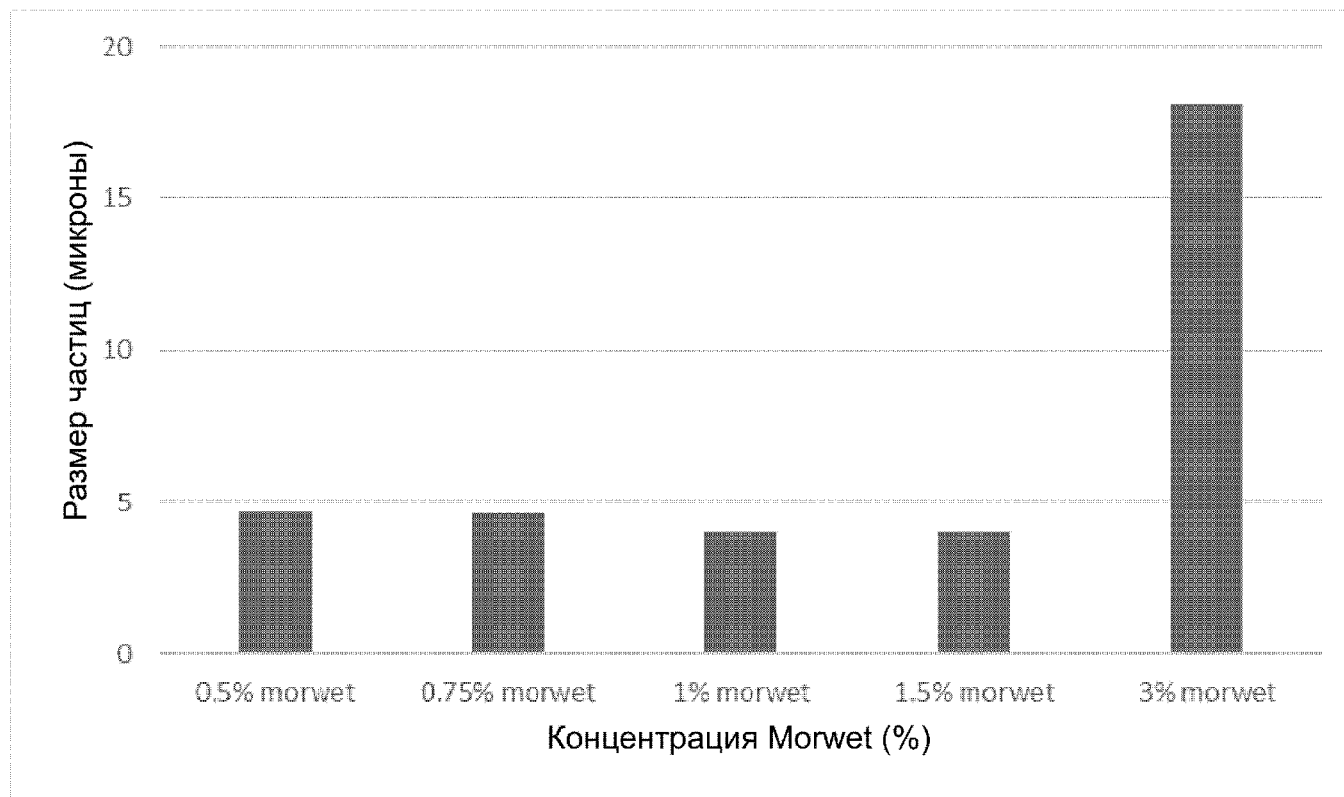
Фиг. 3



Фиг. 4

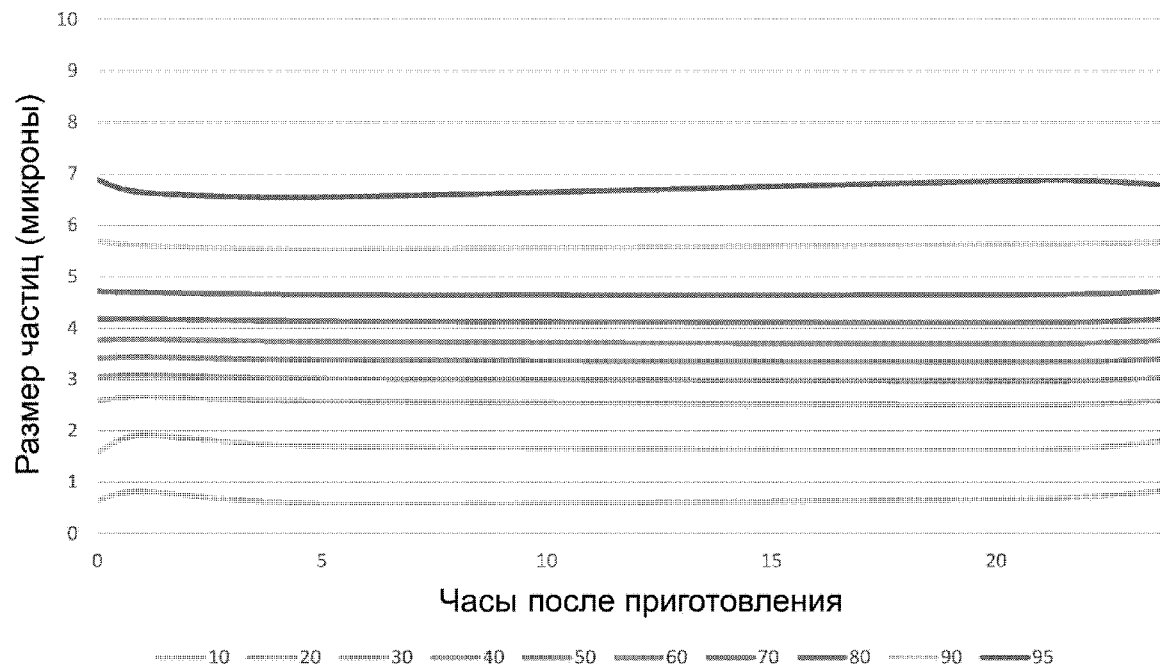


Фиг. 5



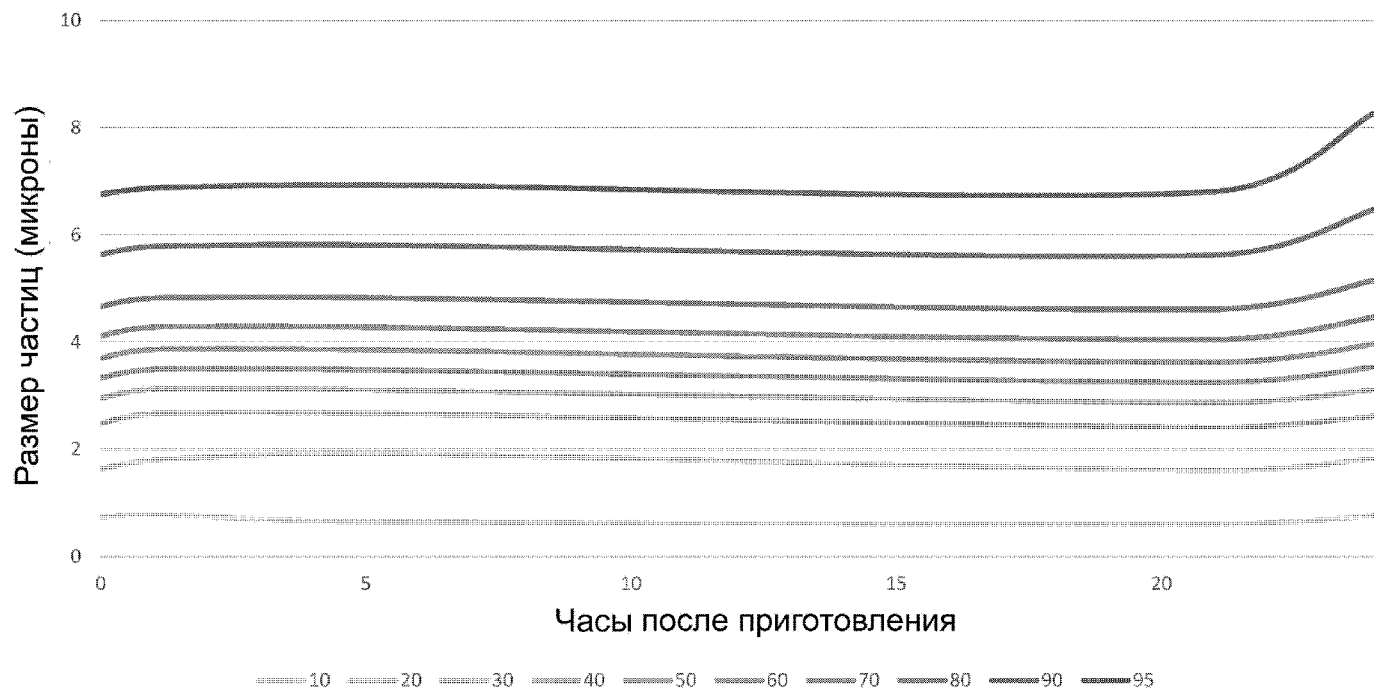
Фиг. 6

### Деминерализованная вода 1% Morwet



Фиг. 7

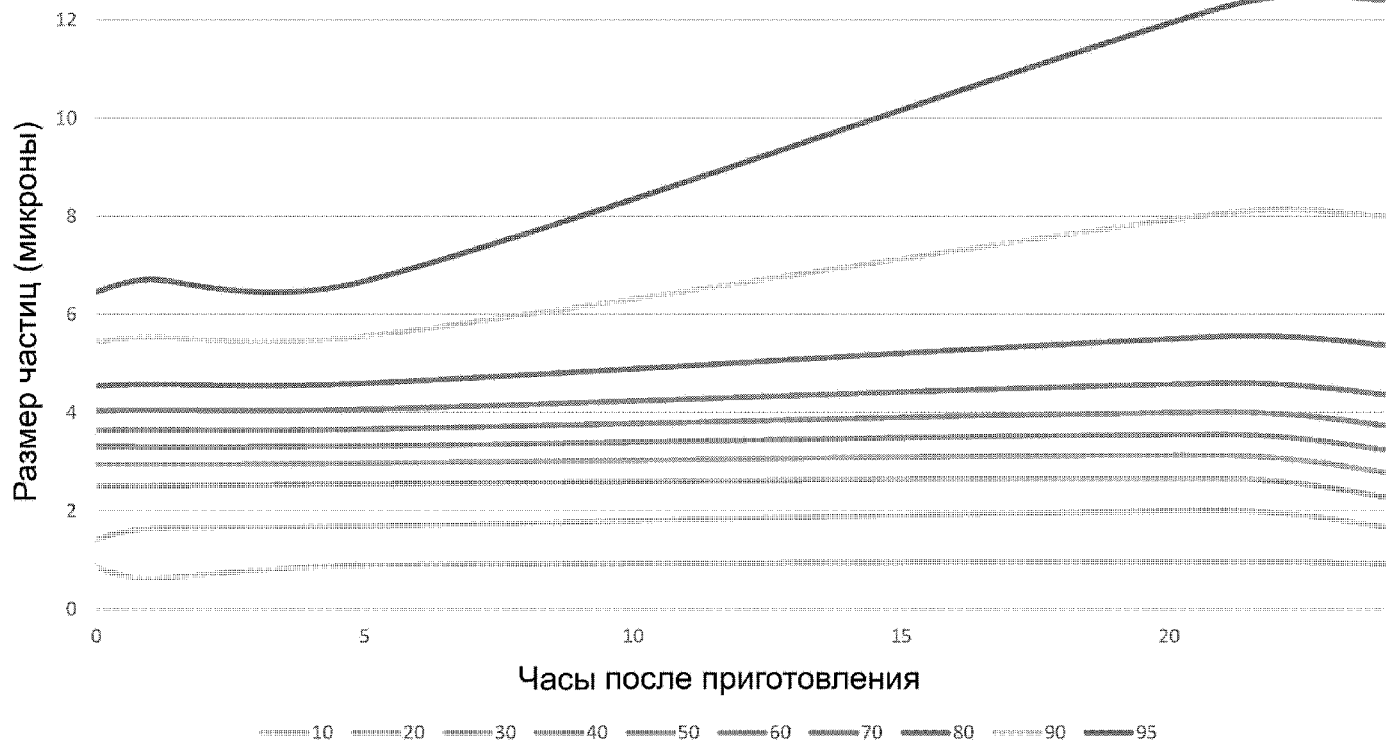
Водопроводная вода 1% Morwet



Фиг. 8

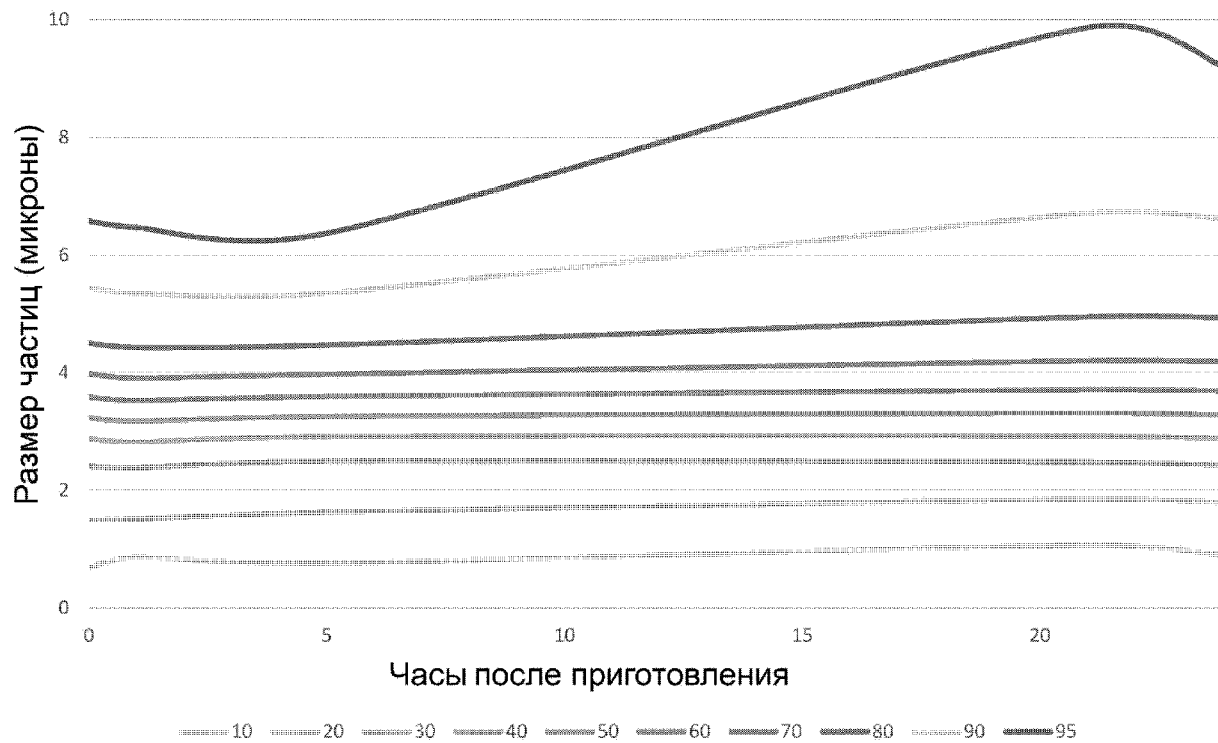


Деминерализованная вода 1,25% Morwet



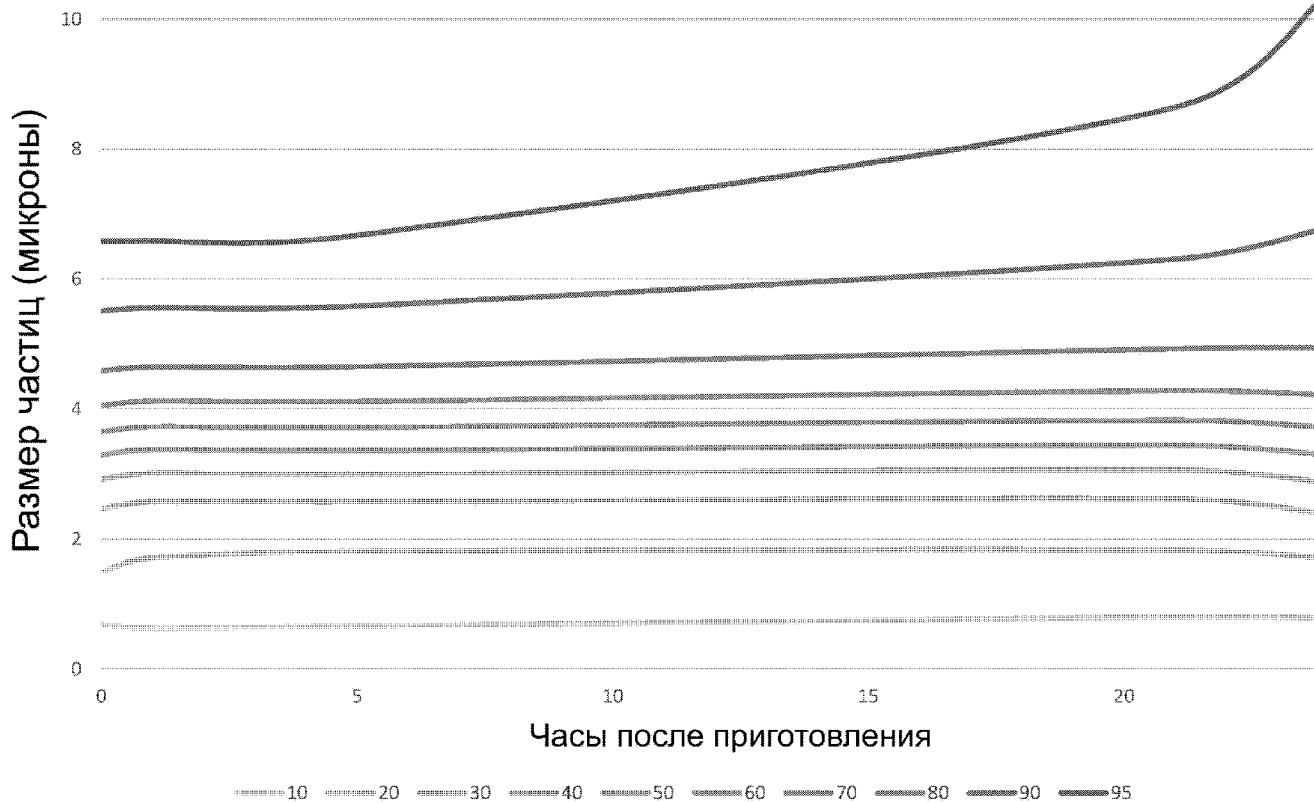
Фиг. 9

Деминерализованная вода 1,25% Morwet

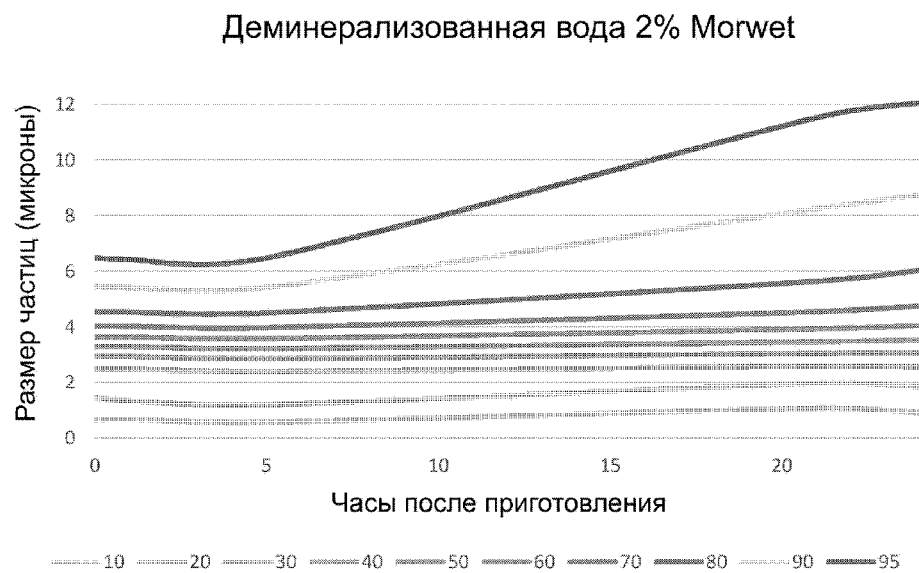


Фиг. 10

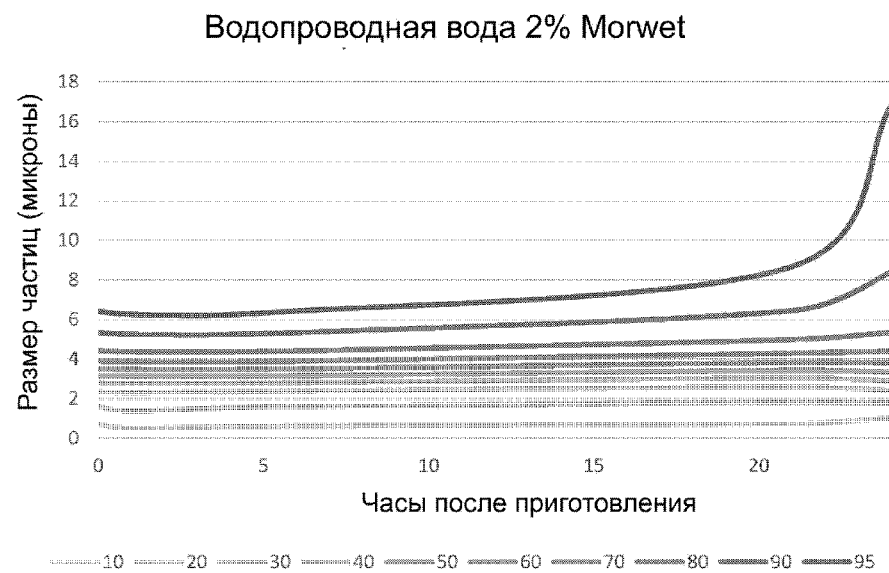
Водопроводная вода 1,5% Morwet



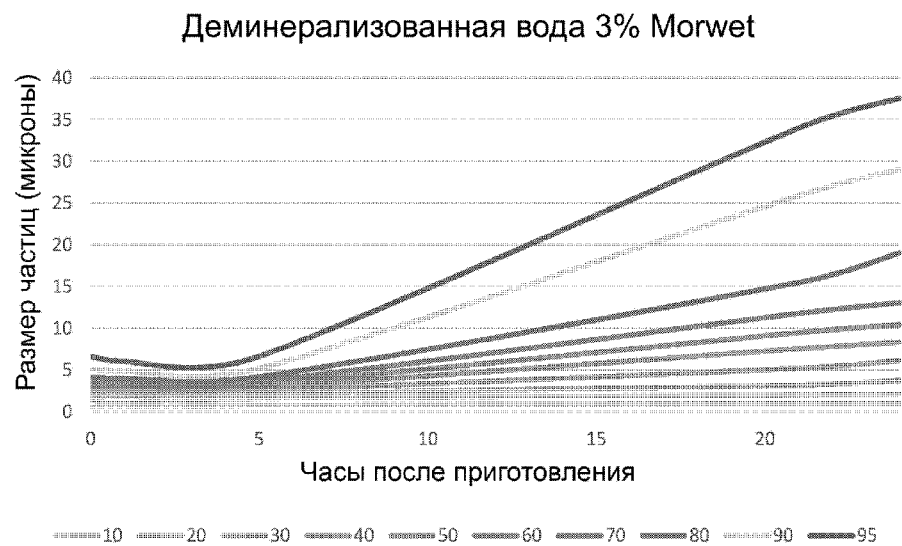
Фиг. 11



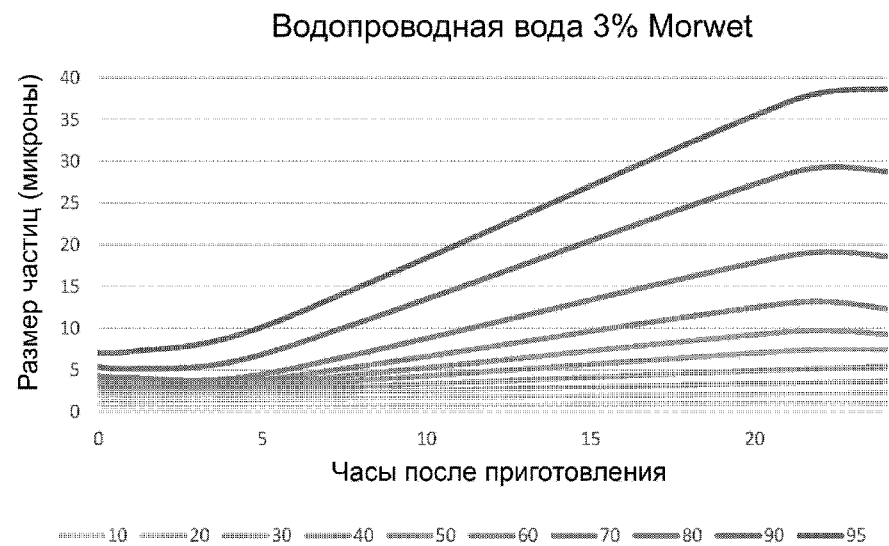
Фиг. 12



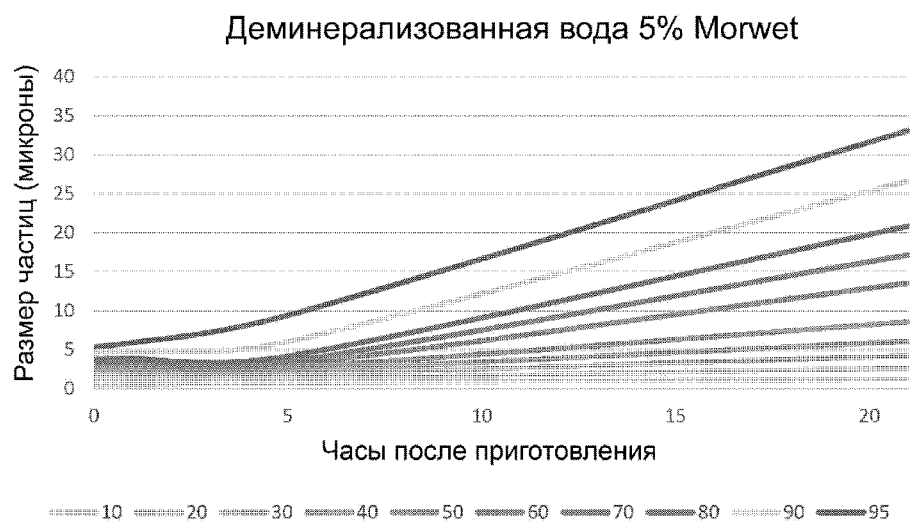
Фиг. 13



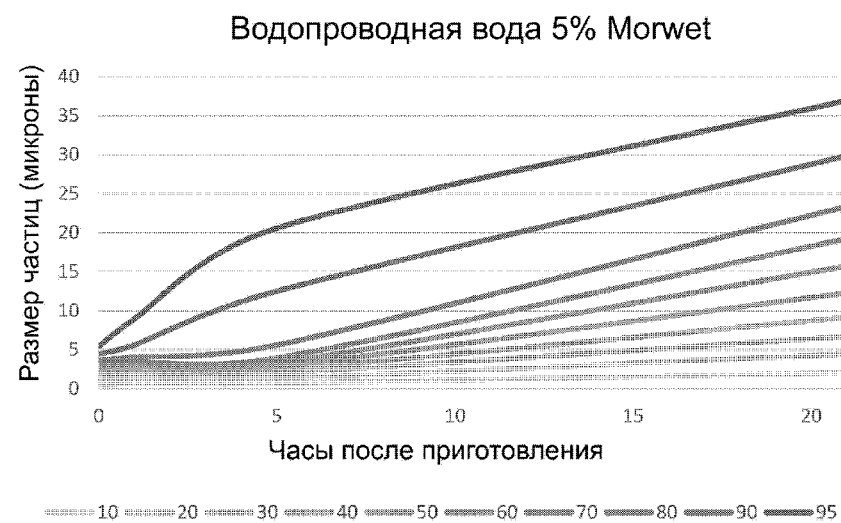
Фиг. 14



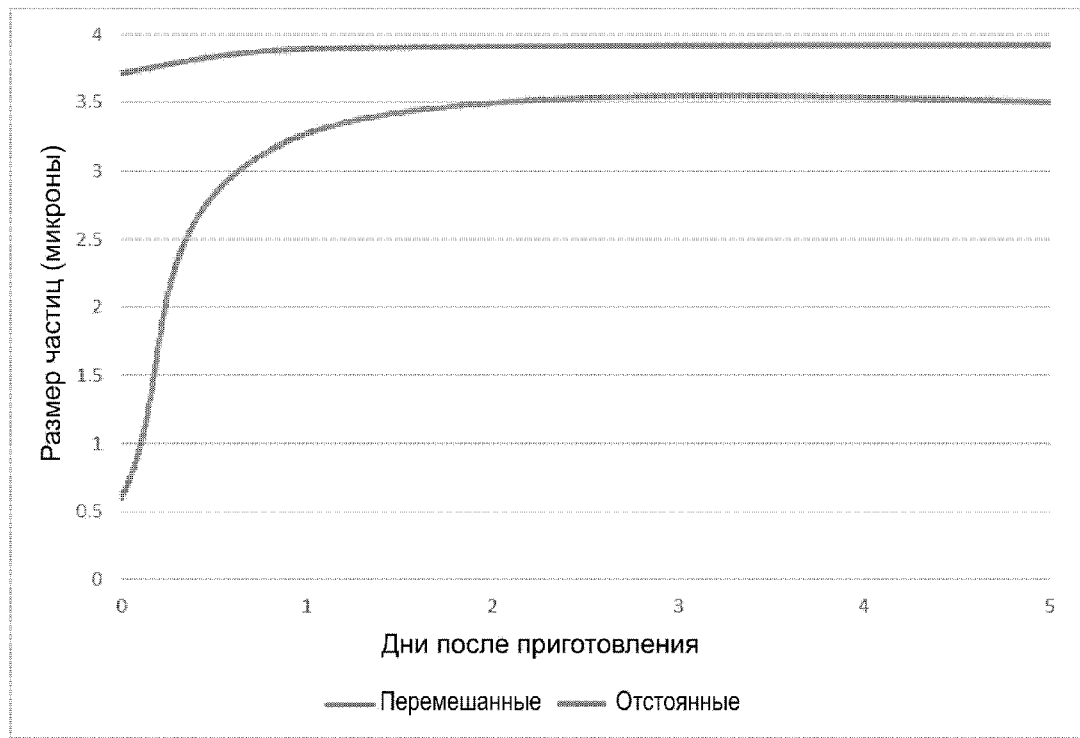
Фиг. 15



Фиг. 16



Фиг. 17

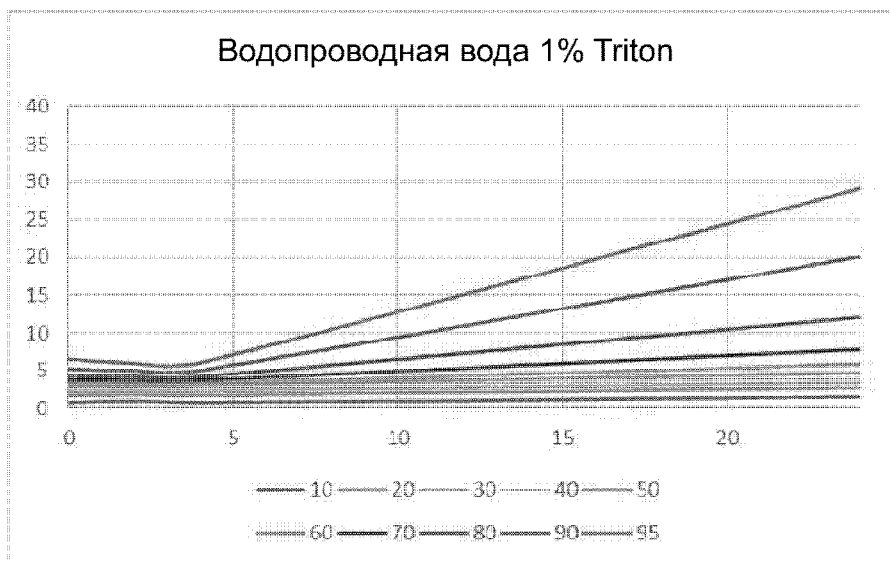


Фиг. 18

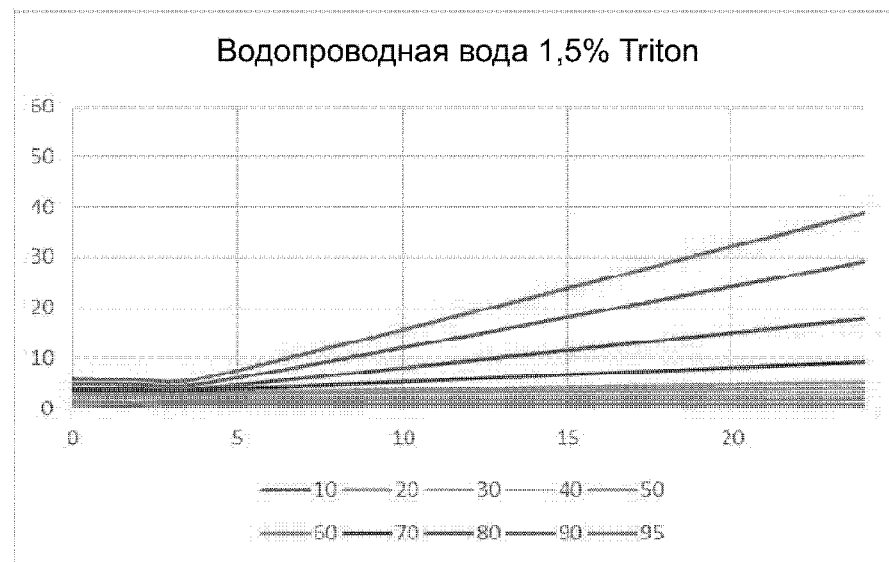


Фиг. 19

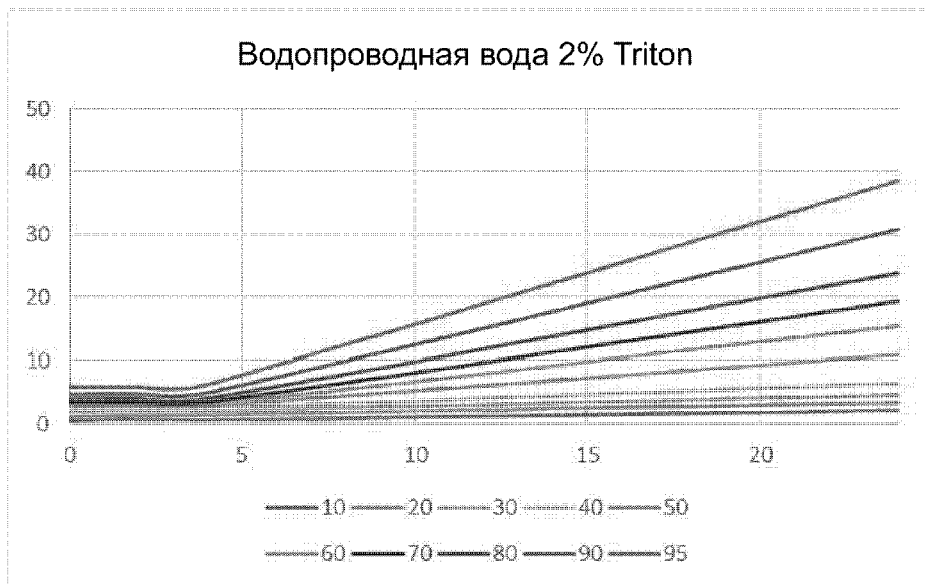




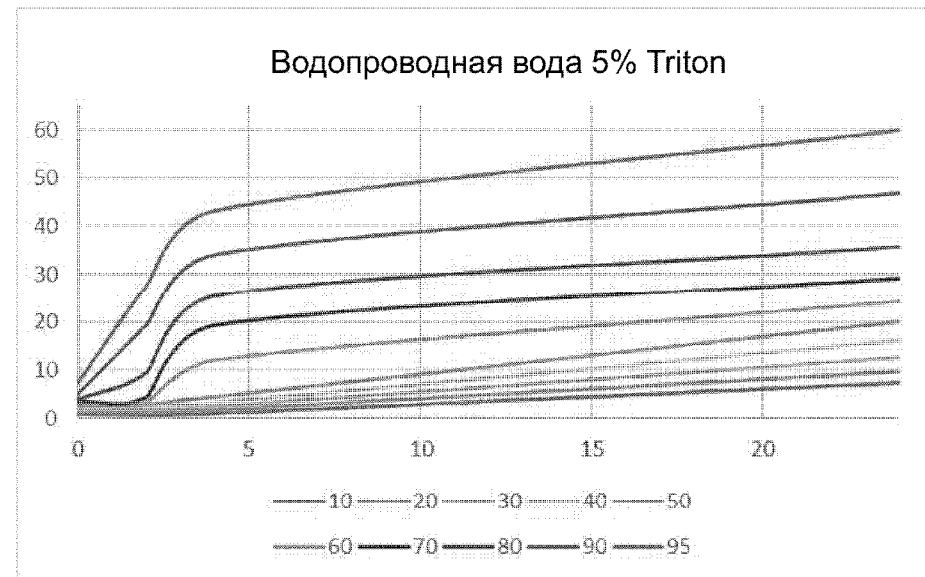
Фиг. 20



Фиг. 21



Фиг. 22



Фиг. 23