

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **042038**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2022.12.29**

(21) Номер заявки  
**202100220**

(22) Дата подачи заявки  
**2021.08.30**

(51) Int. Cl. **C01B 17/43** (2006.01)  
**C05G 3/00** (2020.01)  
**C05D 1/00** (2006.01)  
**C05D 5/00** (2006.01)

---

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИИ, СОДЕРЖАЩЕЙ ПОЛИСУЛЬФИД КАЛЬЦИЯ ИЛИ МАГНИЯ, И РОСТСТИМУЛИРУЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ**

---

(43) **2022.12.26**

(96) **2021000107 (RU) 2021.08.30**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ  
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ  
ИННОВАЦИОННОЕ  
ПРЕДПРИЯТИЕ "СУЛЬФИДНЫЕ  
ТЕХНОЛОГИИ" (RU)**

(56) КУХАРСКИЙ М. и др. Лабораторные работы по химии и технологии полимерных материалов, Москва, 1965, с. 266, строки 21-23, 27-32 снизу  
EP-A1-3819282  
EA-B1-027406  
EA-A1-201900142  
RU-C1-2411712

(72) Изобретатель:  
**Массалимов Исмаил Александрович,  
Массалимов Бурхан Исмаилович,  
Бонданк Максим Викторович,  
Ильясова Римма Рашидовна,  
Мустафин Асхат Газизьянович (RU)**

---

(57) Изобретение относится к сельскому хозяйству и может быть использовано при производстве серосодержащих удобрений. Предложен способ получения композиции, содержащей полисульфид кальция или магния, нитрат калия и воду, включающий взаимодействие между нитратом кальция или магния и гидроксидом калия в водной среде при непрерывном перемешивании и повышении температуры до 50°C с образованием гидроксида кальция или магния и нитрата калия с последующим добавлением измельченной элементарной серы со средним размером частиц 40 мкм при непрерывном перемешивании при температуре 80°C в течение 45-60 мин до полного растворения серы с образованием композиции, содержащей полисульфид кальция или магния, нитрат калия и воду. Предложена также ростстимулирующая композиция, включающая смешивание полученных описанным выше способом композиций, содержащих полисульфид кальция или полисульфид магния, в объемном соотношении 1:1, с добавлением водоудерживающей добавки и по меньшей мере одного неионогенного поверхностно-активного вещества. Изобретение способствует ускорению роста растений и повышению содержания хлорофилла в листьях зерновых и технических культур при безотходном производстве.

---

**B1**

**042038**

**042038**

**B1**

Изобретение относится к сельскому хозяйству и может быть использовано при производстве серо-содержащих удобрений, которые применяют для предпосевной и некорневой подкормки растений с целью ускорения их роста, повышения качества плодов и урожайности культур.

Одной из основных проблем для сельского хозяйства в настоящее время является проблема чрезмерно большого применения пестицидов, возникшая из-за необходимости защиты урожая от болезней, вредителей, сорной растительности и получения высоких урожаев. В связи с этим приходится отказываться от многих традиционных широко известных препаратов и в настоящее время составлен список препаратов органического земледелия, в который входят препараты, не представляющие опасность для человека и окружающей среды.

Одним из наиболее востребованных химических элементов наряду с азотом, калием и фосфором является сера - важный элемент питания растений [Sulphur in Plants January 2003 Publisher: Springer Editor: Y.P Abrol, Altaf Ahmad (eds.), 398 p. DOI:10.1007/978-94-017-0289-8\_14]. Это объясняется тем, что она входит в состав белков, витаминов, участвует в формировании большинства ферментов, масел, играет важную роль в окислительно-восстановительных реакциях культур. Также она улучшает усвоение соединений азота сельскохозяйственными культурами и предотвращает образование небелковых форм азотистых соединений (нитратов, нитритов и др.) в товарной продукции, чем и обеспечивает ее высокое качество. Дефицит серы приводит к тому, что растение плохо усваивает азот. И даже на подкормленных азотными удобрениями полях с дефицитом серы азот просто вымывается. Этот элемент все чаще называют четвертым по значимости за ту роль, которую сера играет в вегетации растений. Сера участвует в образовании хлорофилла, производстве белка, синтезе масел и других важных процессах вегетации растений. Ее недостаток сказывается на количестве и качестве урожая.

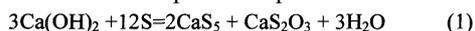
Проблема обеспечения полноценного развития растений решается внесением серы в почву и листовой обработкой в виде серосодержащих соединений, например, таких как сульфат калия, сернокислый марганец и аммоний, сульфат аммония-натрия, сульфат магния. Эффективность некорневой обработки растений обусловлена тем, что на определенных стадиях позволяет создавать благоприятные условия для развития растений. Степень и скорость усвоения элементов питания из удобрений через листву значительно выше, чем при внесении удобрений в грунт. Кроме того, некорневая обработка позволяет проводить некоторые подкормки тогда, когда активность корневой системы со временем угасает. Все большее применение находят полисульфиды кальция, натрия, калия, которые являются источниками высокодисперсной серы в достаточно большом количестве. Кроме того, полисульфидные соединения являются источниками других ценных элементов (кальция, калия) для питания растений.

Роль кальция в растении велика. Кальций присутствует в виде протопектата в срединных пластинках клеточных стенок и, кроме того, инкрустирует оболочки клеток. Функционируя как антагонист по отношению к калию и магнию при поддержании обводненности клеточных коллоидов, кальций играет специфическую роль в обмене веществ в растении. Он повышает пластичность клеточных оболочек и способствует делению и растяжению клеток. Особое значение кальция заключается в устранении токсического действия других элементов, в особенности Cu, Fe, Zn и Sr. Пока растение получает эти элементы лишь в незначительных количествах, кальций требуется растениям лишь в микродозах. Токсическое действие ионов алюминия почвы на растения также смягчается присутствием ионов кальция.

Роль магния в растении также велика. Магний входит в состав хлорофилла, что определяет его значение в жизни растений. Участвует в углеводном обмене, действии ферментов и в образовании плодов. При недостаточном количестве магний усиленно передвигается из листьев в репродуктивные органы. При недостатке магния растение заболевает хлорозом. При достаточном содержании калия в клетках растений улучшается процесс ассимиляции азота, одного из важнейших элементов для жизнедеятельности растения, и формирования протеинов. Калий также способствует регуляции водного баланса растений. Растения, в которых содержится достаточное количество калия, способны эффективнее использовать почвенную влагу по сравнению с растениями с дефицитом калия.

Все эти три элемента доставляются растению некорневой обработкой в составе полисульфидов, которые в природе не встречаются и получают синтезом соответствующих соединений. Если с получением полисульфида калия проблем не существует, и его можно синтезировать при 50°C прямой реакцией между серой и гидроксидом калия в водной среде, то при получении полисульфидов кальция и магния существуют определенные проблемы. Для полисульфидов щелочноземельных металлов, в частности кальция, вышеназванные простые методы синтеза ограничены в применении. Прямое взаимодействие кальция и серы невозможно из-за недостаточно высокой устойчивости полисульфидов кальция при повышенных температурах. Наиболее широко известен полисульфид кальция, который используется в качестве экологически безопасного фунгицида. Известен способ получения полисульфида кальция взаимодействием оксида кальция с серой в воде при 100°C и соотношении компонентов по массе S:CaO:H<sub>2</sub>O=10:5:85 [Позин М.Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). 4.1. М.: Химия, 1974, с. 502]. Процесс начинают взаимодействием CaO с частью воды (гашение извести и образование гидроксида кальция - Ca(OH)<sub>2</sub>), а затем добавляют серу в виде пасты (измельчение с добавлением воды) или сухом молотом виде. Иными словами, получают полисульфид кальция прямой реакцией соединения между серой и гидроксидом кальция согласно уравне-

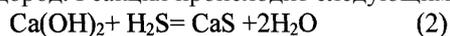
нию [H.F. Edward, J.R. Withrow. Soluble lime sulphur composition. US 1437838, опубл. 05.12.1922]



Уравнение (1) является основным способом синтеза полисульфида кальция, на его основе на протяжении многих десятилетий готовят препаративные формы серосодержащих фунгицидов. В последнее время этот способ стал основой для приготовления эффективных стимуляторов роста [Массалимов И.А., Гайфулин Р.Р., Мустафин А.Г. Удобрение и способ обработки пшеницы этим удобрением. RU 2243191, опубл. 27.12.2004; Массалимов И.А., Гайфулин Р.Р. Удобрение, содержащее в качестве действующего вещества высокодисперсную серу. ЕА 028406, опубл. 30.11.2017]. Но недостатком этого способа является большое количество отходов, достигающее 10-30% от количества исходных реагентов. Отходы представляют собой смесь следующих веществ: растворимый в воде полисульфид кальция и нерастворимые сульфит кальция ( $\text{CaSO}_3$ ), непрореагировавшая элементарная сера, карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) и гидроксид кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , которые можно переработать в удобрения, содержащие ценные элементы питания растений - серу, кальций, фосфор [Массалимов И.А., Массалимов Б.И., Буркитбаев М.М., Мустафин А.Г. Способ получения серосодержащего удобрения из отходов производства полисульфида кальция и полученное указанным способом удобрение. RU 2744183, опубл. 03.03.2021].

В течение многих лет для получения полисульфида кальция использовалось и используется уравнение (1) и различные модификации его. Использование добавок водорастворимых аминов в случае двух последних реакций позволяет ускорить процесс и снизить температуру до  $60^\circ\text{C}$  [SU № 1137075, кл. C01B 17/22, опубл. 30.01.1985]. В качестве модифицирующих добавок, приводящих к улучшению условий получения полисульфида кальция, также вводят аммиак, сульфид никеля и сероводород в качестве ускорителя реакции образования полисульфида кальция.

В изобретении [W.H. Volck process for producing lime sulphur compounds. US 1517522, опубл. 02.12.1924] в предпочтительном варианте его осуществления согласно (1) в смеси наряду с серой,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и воды вводится сероводород. Реакция происходит следующим образом:



Реакция протекает легко, требуется только встряхнуть или смешать массу, содержащую гидроксид кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , воду и серу, в закрытом сосуде и подвергнуть массу воздействию сероводорода, поступающего в сосуд из любого подходящего источника.

Известен также метод [Карчевский С.Г., Сангалов Ю.А., Ионов В.И., Исхаков И.И., Лакеев С.Н. Способ получения растворов полисульфида кальция. RU 2523478, опубл. 20.07.2014], в котором предлагается способ получения полисульфида кальция в форме водных, водно-спиртовых и спиртовых растворов, синтез проводится согласно уравнению (1), отличие состоит в том, что в реакционную смесь наряду с серой, гидроксидом кальция и водой подается сероводород. Два последних метода различаются способом подачи сероводорода. Оба последних метода позволяют повысить выход продукта, однако способ сложен в исполнении, так как требует подачу сероводорода в реакционную массу. Специально сероводород получать и хранить сложно, если его получают в процессах сероочистки углеводородов, то наряду с сероводородом в объеме содержатся и другие газы ( $\text{CO}_2$ , меркаптаны и др.), которые могут негативно сказаться на реакции (1).

Имея в виду, что основное применение полисульфид кальция находит в сельском хозяйстве, в настоящем изобретении предложено другое техническое решение, согласно которому получение полисульфидов кальция и магния осуществляется безотходным методом в композиции с солью, которая также необходима при использовании в сельском хозяйстве.

Предложен способ получения композиции, содержащей полисульфид кальция или магния, нитрат калия и воды, включающий взаимодействие между нитратом кальция или магния и гидроксидом калия в водной среде при непрерывном перемешивании и повышении температуры до  $50^\circ\text{C}$  с образованием гидроксида кальция или магния и нитрата калия с последующим добавлением измельченной элементарной серы со средним размером частиц 40 мкм при непрерывном перемешивании при температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 45-60 мин до полного растворения серы с образованием композиции, содержащей полисульфид кальция или магния, нитрат калия и воду. Предложена также ростстимулирующая композиция, включающая смешивание полученных описанным выше способом композиции, содержащей полисульфид кальция, и композиции, содержащей полисульфид магния, в объемном соотношении 1:1, с добавлением водоудерживающей добавки и по меньшей мере одного неионогенного поверхностно-активного вещества.

Ростстимулирующая композиция содержит компоненты при следующем соотношении, мас. %:

Сера	17,3
Калий	8,6
Азот	3,1
Кальций	2,1
Магний	1,2
Водоудерживающая добавка	4,7
Неионогенное поверхностно-активное вещество	0,005
вода	остальное.

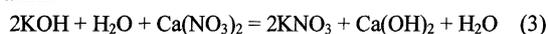
Ростстимулирующая композиция представляет собой водный раствор, который разбавлен водой до концентрации 0,05-2,0% и включает наночастицы элементарной серы и гидроксидов кальция и магния размером в диапазоне 20-25 нм.

Группа изобретений способствует ускорению роста растений и повышению содержания хлорофилла в листьях зерновых и технических культур при безотходном производстве.

В предложенном способе сначала получаем активный гидроксид металла (кальция или магния) из водорастворимой соли: из нитрата кальция  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  или нитрата магния  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , а затем в реакции с элементарной серой получаем полисульфид кальция или магния.

#### 1. Синтез полисульфида кальция.

Проводим реакцию между нитратом кальция ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) и гидроксидом калия (KOH) в водной среде при интенсивном перемешивании



Образовавшуюся суспензию активного  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{KNO}_3$  в водном растворе нагреваем до  $50^\circ\text{C}$  и, не прекращая перемешивания, добавляем измельченную элементарную серу со средним размером частиц 40 мкм

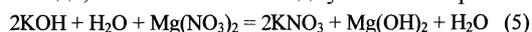


В результате реакции сера будет растворяться с образованием темно-коричневого раствора полисульфида кальция. Для полного растворения серы температуру поднимают до  $80^\circ\text{C}$  и поддерживают в течение 45-60 мин. Затем продукт охлаждают до комнатной температуры и фильтруют. В полученном продукте объемом 1 л раствора плотностью  $1,26 \text{ г/см}^3$  получаем 307,69 г нитрата калия  $\text{KNO}_3$ , 287 г полисульфида кальция  $\text{CaS}_x$  и 405 г воды.

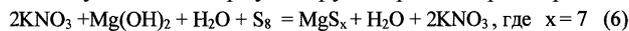
#### 2. Синтез полисульфида магния.

В настоящее время полисульфид магния не применяют на практике, так как его нельзя получить, используя уравнение (1), из-за того, что гидроксид магния  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  практически нерастворим в воде. Растворимость  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в воде равна  $0,0012 \text{ г/100 мл}$ , для примера растворимость  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в воде равна  $0,185 \text{ г/100 мл}$ . Хотя можно предположить, что использование его в агротехнике должно быть чрезвычайно эффективным, так как роль магния и серы в растениях велика. Магний входит в состав хлорофилла, одно это определяет его значение в жизни растений.

Записываем аналог уравнения (3) для магния. Аналогично (3, 4) нитрат магния ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ) и гидроксид калия (KOH) растворяем в воде, затем сливаем в одну емкость при интенсивном перемешивании



Образовавшуюся суспензию активного  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в воде нагреваем до  $50^\circ\text{C}$  и, не прекращая перемешивания, добавляем измельченную элементарную серу со средним размером частиц 40 мкм

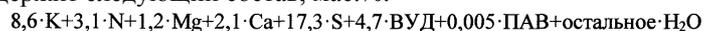


В результате реакции сера будет растворяться с образованием темно-коричневого раствора полисульфида магния. Для полного растворения серы температуру поднимают до  $80^\circ\text{C}$  и поддерживают в течение 45-60 мин. Затем продукт охлаждают до комнатной температуры и фильтруют. В объеме 1 л раствора продукта получаем 307,69 г нитрата калия  $\text{KNO}_3$ , 287 г полисульфида магния  $\text{MgS}_x$  и 405 г воды.

Выход полисульфидов кальция и магния, получаемых согласно уравнениям (3-6), равен 98%, практически без отходов, отходы реакции определяются примесями, присутствующими в исходных реагентах.

Использование метода, предложенного в работе уравнений (3-6), позволяет получить полисульфиды кальция и магния без отходов производства. Кроме того, в водных растворах наряду с полисульфидом магния (4) и кальция (6) содержится и нитрат калия ( $\text{KNO}_3$ ), который является элементом минерального питания растений и содержит калий и азот, столь необходимые растениям.

На основании полученных результатов составлена композиция, которая предназначена для подкормки растений и содержит следующий состав, мас. %:



Заявляемая композиция, кроме компонентов синтеза (3-6) в составе, содержит водоудерживающую добавку (ранее и далее - ВУД) (например, глицерин, диэтиленгликоль, полиэтиленгликоль) и неионогенное поверхностно-активное вещество (например, неонол, сульфанола и др.) индивидуально или в смеси.

Композиция указанного состава обладает агрегативной устойчивостью, содержащиеся в растворе

нитрат калия и ВУД придают устойчивость раствору, продукт можно хранить до плюс 60°C и хранить в неоттапливаемом помещении, при замерзании продукта необходимо разморозить и перемешать.

Предпосевная обработка семян пшеницы в лабораторных условиях проводилась так же, как описано в патенте ЕА 037314, опубл. 10.03.2021. Сравнивались результаты трех измерений: контрольный - семена замачивались в воде; семена также замачивались в воде, содержащей известный состав [ЕА 037314, опубл. 10.03.2021]; семена замачивались в воде, содержащей заявленную композицию, - приведены результаты, полученные для состава, содержащего наряду с кальцием элемент питания - магний (табл. 1). Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что препараты на основе полисульфидов весьма эффективны. При этом препарат, содержащий исключительно полисульфид кальция, дает в отношении пшеницы: для побегов увеличение 56% и для корней увеличение 70%. В то же время заявляемая композиция показывает увеличение роста побегов на 85%, а корней - на 98%.

Таким образом, показано, что присутствие магния способствует повышению лабораторной всхожести семян и усилению роста и развития побегов и корней пшеницы.

Таблица 1  
Влияние предпосевной обработки  
на рост побегов и корней пшеницы

параметры	Контроль (вода)	ЕА037314, опубл. 10.03.2021	Состав согласно изобретению
Длина побегов %	100	156	185
Длина корней, %	100	170	198

Таблица 2

Влияние обработки сравниваемыми составами на показатель содержания хлорофилла у пшеницы и подсолнечника

опыты, культура	Контроль (вода)	ЕА037314, опубл. 10.03.2021	Состав согласно изобретению
Опыт1, пшеница	100%	108%	119%
Опыт2, пшеница	100%	107%	122%
Опыт1, подсолнечник	100%	113%	118%
Опыт1, подсолнечник	100%	110%	115%

Магний входит в состав молекулы хлорофилла, потому были сравнены препараты с магнием и без него. Для сравнения с контрольным (семена замачивались в воде), взяты близкий состав, не содержащий магний, и состав с содержанием магния (см. табл. 2). Сравнивалось содержание хлорофилла в листьях растений пшеницы и подсолнечника, обработанных сравниваемыми препаратами. В табл. 2 представлены результаты измерения уровня хлорофилла, полученные для пшеницы и подсолнечника. Видно, что присутствие магния приводит к существенному увеличению содержания хлорофилла в листьях пшеницы и подсолнечника. Уровни хлорофилла, полученные для пшеницы и подсолнечника, показывают, что в результате применения состава по патенту ЕА 037314 уровень хлорофилла повышается на 7-10%, а в результате применения предлагаемого состава (содержащего магний) повышается на 15-22%. Этот результат показывает, что роль магния велика и его присутствие практически удваивает содержание хлорофилла и соответственно улучшает вегетацию растений и создает необходимые условия для получения хорошего урожая.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения композиции полисульфида кальция или магния, нитрата калия и воды, включающий взаимодействие между нитратом кальция или магния и гидроксидом калия в водной среде при непрерывном перемешивании и повышении температуры до 50°C с образованием гидроксида кальция или магния и нитрата калия с последующим добавлением измельченной элементарной серы со средним размером частиц 40 мкм при непрерывном перемешивании при температуре 80°C в течение 45-60 мин до полного растворения серы с образованием композиции, содержащей полисульфид кальция или магния, нитрат калия и воду.

2. Ростстимулирующая композиция, содержащая полисульфид кальция, полисульфид магния, нитрат калия, водоудерживающую добавку, по меньшей мере одно неионогенное поверхностно-активное вещество и воду, причем композиция получена способом, который включает смешивание композиции, содержащей полисульфид кальция, полученной способом по п.1, и композиции, содержащей полисульфид магния, полученной способом по п.1, в объемном соотношении 1:1.

3. Ростстимулирующая композиция по п.2, отличающаяся тем, что содержит компоненты при следующем соотношении, мас. %:

сера 17,3;  
калий 8,6;  
азот 3,1;  
кальций 2,1;  
магний 1,2;  
водоудерживающая добавка 4,7;  
неионогенное поверхностно-активное вещество 0,005;  
вода - остальное.

4. Ростстимулирующая композиция по п.2 или 3, отличающаяся тем, что представляет собой водный раствор, который разбавлен водой до концентрации 0,05-2,0% и включает наночастицы элементарной серы и гидроксидов кальция и магния размером в диапазоне 20-25 нм.

