



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 01159**

(22) Data de depozit: **16/11/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/09/2018** BOPI nr. **9/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/08/2013 BOPI nr. **8/2013**

(73) Titular:

- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI RADIAȚIEI, STR. ATOMIȘTILOR NR.409, MĂGURELE, IF, RO;**
- **UNIVERSITATEA DE ȘTIINȚE AGRONOMICE ȘI MEDICINĂ VETERINARĂ BUCUREȘTI, BD.MĂRĂȘTI NR.59, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000, STR.ATOMIȘTILOR NR.409, MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:

- **SAVA BOGDAN ALEXANDRU, STR. VEDEA NR. 6, BL. 86AB, SC. B, ET. 3, AP. 50, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **BOROICA LUCICA, STR. POȘTAȘULUI NR. 6, BL. 9, SC. 1, AP. 29, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **SAVA ION MIHAIL, STR. C.T. GRIGORESCU NR. 10, PLOIEȘTI, PH, RO;**
- **ELISA MIHAI, ALEEA STĂNILĂ NR. 4, BL. H11, SC. 1, ET. 2, AP. 11, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
WO 2007/132497 A2; WO 2006/125836 A1; EP 1088806 A1

(54) **FERTILIZANT FOSFATO-POTASIC VITROS ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTUIA**



RO 128736 B1

1 Invenția se referă la produsele de tip fertilizant \dot{u} vitroși pentru agricultură și la un pro-
cedeu de obținere a acestora.

3 Utilizarea foarte intensă a fertilizanților clasici a dus la apariția unor probleme precum
supraîncărcarea solului cu elemente care devin în anumite condiții poluanți (Cl^- , NO_3^-), care
5 dăunează florei, faunei și bacteriilor din sol. De asemenea, folosirea fertilizanților clasici pro-
voacă modificări ireversibile ale solului și poluarea apelor de suprafață și freatice.

7 Fertilizanții au un efect foarte important asupra creșterii și dezvoltării plantelor. În
cazul în care aceștia sunt introduși în cantitate prea mică, plantele sunt slab nutrite și nu se
9 dezvoltă suficient, iar în cazul în care sunt introduși în cantitate prea mare sau prea rapid,
pot conduce la toxicitatea ridicată a solului, apelor freatice și a plantelor. De aceea este
11 necesar ca fertilizanții să poată elibera elementele nutritive pe toată durata dezvoltării plan-
telor și în cantitățile necesare acestora. Deoarece culturile alternează pe aceleași suprafețe,
13 este de asemenea necesar ca fertilizanții să poată fi ușor adaptați unor culturi diferite, cu
cereri diferite de elemente. Prezența unor fertilizant \dot{u} care să nu afecteze negativ calitatea
15 plantelor și a solului este importantă și pentru comercializarea produselor destinate consu-
mului uman.

17 Ideea de creare, dezvoltare și aplicare a fertilizanților vitroși pentru agricultură a apă-
rut în ultimele decenii. Această idee este atractivă din cauza câtorva avantaje pe care le
19 posedă aceste materiale: posibilitatea asigurării pe termen lung a elementelor nutritive nece-
sare într-un mod potrivit pentru plante; posibilitatea controlului solubilității fertilizanților vitroși
21 prin compoziție chimică și granulație; posibilitatea de a introduce în soluții, separat sau
împreună, aproape toate elementele nutritive necesare plantelor; folosirea accesibilă și rela-
23 tiv necostisitoare a produselor naturale și a deșeurilor, cu un bun efect ecologic; eliminarea
solubilității rapide a elementelor, care conduce la concentrări toxice în plante și la poluarea
25 ambientală, a solului și a apelor freatice; posibilitatea obținerii unui produs cu caracteristici
valoroase și depozitare ușoară; absența reziduurilor și ionilor toxici. Perioada efectului lor
27 fertilizant poate atinge 5 sau chiar mai mulți ani, ceea ce îi face foarte adecvați pentru
plantele perene. Mai mult, posibilitatea folosirii de materiale naturale și deșeuri industriale
29 face fertilizanții vitroși mai puțin costisitori, rezultând și un considerabil efect ecologic.

31 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unor fertilizant \dot{u}
fosfato-potasici cu microelemente fritte, care se dizolvă lent în soluțiile de apă, acizi sau alte
33 componente organice produse în sol de rădăcinile plantelor și care își mențin activitatea
pentru mai multe luni oferind continuu elemente nutritive, cu efecte pozitive în evitarea
poluării mediului.

35 Invenția înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că fertilizanții vitroși
fosfato-potasici oxidici au în compoziție oxid de fosfor, oxid de potasiu, oxid de magneziu,
37 oxid de calciu, oxizi de bor, fier, zinc molibden, mangan și oxizi de vanadiu, cupru și cobalt.

39 Dintre metodele deja brevetate pentru introducerea fertilizanților agricoli cu microele-
mente, cea mai utilizată constă în adăugarea, la fertilizanții pe bază de azot, fosfor și potasiu
(NPK), de mici adaosuri ale elementelor necesare în sol pentru culturi. Aceste microelemente
41 sunt introduse sub formă de săruri anorganice (sulfați, oxizi, ș.a.) sau sub formă de
complecși organo-metalici de tip chelați, care sunt produși de sinteză. Această metodă are
43 multe neajunsuri, printre care acela că solubilizarea este foarte rapidă și deci plantele absorb
în cantitate mare, în timp scurt, aceste elemente, necorelat cu ciclurile proprii de dezvoltare
45 și, în plus, se răspândesc masiv în ambient prin apele freatice și de irigare.

47 La ora actuală, fertilizanții vitroși se obțin din sisteme silico-fosfatice conținând oxid
de potasiu, oxid de sodiu și alte elemente în cantități mici [US 2002/6488735].

RO 128736 B1

Pentru a evita aceste neajunsuri, au fost introduși fertilizanți cu solubilitate controlată, obținuți prin încapsularea granulelor de fertilizant în produși organici cu solubilitate scăzută. Totuși, și acest sistem are neajunsuri, deoarece microelementele sunt introduse chiar și în acest caz sub formă de săruri anorganice și/sau chelați care sunt solubili în apă și sunt rapid asimilați de rădăcinile plantelor și/sau dispersați în sol în momentul în care acoperirea organică se degradează. De aceea, acești fertilizanți sunt utili numai dacă se cere o acțiune fertilizantă rapidă, iar dacă se cere prezența lor pe timp mai îndelungat, se recurge la doza-rea lor multiplă succesivă, ceea ce conduce la creșterea substanțială a costurilor. Mai mult, costul intrinsec al acestor fertilizanți este mare, deoarece chelații sunt scumpi și se introduc chelați diferiți pentru fiecare element.

Aceste probleme au fost parțial rezolvate prin introducerea fertilizanților cu microelemente frite (FTE). Aceste produse au structura preponderent amorfă și sunt constituite dintr-o matrice vitroasă care acționează ca un substrat în care unul sau mai multe microelemente sunt dispersate și legate. Totuși, solubilizarea acestor produse și deci eliberarea microelementelor depinde de compoziția chimică a matricei vitroase și de condițiile din sol (pH, umiditate). Este cunoscut faptul că solubilitatea sticlei în apă este scăzută, deci FTE asigură o eliberare foarte lentă și selectivă a unuia sau mai multor microelemente de-a lungul mai multor ani. Așadar, acești fertilizanți nu sunt potriviți pentru a asigura fertilizarea pe termen scurt.

O metodă de obținere a fertilizanților vitroși se bazează pe reutilizarea reziduurilor lichide, la care se adaugă aditivi vitroși, amestecul fiind topit la temperaturi înalte și apoi fritat în apă, uscat și mărunțit. Dezavantajele acestei metode constau în aceea că poate introduce în sol elemente nedorite, unele chiar toxice, deoarece compoziția reziduurilor nu este omogenă și constantă. Altă metodă se bazează pe utilizarea cenușilor eliminate la arderea combustibililor solizi, care conțin germaniu și seleniu. Acestea sunt eliminate împreună cu gazele de ardere, care sunt tratate inițial pentru denitrifiere, desulfurare și defluorinare, fiind apoi separate, răcite și utilizate drept fertilizanți. Dezavantajele acestui procedeu sunt acelea că impun tratamente complexe de eliminare a azotului, sulfului și fluorului și că nu se poate controla compoziția chimică și solubilitatea.

Pentru rezolvarea acestor inconveniente s-a realizat o matrice vitroasă care să permită eliberarea selectivă a nutrienților cu acțiune imediată, de la aplicare, și care să permită eliberarea controlată în timp a microelementelor necesare creșterii plantelor. Matricea vitroasă se obține din constituenții clasici ai sticlei silico-calco-sodice, prin înlocuirea parțială a silicei (SiO_2) cu pentoxid de fosfor (P_2O_5) și a oxidului de sodiu (Na_2O) cu oxid de potasiu (K_2O), și prin adăugarea unuia sau mai multor elemente în urme. Această metodă este dezavantajoasă prin aceea că o mare parte din fertilizant nu se dizolvă în sol și rămâne nefolosită, chiar dacă nu este toxică, și prin temperaturile înalte de tratament termic pentru obținerea materialului vitros, datorate prezenței (SiO_2).

De aceea, prezentul brevet propune integrarea în agricultura durabilă ecologică a unor fertilizanți de tip nou, sub formă de materiale vitroase oxidice, alcătuite din diferite categorii de elemente, cu viteze de dizolvare controlate, adecvate tipului de sol și de cultură agricolă. Prin utilizarea materialelor vitroase se evită poluarea de suprafață și de adâncime, și nu se modifică pH-ul solului.

Fertilizanții vitroși oxidici reprezintă un tip nou și special de fertilizanți minerali care sunt alcătuiți dintr-o matrice vitroasă cu solubilitate lentă și controlată în apă, în care se introduc elementele modificatoare de rețea sub formă oxidică. Datorită particularităților compoziției chimice și formei vitroase, acești fertilizanți sunt greu solubili în apă și acizii organici caracteristici solului (acid citric, acid humic), ceea ce îi diferențiază de fertilizatorii tradiționali.

RO 128736 B1

1 Această proprietate conduce la eliminarea pierderilor și a poluării solului, deoarece previne
spălarea fertilizanților din sol. Ei nu contaminează apele subterane, ceea ce îi face siguri din
3 punct de vedere ecologic. Pe de altă parte, fertilizanții vitroși se dizolvă lent în soluțiile de
apă și de acizi sau alte componente organice produse în sol de rădăcinile plantelor. Introduși
5 în sol, își mențin activitatea pentru mai multe luni, oferind continuu elemente, în ritmul cerut
de plante.

7 Principalele avantaje ale noilor tipuri de fertilizanți față de cei clasici sunt, deci, gradul
mai mare de utilizare de către plante, faptul că în sol nu se transformă în compuși insolubili,
9 și faptul că se mențin în sol pe toată perioada de dezvoltare a plantei, precum și lipsa riscului
de poluare a solului și apelor freactice [WO/2001/049636; US 2002/6488735].

11 Invenția se referă la produsele de tip fertilizanți vitroși fosfato-potasici oxidici pentru
agricultură și la procedeul de obținere a acestora, prin utilizarea de materii prime de tip oxizi,
13 săruri sau combinații complexe ale acestora, care introduc oxidul de fosfor ca formator de
rețea, oxidul de potasiu ca modificador de rețea, oxizii de magneziu și calciu ca stabilizatori,
15 precum și mici adaosuri de oxizi de bor, fier, zinc, molibden, mangan, și foarte mici cantități
de oxid de vanadiu, cupru și/sau cobalt, pentru proprietăți benefice plantelor.

17 Aceste materii prime se granulează, macină și cern prin operațiile uzuale de acest
tip, apoi se omogenizează prin operația clasică în moara cu bile, se tratează termic până la
19 temperaturi superioare temperaturii de topire a amestecului de materii prime, de obicei între
900...1200°C, după care se supun operației de răcire rapidă în apă sau pe placă metalică,
21 uscare, mărunțire și sortare granulometrică la granulații specifice tipului de cultură pentru
care vor fi utilizați, și timpului dorit de solubilizare - flux prezentat în fig. 1.

23 Fertilizanții vitroși propuși prin prezenta invenție conțin un set complet de categorii
de elemente de diferite grade de necesitate, categoriile indicând cantitatea necesară plan-
25 telor, nu importanța lor: macroelemente, cum sunt K și P, elemente medii, cum sunt Mg, Ca,
elemente mici, cum sunt Fe, B, Zn, Mn, și microelemente, cum sunt Mo, V, Cu, Co, toate sub
27 formă de oxizi, elemente necesare pentru diferite stadii de creștere și dezvoltare a plantelor.

Rețetele oxidice pentru materialele vitroase fosfato-potasice, utilizate drept fertilizanți
29 pentru agricultură, cuprind: 20...100% oxid de fosfor, P_2O_5 ; 5...50% oxid de potasiu, K_2O ;
4...30% oxid de magneziu, MgO ; 2...20% oxid de calciu, CaO ; 1...20% oxid de bor, B_2O_3 ;
31 0,1... 8% oxid feric, Fe_2O_3 ; 1...10% oxid de zinc, ZnO ; 1...8% oxid de molibden, MoO_3 ;
1...12% oxid de mangan, MnO ; 0,1...3% oxid de vanadiu, V_2O_5 , 0,1 ...5% oxid cupric, CuO ,
33 0,1...1% oxid de cobalt, CoO .

Codul fertilizanților vitroși fosfato-potasici cuprinde:

35 - codul de 2 litere, respectiv AG, care desemnează apartenența materialului la clasa
sticlelor pentru agricultură;

37 - cifra 2 sau 3 care reprezintă destinația, 2 pentru culturi de câmp, 3 pentru viță de
vie;

39 - cifra 0, 1, 2, 3, 4, 5 reprezintă adaosul de mici componenți, 0 pentru niciun mic com-
ponent, 1 pentru bor, 2 pentru fier, 3 pentru zinc, 4 pentru mangan, 5 pentru molibden (la
41 sticlele din seria 2 nu s-a utilizat mangan, deci cifra 4 corespunde molibdenului);

- cifra care urmează simbolizează numărul șarjei.

43 De exemplu, materialul vitros AG 2.0.1 semnifică sticla pentru agricultură pentru
culturi de câmp, fără mici componenți, prima șarjă.

45 Ca materii prime pentru obținerea de material vitros fosfato-potasic, utilizat drept
fertilizant pentru agricultură, se folosesc următoarele: pentaoxid de fosfor, cenușă de oase;
47 fosfat de potasiu, $K_3PO_4 \cdot 7H_2O$; fosfat de magneziu, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot x H_2O$.

RO 128736 B1

Pentru introducerea celorlalte elemente se utilizează: fosfat de calciu $3CaOP_2O_5$; trioxid de bor B_2O_3 , oxid feric Fe_2O_3 ; oxid de zinc ZnO ; oxid de molibden MoO_3 ; dioxid de mangan MnO_2 ; oxid de molibden MoO_3 , oxid de vanadiu V_2O_5 , oxid de cobalt CoO , oxid de cupru CuO .

Prepararea amestecului de materii prime: materiile prime se mojarază în mojarul mecanic, pentru desfacerea aglomeratelor, se dozează și sunt omogenizate într-o moară planetară cu bile, cu mojar și corpuri de măcinare din porțelan aluminos. Omogenizarea se realizează în două etape: se omogenizează toate materiile prime, cu excepția celor care introduc oxidul de fosfor în moara planetară cu mojar și bile din porțelan, timp de 1 h, apoi se introduce oxidul de fosfor peste amestecul de materii prime și se continuă manual omogenizarea, în nișă, timp de 1 h. Proporția de corpuri de măcinare/amestec este de 1/1.

Topire-omogenizare-afinare-răcire

Amestecul de materii prime, preparat conform metodei prezentate anterior, se încarcă în creuzetul refractar în care urmează să aibă loc topirea și formarea sticlei, și este uscat la sec pe plita electrică. Topirea amestecului de materii prime se efectuează într-un cuptor electric prevăzut cu elemente de încălzire - bare de silită, care poate atinge o temperatură maximă de $1400^{\circ}C$, prevăzut cu control automat al temperaturii. Topirea se efectuează în creuzete ceramice din șamot superaluminos, de capacitate 0,5...1 l și de refractaritate $1750^{\circ}C$. Creuzetul cu amestecul de materii prime se introduce în cuptor pentru realizarea programului de topire-formare-omogenizare-afinare-răcire a sticlei pentru fertilizantii vitroși. Programul de topire-formare-omogenizare-afinare-răcire pentru obținerea de material vitros fosfato-potasic este următorul: $1050...1250^{\circ}C$ alimentare, și $1100...1300^{\circ}C$ afinare. Alimentările amestecului de materii prime se execută cu ajutorul unei linguri din oțel refractar; pentru primele 3 alimentări se introduc în creuzet câte 200 g amestec, pentru următoarele 4, câte 100 g amestec, iar pentru ultimele 3...4 alimentări, câte 50 g amestec. Pentru primele 3 alimentări, durata dintre alimentări este de 30 min, iar pentru ultimele 7...8 alimentări, de 15 min. După ce se termină toate alimentările și sticla este topită, se ridică temperatura cu $50^{\circ}C$ și se face palier la temperatura respectivă, pentru afinare și omogenizare termică. Sticla este menținută în palier la temperatura de afinare cel puțin 1 h, până când proba luată din creuzet este clară, fără bule, incluziuni netopite, striuri sau neomogenități.

Fritarea, măcinarea și sitarea sticlelor obținute: topitura de sticlă condiționată și răcită la temperatura de turnare este fritată. Fritarea se efectuează prin turnarea topiturii de sticlă sub formă de jet subțire, din creuzet într-un bazin cu capacitate de 10 l, umplut 75% cu apă rece, sau prin turnare pe placa metalică, de cupru. Frita obținută se usucă într-un uscător tip cameră, cu capacitate de 200 l, încălzit electric, prevăzut cu rezistență electrică de kanthal. După uscare, frita este măcinată în moara cu bile sau zdrobită în mori cu ciocane sau cu bile. Timpul de măcinare în cazul utilizării morii cu bile este de 8 h. Finețea de măcinare este de 0,1...5 mm. Măcinarea se consideră terminată când restul pe sită cu latura ochiurilor dorită este mai mic de 1%. Materialul obținut se sortează granulometric. Granulele de sticlă obținute se ambalează, pe sorturi granulometrice, în pungi de plastic bine închise, și se depozitează sau se trimite la utilizator.

Se prezintă, în continuare, 5 exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

Rețeta de bază este cea din tabelul următor:

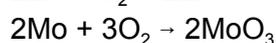
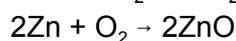
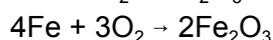
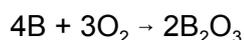
Oxid	Cantitate (% gravimetrice)
Oxid de fosfor (P_2O_5)	58,76
Oxid de magneziu (MgO)	8,74
Oxid de potasiu (K_2O)	32,5
Total	100

RO 128736 B1

La această rețetă de bază care conține componenții majori (care introduc macroelemente și elemente medii) se adaugă componenții minori (care introduc elemente mici și microelemente) din tabelul următor în cantitățile din tabel.

Element	Cantitate (% gravimetrice)
Bor (B)	7
Fier (Fe)	7
Zinc (Zn)	7
Molibden (Mo)	7

Deoarece pentru obținerea materialelor vitroase componenții se adaugă sub formă de oxizi, au fost calculate, conform reacțiilor de mai jos, cantitățile echivalente de oxizi pentru elementele din tabelul de mai sus și au rezultat cantitățile din tabelul care urmează:



Element	Oxid	Masă atomică element ME	Număr elemente în oxid N	Masă moleculară oxid MO	Coeficient de calcul CC MO/(ME*N)	Cantitate element CE (% grav)	Cantitate oxid CC*CE (grame peste 100 g rețeta de bază)
Bor (B)	B ₂ O ₃	10,811	2	69,622	3,22	7	22,54
Fier (Fe)	Fe ₂ O ₃	55,845	2	159,69	1,43	7	10,01
Zinc(Zn)	ZnO	65,380	1	81,38	1,24	7	8,71
Molibden (Mo)	MoO ₃	95,96	1	143,96	1,50	7	10,50

Deoarece rețeta de bază este cea redată în primul tabel și la aceasta se adaugă elementele din tabelul al doilea sub formă de oxizi, în proporțiile din tabelul al treilea au rezultat rețetele de lucru oxidice din tabelul următor, în care rețeta de bază totalizează 100 procente, peste care se adaugă oxizii micilor elemente.

Cod fertilizant	P ₂ O ₅	MgO	K ₂ O	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZnO	MoO ₃	Total
AG 2	58,76	8,74	32,5					100
AG 2.1	58,76	8,74	32,5	22,54				122,54
AG 2.2	58,76	8,74	32,5		10,01			110,01
AG 2.3	58,76	8,74	32,5			8,71		108,71
AG 2.4	58,76	8,74	32,5				10,5	110,5

Aducând rețetele din tabel la 100% cu includerea micilor componenți, rezultă rețetele oxidice prezentate în tabelele următoare, în procente gravimetrice, număr de moli și procente molare, respectiv:

RO 128736 B1

Cod fertilizant	P ₂ O ₅	MgO	K ₂ O	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZnO	MoO ₃	Total	
AG 2	58,76	8,74	32,5					100	1
AG 2.1	47,96	7,13	26,52	18,39				100	3
AG 2.2	53,42	7,94	29,54		9,1			100	5
AG 2.3	54,05	8,04	29,9			8,01		100	
AG 2.4	53,18	7,91	29,41				9,5	100	7

Cod fertilizant	P ₂ O ₅	MgO	K ₂ O	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZnO	MoO ₃	Total	
AG 2	0,41	0,22	0,35					0,98	9
AG 2.1	0,34	0,18	0,28	0,26				1,06	11
AG 2.2	0,38	0,2	0,31		0,06			0,95	13
AG 2.3	0,38	0,2	0,32			0,1		1	
AG 2.4	0,37	0,2	0,31				0,07	0,95	15

Cod fertilizant	P ₂ O ₅	MgO	K ₂ O	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZnO	MoO ₃	Total	
AG 2	41,84	22,45	35,71					100	17
AG 2.1	32,08	16,98	26,42	24,52				100	19
AG 2.2	40	21,05	32,63		6,32			100	21
AG 2.3	38	20	32			10		100	
AG 2.4	38,95	21,05	32,63				7,37	100	23

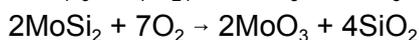
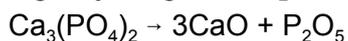
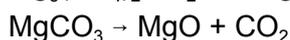
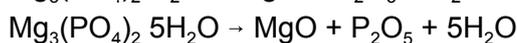
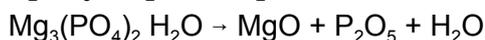
Pentru a introduce oxizii tabelăți anterior în amestecul de materii prime și pentru a obține materialele vitroase fosfato-potasice, se utilizează materiile prime din tabelul următor.

Oxid	Materia primă	Formula chimică	
P ₂ O ₅	Oxid de fosfor	P ₂ O ₅	
P ₂ O ₅	Făină de oase	-	29
P ₂ O ₅ și K ₂ O	Fosfat de potasiu anhidru	K ₃ PO ₄	
P ₂ O ₅ și K ₂ O	Fosfat de potasiu heptahidrat	K ₃ PO ₄ 7H ₂ O	31
K ₂ O	Carbonat de potasiu	K ₂ CO ₃	
P ₂ O ₅ și MgO	Fosfat de magneziu monohidrat	Mg ₃ (PO ₄) ₂ H ₂ O	33
P ₂ O ₅ și MgO	Fosfat de magneziu pentahidrat	Mg ₃ (PO ₄) ₂ 5H ₂ O	
MgO	Carbonat de magneziu	MgCO ₃	35
P ₂ O ₅ și CaO	Fosfat de calciu	Ca ₃ (PO ₄) ₂	
CaO	Carbonat de calciu	CaCO ₃	37

Tabel (continuare)

	Oxid	Materia primă	Formula chimică
3	B ₂ O ₃	Anhidridă borică	B ₂ O ₃
	B ₂ O ₃	Acid boric	H ₃ BO ₃
5	Fe ₂ O ₃	Oxid roșu de fier	Fe ₂ O ₃
	ZnO	Oxid de zinc	ZnO
7	MoO ₃	Oxid de molibden	MoO ₃
	MoO ₃	Molibdat de amoniu	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄
9	MoO ₃ și SiO ₂	Disiliciură de molibden	MoSi ₂

11 Reacțiile de descompunere ale acestor materii prime pentru eliberarea oxizilor
 12 respectivi sunt prezentate în continuare:



Referitor la reacțiile de mai sus, trebuie ținut cont de câteva observații:

25 a) câteva dintre materiile prime (fosfatul de potasiu, fosfatul de magneziu, fosfatul de
 26 calciu) introduc direct doi dintre oxizii componenți ai materialelor vitroase, deci sunt de pre-
 27 ferat materiilor prime care introduc doar un component;

28 b) descompunerea carbonaților, care duce la degajarea de dioxid de carbon, ajută
 29 la eliberarea bulelor din topitură, adică la afânarea topiturii, ceea ce conduce la îmbunătă-
 30 țirea calității sticlei;

31 c) molibdatul de amoniu, prin descompunere, eliberează amoniac, care trebuie
 32 neutralizat ulterior;

33 d) disiliciura de molibden introduce și dioxid de siliciu, care nu este prevăzut în rețete,
 34 dar care nu poate înrăutăți calitatea materialului vitros, ci chiar poate fi utilizat pentru con-
 35 trolul stabilității acestuia.

36 Conform cu rețetele stabilite și utilizând reacțiile de mai sus se calculează cantitatea
 37 de materie primă care trebuie introdusă în amestecul de materii prime pentru a introduce
 38 oxidul respectiv în cantitatea prescrisă prin rețeta stabilită. Tabelul următor indică modul de
 39 calcul al cantităților de materii prime care trebuie introduse pentru a introduce procentele pre-
 scrise din oxizii componenți ai sticlei:

RO 128736 B1

Materia primă	Oxidul	Masă moleculară materie primă MM	Masă moleculară oxid MO	Număr molecule oxid în materia primă N1	Coefficient de calcul CC (MM/(MO*N1))	Cantitate oxid CO (% grav)	Cantitate materie primă (CC*CO) (grame la 100 g sticlă de bază)	
K ₃ PO ₄	K ₂ O	212,26	94,2	1,5	1,50	32,5	48,82	1 3 5 7
K ₃ PO ₄ 7H ₂ O	K ₂ O	338,26	94,2	1,5	2,39	32,5	77,80	9
K ₂ CO ₃	K ₂ O	138,21	94,2	1	1,47	32,5	47,68	
Mg ₃ (PO ₄) ₂ H ₂ O	MgO	262,84	40,31	3	2,17	8,74	19,00	11
Mg ₃ (PO ₄) ₂ 5H ₂ O	MgO	352,86	40,31	3	2,92	8,74	25,50	13
MgCO ₃	MgO	84,32	40,31	1	2,09	8,74	18,28	15
H ₃ BO ₃	B ₂ O ₃	61,81	69,62	0,5	1,78	22,54	40,02	
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	MoO ₃	1163,76	143,96	7	1,15	10,50	12,13	17
MoSi ₂	MoO ₃	152,13	143,96	1	1,06	10,50	11,10	19

Nu au fost introduse în tabel materiile prime sub formă de oxizi, deoarece acestea introduc direct cantitatea prescrisă de oxid. 21

Pentru calculul materiilor prime pentru introducerea oxidului de fosfor trebuie ținut cont de cantitățile introduse de către fosfații de potasiu și magneziu, diferența până la cantitatea prescrisă fiind introdusă direct prin oxidul de fosfor. Modul de calcul pentru diferența necesară este prezentat în tabelul următor. 23
25

Materia primă	Masa moleculară MM	Masa P ₂ O ₅ Mp	Nr. molecule P ₂ O ₅ Np	Coefficient de calcul CCp (MM/Mp/Np)	Cantitate materie primă (CC*CO) grame la 100 g sticlă de bază	Cantitate P ₂ O ₅ introdusă de materia primă Cap(CMP/CCp)	Rest de introdus prin oxidul de fosfor (58,76-Cap)	
K ₃ PO ₄	212,26	141,94	0,5	2,99	48,82	16,32	42,44	27 29 31 33 35
K ₃ PO ₄ 7H ₂ O	338,26	141,94	0,5	4,77	77,80	16,32	42,44	37
Mg ₃ (PO ₄) ₂ H ₂ O	262,84	141,94	1	1,85	19,00	10,26	48,50	39
Mg ₃ (PO ₄) ₂ 5H ₂ O	352,86	141,94	1	2,49	25,50	10,26	48,50	41

Atunci când materiile prime sunt atât fosfați de potasiu, cât și de magneziu, cantitatea de P₂O₅ se diminuează succesiv: 43

$$\text{Cant P}_2\text{O}_5 = 58,76 - 16,32 - 10,26 = 32,18 \text{ g la } 100 \text{ g sticlă de bază} \quad 45$$

Pentru obținerea cantității dorite de fertilizant vitros se amplifică de câte ori este necesar cantitățile din tabele, precum și cantitatea calculată de P₂O₅. 47

RO 128736 B1

De exemplu, pentru o cantitate de sticlă de bază proiectată de 1000 g, cantitățile de materii prime care sunt introduse în șarjă pentru o variantă de rețetă sunt prezentate în tabelul următor:

Materia primă	Cantitate la 100 g sticlă de bază (g)	Cantitate la 1000 g sticlă de bază (g)
$K_3PO_4 \cdot 7H_2O$	77,8	778
$Mg_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$	19	190
P_2O_5	32,18	321,8

Pentru această variantă de rețetă, materiile prime introduse pentru șarje de 1000 g, incluzând și micii componenți, sunt prezentate în tabelul următor:

Cod probă	Materia primă (g)						
	$K_3PO_4 \cdot 7H_2O$	$Mg_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$	P_2O_5	B_2O_3	Fe_2O_3	ZnO	MoO ₃
AG 2	778	190	321,8				
AG 2.1	778	190	321,8	225,4			
AG 2.2	778	190	321,8		100,1		
AG 2.3	778	190	321,8			87,1	
AG 2.4	778	190	321,8				105

Pregătirea materiilor prime se efectuează prin mojararea acestora în mojarul mecanic, pentru desfacerea aglomeratelor.

Dozarea materiilor prime se efectuează cu ajutorul unei balanțe tehnice de 1000 g, cu o precizie de cântărire de ± 10 g, în cazul materiilor prime principale, și al unei balanțe analitice, cu precizia de 10^{-5} g, în cazul materiilor prime introduse drept mici componenți.

După dozare, materiile prime sunt omogenizate într-o moară planetară cu bile, cu mojar și corpuri de măcinare din porțelan aluminos.

Omogenizarea se realizează în două etape:

Se omogenizează toate materiile prime, cu excepția celor care introduc oxidul de fosfor în moara planetară cu mojar și bile din porțelan, timp de 1 h;

Se introduce oxidul de fosfor peste amestecul de materii prime și se continuă manual omogenizarea, în nișă, timp de 1 h.

Proporția de corpuri de măcinare/amestec este de 1/1.

Amestecul este apoi trecut prin sita cu dimensiunea ochiurilor de 300 μ m.

Amestecul de materii prime se încarcă în creuzetul de șamot superaluminos în care are loc topirea și formarea sticlei, și se usucă la sec pe plita electrică. Topirea se efectuează în creuzete ceramice din șamot superaluminos, de capacitate 0,5 l și de refractaritate 1750°C.

Creuzetul cu amestecul de materii prime se introduce apoi în cuptorul cu bare de silită pentru realizarea programului de topire-formare-condiționare-afinare-răcire a sticlei pentru fertilizanți vitroși.

Cuptorul are următoarele caracteristici tehnice:

- temperatura maximă de lucru: 1400°C;

RO 128736 B1

- elemente de încălzire: bare de silită;
- dimensiuni incintă de lucru: 400 x 300 x 200 mm;
- control automat al temperaturii în cuptor.

Programul de topire-afinare-condiționare sticlă pentru fertilizanți vitroși pentru fertilizantul cod AG 2 este cel din tabelul următor și din fig. 2.

Programul de topire pentru sticla AG 2

Timp	Temperatura
0	1100
0,25	1060
0,5	1100
0,75	1065
1	1100
1,25	1070
1,5	1100
1,75	1075
2	1100
2,25	1080
2,5	1100
2,75	1085
3	1100
3,25	1125
3,5	1125
3,75	1110
4	1100
4,25	1090
4,5	1070
4,75	1060
5	1050
5,25	1040
5,5	1030
5,75	1020
6	1010
6,25	1000

Alimentările amestecului de materii prime se execută cu ajutorul unei linguri din oțel refractar; pentru primele 3 alimentări se introduc în creuzet câte 200 g amestec, pentru următoarele 4, câte 100 g amestec, iar pentru ultimele 3...4 alimentări, câte 50 g amestec.

RO 128736 B1

1 Pentru primele 3 alimentări, durata dintre alimentări este de 30 min, iar pentru ultimele
7...8 alimentări, de 15 min. După ce se termină toate alimentările și sticla este topită, se
3 ridică temperatura cu 50°C și se face palier la temperatura respectivă, pentru afinare și omo-
genizare termică.

5 Sticla este menținută în palier la temperatura de afinare cel puțin 1 h, până când
proba luată din creuzet este clară, fără bule, incluziuni netopite, striuri sau neomogenități.

7 Topitura de sticlă condiționată și răcită la temperatura de turnare este fritată. Fritarea
se efectuează prin turnarea topiturii de sticlă sub formă de jet subțire, din creuzet într-un
9 bazin cu capacitate de 10 l, umplut 75% cu apă rece.

11 Frita obținută se usucă într-un uscător tip cameră, cu capacitate de 200 l, încălzit
electric, prevăzut cu rezistență electrică de kanthal. După uscare, frita este măcinată în
moara cu bile. Timpul de măcinare este de 8 h. Finețea de măcinare este sub 0,5 mm.
13 Măcinarea se consideră terminată când restul pe sita cu latura ochiurilor de 0,5 mm este mai
mic de 1%.

15 Pudra de sticlă obținută se ambalează în pungi de plastic bine închise și se
depozitează sau se trimite la utilizator.

17 Exemplul 2

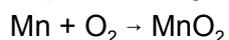
Rețeta de bază este cea din tabelul următor:

Oxid	Cantitate (% gravimetrice)
Oxid de fosfor (P ₂ O ₅)	43,48
Oxid de magneziu (MgO)	18,48
Oxid de potasiu (K ₂ O)	32,61
Oxid de calciu (CaO)	5,43
Total	100

25 La această rețetă de bază care conține componentii majori (care introduc macroele-
27 mente și elemente medii) se adaugă peste 100% componentii minori (care introduc elemente
mici și microelemente) din tabelul următor, în cantitățile din tabel:

Element	Cantitate (% gravimetrice)
Bor (B)	5
Fier (Fe)	3
Zinc (Zn)	2
Mangan (Mn)	2
Molibden (Mo)	2

35 Cantitățile echivalente de oxizi pentru elementele din tabelul anterior au fost calculate
37 conform reacțiilor prezentate și a reacției următoare, rezultând cantitățile din tabelul următor:



RO 128736 B1

Element	Oxid	Masă atomică element ME	Număr elemente în oxid N	Masă moleculară oxid MO	Coeficient de calcul CC MO/(ME*N)	Cantitate element CE(% grav)	Cantitate oxid CC*CE (grame peste 100 g rețeta de bază)
Bor (B)	B ₂ O ₃	10,811	2	69,622	3,22	3	9,66
Fier (Fe)	Fe ₂ O ₃	55,845	2	159,69	1,43	5	7,15
Zinc (Zn)	ZnO	65,38	1	81,38	1,24	2	2,49
Mangan (Mn)	MnO ₂	54,94	1	86,94	1,58	2	3,16
Molibden (Mo)	MoO ₃	95,96	1	143,96	1,50	2	3,00

Rezultă, pentru realizarea materialelor vitroase fosfato-potasice, rețetele de lucru oxidice din tabelul următor, în care rețeta de bază totalizează 100 procente, peste care se adaugă oxizii micilor elemente.

Cod fertilizant	P ₂ O ₅	MgO	K ₂ O	CaO	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZnO	MnO ₂	MoO ₃	Total
AG 3	43,48	18,48	32,61	5,43						100
AG 3.1	43,48	18,48	32,61	5,43	9,66					100
AG 3.2	43,48	18,48	32,61	5,43		7,15				100
AG 3.3	43,48	18,48	32,61	5,43			2,49			100
AG 3.4	43,48	18,48	32,61	5,43				3,16		100
AG 3.5	43,48	18,48	32,61	5,43					3,00	100

Aducând rețetele din tabelul anterior la 100% cu includerea micilor componenți, rezultă rețetele oxidice prezentate în tabelele următoare, în procente gravimetrice, număr de moli și procente molare, respectiv:

Cod fertilizant	P ₂ O ₅	MgO	K ₂ O	CaO	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZnO	MnO ₂	MoO ₃	Total
AG 3	43,48	18,48	32,61	5,43						100
AG 3.1	39,65	16,85	29,73	4,96	8,81					100
AG 3.2	40,57	17,25	30,43	5,08		6,67				100
AG 3.3	42,42	18,03	31,81	5,31			2,43			100
AG 3.4	42,15	17,91	31,61	5,27				3,06		100
AG 3.5	42,21	17,94	31,66	5,28					2,91	100

RO 128736 B1

Cod fertilizant	P ₂ O ₅	MgO	K ₂ O	CaO	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZnO	MnO ₂	MoO ₃	Total
AG 3	0,31	0,46	0,35	0,10						1,22
AG 3.1	0,28	0,42	0,32	0,9	0,13					1,24
AG 3.2	0,29	0,43	0,32	0,9		0,04				1,17
AG 3.3	0,30	0,45	0,34	0,9			0,03			1,21
AG 3.4	0,30	0,44	0,34	0,9				0,04		1,21
AG 3.5	0,30	0,45	0,34	0,9					0,02	1,20

Cod fertilizant	P ₂ O ₅	MgO	K ₂ O	CaO	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZnO	MnO ₂	MoO ₃	Total
AG3	25,41	37,7	28,69	8,2						100
AG3.1	22,58	33,87	25,81	7,26	10,48					100
AG3.2	24,79	36,75	27,35	7,69		3,42				100
AG3.3	24,79	37,19	28,1	7,44			2,48			100
AG3.4	24,79	36,36	28,1	7,44				3,31		100
AG3.5	25	37,5	28,33	7,5					1,67	100

Pentru a introduce oxizii tabelatî anterior în amestecul de materii prime și pentru a obține materialele vitroase fosfato-potasice, se utilizează materiile prime din tabelul de la exemplul 1.

Reacțiile de descompunere ale acestor materii prime pentru eliberarea oxizilor respectivi sunt reacțiile prezentate anterior.

Conform cu rețetele stabilite și utilizând reacțiile respective, se calculează cantitatea de materie primă care trebuie introdusă în amestecul de materii prime pentru a introduce oxidul respectiv în cantitatea prescrisă prin rețeta stabilită. Tabelul următor indică modul de calcul al cantităților de materii prime necesare pentru a introduce procentele prescrise din oxizii componenți ai sticlei:

Materia primă	Oxidul	Masă moleculară materie prima MM	Masă moleculară oxid MO	Număr molecule oxid în materia primă N1	Coeficient de calcul CC (MM/(MO*N1))	Cantitate oxid CO (% grav)	Cantitate materie primă (CC*CO) grame la 100 g sticlă de bază
K ₃ PO ₄	K ₂ O	212,26	94,20	1,5	1,50	32,61	48,99
K ₃ PO ₄ 7H ₂ O	K ₂ O	338,26	94,20	1,5	2,39	32,61	78,07
K ₂ CO ₃	K ₂ O	138,21	94,20	1	1,47	32,61	47,85
Mg ₃ (PO ₄) ₂ H ₂ O	MgO	262,84	40,31	3	2,17	18,48	40,17
Mg ₃ (PO ₄) ₂ 5H ₂ O	MgO	352,86	40,31	3	2,92	18,48	53,92

RO 128736 B1

Tabel (continuare)

Materia primă	Oxidul	Masă moleculară materie prima MM	Masă moleculară oxid MO	Număr molecule oxid în materia primă N1	Coeficient de calcul CC (MM/(MO*N1))	Cantitate oxid CO (% grav)	Cantitate materie primă (CC*CO) grame la 100 g sticlă de bază
MgCO ₃	MgO	84,32	40,31	1	2,09	18,48	38,66
Ca ₃ (PO ₄) ₂	CaO	310,17	56,08	3	1,84	5,43	10,01
CaCO ₃	CaO	100,09	56,08	1	1,78	5,43	9,69
H ₃ BO ₃	B ₂ O ₃	61,81	69,62	0,5	1,78	9,66	17,15
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	MoO ₃	1163,76	143,96	7	1,15	3,00	3,47
MoSi ₂	MoO ₃	152,13	143,96	1	1,06	3,00	3,17

Nu au fost introduse în tabel materiile prime sub formă de oxizi, deoarece acestea introduc direct cantitatea prescrisă de oxid.

Pentru calculul materiilor prime pentru introducerea oxidului de fosfor, trebuie ținut cont de cantitățile introduse de către fosfații de potasiu, magneziu și calciu, diferența până la cantitatea prescrisă fiind introdusă direct prin oxidul de fosfor. Modul de calcul pentru diferența necesară este prezentat în tabelul următor:

Materia primă	Masa moleculară MM	Masa P ₂ O ₅ Mp	Nr. molecule P ₂ O ₅ Np	Coeficient de calcul CCp (MM/Mp/Np)	Cantitate materie (CC*CO) grame la 100 g sticlă de bază	Cantitate P ₂ O ₅ introdusă de materia primă Cap(CMP/CCp)	Rest de introdus prin oxidul de fosfor (43,48-Cap)
K ₃ PO ₄	212,26	141,94	0,5	2,99	48,99	16,38	27,10
K ₃ PO ₄ 7H ₂ O	338,26	141,94	0,5	4,77	78,07	16,38	27,10
Mg ₃ (PO ₄) ₂ H ₂ O	262,84	141,94	1	1,85	40,17	21,69	21,79
Mg ₃ (PO ₄) ₂ 5H ₂ O	352,86	141,94	1	2,49	53,92	21,69	21,79
Ca ₃ (PO ₄) ₂	310,17	141,94	1	2,19	10,01	4,58	38,90

Atunci când materiile prime sunt atât fosfați de potasiu, cât și de magneziu și de calciu, cantitatea de P₂O₅ se diminuează succesiv:

$$\text{Cant P}_2\text{O}_5 = 43,48 - 16,38 - 21,79 - 4,58 = 0,83 \text{ g la } 100 \text{ g sticlă de bază}$$

Pentru obținerea cantității dorite de fertilizant vitros se amplifică de câte ori este necesar cantitățile din tabele, precum și cantitatea calculată de P₂O₅.

De exemplu, pentru o cantitate de sticlă de bază proiectată de 800 g, cantitățile de materii prime care sunt introduse în șarjă pentru o variantă de rețetă sunt prezentate în tabelul următor:

RO 128736 B1

1	Materia primă	Cantitate la 100 g sticlă de bază (g)	Cantitate la 800 g sticlă de bază (g)
	$K_3PO_4 \cdot 7H_2O$	78,07	624,5
3	$Mg_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$	40,17	321,3
	$Ca_3(PO_4)_2$	10,01	80,1
5	P_2O_5	0,83	6,6

7 Pentru această variantă de rețetă, materiile prime introduse pentru șarje de 800 g, incluzând și micii componenți, sunt prezentate în tabelul următor:

9

11	Cod probă	Materia primă (g)								
		$K_3PO_4 \cdot 7H_2O$	$Mg_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$	$Ca_3(PO_4)_2$	P_2O_5	B_2O_3	Fe_2O_3	ZnO	MnO_2	MoO_3
13	AG 3	624,5	321,3	80,1	6,6					
	AG 3.1	624,5	321,3	80,1	6,6	77,28				
15	AG 3.2	624,5	321,3	80,1	6,6		57,2			
	AG 3.3	624,5	321,3	80,1	6,6			19,92		
17	AG 3.4	624,5	321,3	80,1	6,6				25,28	
	AG 3.5	624,5	321,3	80,1	6,6					24

19

21 Amestecul de materii prime se dozează și topește similar cu exemplul 1, dar conform programului următor și fig. 3.

23

Programul de topire pentru sticla AG 3

	Timp	Temperatura
25	0	1250
	0,25	1210
27	0,5	1250
	0,75	1215
29	1	1250
	1,25	1220
31	1,5	1250
	1,75	1225
33	2	1250
	2,25	1230
35	2,5	1250
	2,75	1235
37	3	1250
	3,25	1240

RO 128736 B1

Tabel (continuare)

Timp	Temperatura
3,5	1250
3,75	1275
4	1275
4,25	1250
4,5	1225
4,75	1200
5	1175
5,25	1150
5,5	1125
5,75	1100
6	1075
6,25	1050

Operațiile ulterioare sunt similare cu cele de la exemplul 1.

Exemplul 3

Operațiile, oxizii și materiile prime utilizate, precum și modul de calcul sunt cele din exemplul 1, dar se utilizează rețetele de elemente, oxizi și materii prime prezentate în tabelele următoare.

Nr. crt.	Element	Simbol	Cantitate [% gravimetrice]
1	Fosfor	P	20,03
2	Potasiu	K	21,08
3	Magneziu	Mg	4,12
4	Bor	B	5,47
5	Fier	Fe	5,47
6	Zinc	Zn	5,47
7	Molibden	Mo	5,47
8	Oxigen	O	32,89
	TOTAL		100,00

Nr. crt.	Oxid	Formulă chimică	Cantitate [% gravimetrice]
1	Pentaoxid de fosfor	P ₂ O ₅	40,53
2	Oxid de potasiu	K ₂ O	22,41
3	Oxid de magneziu	MgO	6,03
4	Trioxid de bor	B ₂ O ₃	12,68

RO 128736 B1

Tabel (continuare)

Nr. crt.	Oxid	Formulă chimică	Cantitate [% gravimetrice]
5	Oxid feric	Fe_2O_3	6,28
6	Oxid de zinc	ZnO	5,52
7	Oxid de molibden	MoO_3	6,55
	TOTAL		100,00

Nr. crt.	Materie primă	Formulă chimică	Cantitate, g pentru 100 g sticlă
1	Pentaoxid de fosfor	P_2O_5	21,17
2	Fosfat de potasiu	$\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	51,19
3	Fosfat de magneziu	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	12,50
4	Trioxid de bor	B_2O_3	14,83
5	Oxid feric	Fe_2O_3	6,59
6	Oxid de zinc	ZnO	5,73
7	Oxid de molibden	MoO_3	6,91

Programul de topire-omogenizare-afinare este cel din tabelul următor și din fig. 4:

Timp [min]	Temperatura [°C]	Observații
0	1150	alimentare 200 g
30	1120	alimentare 200 g
60	1150	alimentare 200 g
75	1130	alimentare 100 g
90	1150	alimentare 100 g
105	1140	alimentare 100 g
120	1150	alimentare 100 g
135	1150	alimentare 50 g
150	1150	alimentare 50 g
165	1150	alimentare 50 g
180	1150	alimentare 50 g
210	1200	afinare
270	1200	afinare, probă
285	1180	răcire
300	1160	
315	1140	
330	1120	

RO 128736 B1

Tabel (continuare)

Timp [min]	Temperatura [°C]	Observații
345	1100	
360	1080	
375	1060	
390	1050	turnare, fritare

Exemplul 4

Operațiile, oxizii și materiile prime utilizate, precum și modul de calcul, sunt cele din exemplul 2, dar se utilizează rețetele de elemente, oxizi și materii prime prezentate în tabelele următoare:

Nr. crt.	Element	Simbol	Cantitate [% gravimetrice]
1	Fosfor	P	16,64
2	Potasiu	K	23,75
3	Magneziu	Mg	9,77
4	Calciu	Ca	3,40
5	Bor	B	2,63
6	Fier	Fe	4,39
7	Zinc	Zn	1,75
8	Mangan	Mn	1,75
9	Molibden	Mo	1,75
10	Oxigen	O	34,17
	TOTAL		100,00

Nr. crt.	Oxid	Formulă chimică	Cantitate [% gravimetrice]
1	Pentaoxid de fosfor	P_2O_5	35,11
2	Oxid de potasiu	K_2O	26,32
3	Oxid de magneziu	MgO	14,92
4	Oxid de calciu	CaO	4,38
5	Trioxid de bor	B_2O_3	7,11
6	Oxid feric	Fe_2O_3	5,38
7	Oxid de zinc	ZnO	1,96
8	Dioxid de mangan	MnO_2	2,47
9	Oxid de molibden	MoO_3	2,35
	TOTAL		100,00

RO 128736 B1

1	Nr. crt.	Materie primă	Formulă chimică	Cantitate, g pentru 100 g sticlă
	1	Pentaoxid de fosfor	P_2O_5	0,65
3	2	Fosfat de potasiu	$K_3PO_4 \cdot 7H_2O$	62,22
	3	Fosfat de magneziu	$Mg_3(PO_4)_2 \cdot x H_2O$	32,01
5	4	Fosfat de calciu	$3CaOP_2O_5$	7,99
	5	Trioxid de bor	B_2O_3	7,70
7	6	Oxid feric	Fe_2O_3	5,70
	7	Oxid de zinc	ZnO	1,98
9	8	Dioxid de mangan	MnO_2	2,52
	9	Oxid de molibden	MoO_3	2,39

Programul de topire-omogenizare-afinare este cel din tabelul următor și din fig. 5.

Timp [min]	Temperatură [°C]	Observații
0	1250	alimentare 200 g
30	1210	alimentare 200 g
60	1250	alimentare 200 g
75	1220	alimentare 100 g
90	1250	alimentare 100 g
105	1225	alimentare 100 g
120	1250	alimentare 100 g
135	1230	alimentare 50 g
150	1250	alimentare 50 g
165	1250	alimentare 50 g
180	1250	alimentare 50 g
210	1300	afinare
270	1300	afinare, probă
285	1280	răcire
300	1260	
315	1240	
330	1220	
345	1200	
360	1180	
375	1160	
390	1140	
405	1120	
420	1100	turnare, fritare

RO 128736 B1

Exemplul 5

Operațiile, oxizii și materiile prime utilizate, precum și modul de calcul, sunt cele din exemplul 2, dar se utilizează rețetele de elemente, oxizi și materii prime prezentate în tabelele următoare:

Nr. crt.	Element	Simbol	Cantitate [% gravimetrice]
1	Fosfor	P	11,34
2	Potasiu	K	28,78
3	Magneziu	Mg	8,88
4	Calciu	Ca	3,09
5	Bor	B	2,40
6	Fier	Fe	3,98
7	Zinc	Zn	1,59
8	Mangan	Mn	1,59
9	Molibden	Mo	1,59
10	Oxigen	O	36,76
	TOTAL		100,00

Nr. crt.	Oxid	Formulă chimică	Cantitate [% gravimetrice]
1	Pentaoxid de fosfor	P_2O_5	25,99
2	Oxid de potasiu	K_2O	34,66
3	Oxid de magneziu	MgO	14,73
4	Oxid de calciu	CaO	4,33
5	Trioxid de bor	B_2O_3	7,70
6	Oxid feric	Fe_2O_3	5,70
7	Oxid de zinc	ZnO	1,98
8	Dioxid de mangan	MnO_2	2,52
9	Oxid de molibden	MoO_3	2,39
	TOTAL		100,00

Nr. crt.	Materie primă	Formulă chimică	Cantitate, g pentru 100 g sticlă
1	Pentaoxid de fosfor	P_2O_5	4,93
2	Fosfat de potasiu	$K_3PO_4 \cdot 7H_2O$	82,97
3	Fosfat de magneziu	MgO	14,73
4	Fosfat de calciu	$3CaOP_2O_5$	7,98
5	Trioxid de bor	B_2O_3	7,70

RO 128736 B1

Tabel (continuare)

Nr. crt.	Materie primă	Formulă chimică	Cantitate, g pentru 100 g sticlă
6	Oxid feric	Fe ₂ O ₃	5,70
7	Oxid de zinc	ZnO	1,98
8	Dioxid de mangan	MnO ₂	2,52
9	Oxid de molibden	MoO ₃	2,39

Programul de topire-omogenizare-afinare este cel din tabelul următor:

Timp [min]	Temperatură [°C]	Observații
0	1100	alimentare 200 g
30	1050	alimentare 200 g
60	1100	alimentare 200 g
75	1000	alimentare 100 g
90	1100	alimentare 100 g
105	1060	alimentare 100 g
120	1100	alimentare 100 g
135	1065	alimentare 50 g
150	1100	alimentare 50 g
165	1100	alimentare 50 g
180	1100	alimentare 50 g
210	1150	afinare
270	1150	afinare, probă
285	1130	răcire
300	1110	
315	1090	
330	1070	
345	1050	turnare, fritare

RO 128736 B1

Revendicări

1. Fertilizant vitros fosfato-potasic oxidic pentru agricultură, **caracterizat prin aceea că** are în compoziție oxid de fosfor, oxid de potasiu, oxid de magneziu, oxid de calciu, oxizi de bor, fier, zinc, molibden, mangan și oxizi de vanadiu, cupru și cobalt. 3 5
2. Fertilizant vitros conform cu revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** are compoziția oxidică după cum urmează: 20...91% masice oxid de fosfor, P_2O_5 ; 5...50% oxid de potasiu, K_2O ; 4...30% oxid de magneziu, MgO , procente masice. 7
3. Fertilizant vitros conform cu revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** are cuprins în compoziție și 2...20% oxid de calciu, CaO , procente masice. 9
4. Fertilizant vitros conform cu revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** are cuprinși în compoziție și următorii oxizi: 1...20% oxid de bor, B_2O_3 ; 0,1...8% oxid feric, Fe_2O_3 ; 1...10% oxid de zinc, ZnO ; 1...12% oxid de mangan, MnO , procente masice. 11 13
5. Fertilizant vitros conform cu revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** are cuprinși în compoziție și următorii oxizi: 1...8% oxid de molibden, MoO_3 ; 0,1...3% oxid de vanadiu, V_2O_5 , 0,1...5% oxid de cupru, CuO , 0,1...1% oxid de cobalt, CoO , procente masice. 15
6. Procedeu de obținere a fertilizantului vitros fosfato-potasic, **caracterizat prin aceea că** are următoarele etape: 17
 - prepararea materiilor prime prin măcinare, la finețea de sub 1 mm, dozare și omogenizare în două etape în moara cu bile de porțelan, urmată de încărcarea acestora într-un creuzet refractar; 19 21
 - topirea amestecului de materii prime în cuptoare electrice sau cu gaz metan sau mixte, la temperaturi cuprinse între 900...1300°C, cu realizarea unui program de topire-formare-omogenizare-afinare-răcire, pentru obținerea de material vitros fosfato-potasic; 23
 - fritarea topiturii de sticlă condiționată și răcită la temperatura de turnare în bazine cu apă rece sau pe plăci metalice fixe sau între plăci metalice rotitoare de cupru; 25
 - sfărâmarea, măcinarea și/sau granulara fritelor obținute, la granulații cuprinse între 0,1...5 mm; 27
 - sortarea, ambalarea și depozitarea granulelor obținute, pe sorturi granulometrice, în pungi de plastic bine închise. 29
7. Procedeu conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că** folosește drept materie primă pentru introducerea oxidului de fosfor oxidul de fosfor. 31
8. Procedeu conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că** folosește drept materie primă pentru introducerea oxidului de fosfor acidul fosforic. 33
9. Procedeu conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că** folosește drept materie primă pentru introducerea oxidului de fosfor fosfații de potasiu, magneziu și calciu, singuri sau în orice combinație, conform rețetelor de fabricație, inclusiv împreună cu oxid de fosfor în proporțiile din rețeta de fabricație. 35 37
10. Procedeu conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că** folosește drept materie primă pentru introducerea oxidului de fosfor făina de oase. 39
11. Procedeu conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că** folosește drept materie primă pentru introducerea oxidului de potasiu fosfatul de potasiu. 41
12. Procedeu conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că** folosește drept materie primă pentru introducerea oxidului de potasiu carbonatul de potasiu. 43
13. Procedeu conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că** folosește drept materie primă pentru introducerea oxidului de magneziu fosfatul de magneziu. 45
14. Procedeu conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că** folosește drept materie primă pentru introducerea oxidului de magneziu carbonatul de magneziu. 47

RO 128736 B1

- 1 15. Procedeu conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că** folosește drept
materie primă pentru introducerea oxidului de magneziu dolomita.
- 3 16. Procedeu conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că** folosește drept
materie primă pentru introducerea oxidului de calciu fosfatul de calciu.
- 5 17. Procedeu conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că** folosește drept
materie primă pentru introducerea oxidului de calciu făina de oase.
- 7 18. Procedeu conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că** folosește drept
materie primă pentru introducerea oxidului de calciu dolomita.
- 9 19. Procedeu conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că** folosește drept
materie primă pentru introducerea oxidului de calciu calcarul.
- 11 20. Procedeu conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că** folosește drept
materie primă pentru introducerea oxidului de bor boraxul.
- 13 21. Procedeu conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că** folosește drept
materie primă pentru introducerea oxidului de bor acidul boric.
- 15 22. Procedeu conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că** folosește drept
materie primă pentru introducerea oxidului de bor anhidrida borică.
- 17 23. Procedeu conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că** folosește drept
materie primă pentru introducerea oxidului de fier oxidul de fier.
- 19 24. Procedeu conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că** folosește drept
materie primă pentru introducerea oxidului de fier magnetita.
- 21 25. Procedeu conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că** folosește drept
materie primă pentru introducerea oxidului de zinc oxidul de zinc.
- 23 26. Procedeu conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că** folosește drept
materie primă pentru introducerea oxidului de mangan oxidul de mangan.
- 25 27. Procedeu conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că** folosește drept
materie primă pentru introducerea oxidului de mangan manganitul.
- 27 28. Procedeu conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că** folosește drept
materie primă pentru introducerea oxidului de molibden oxidul de molibden.
- 29 29. Procedeu conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că** folosește drept
materie primă pentru introducerea oxidului de vanadiu oxidul de vanadiu.
- 31 30. Procedeu conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că** folosește drept
materie primă pentru introducerea oxidului de cupru oxidul de cupru.
- 33 31. Procedeu conform revendicării 6, **caracterizat prin aceea că** folosește drept
materie primă pentru introducerea oxidului de cobalt oxidul de cobalt.

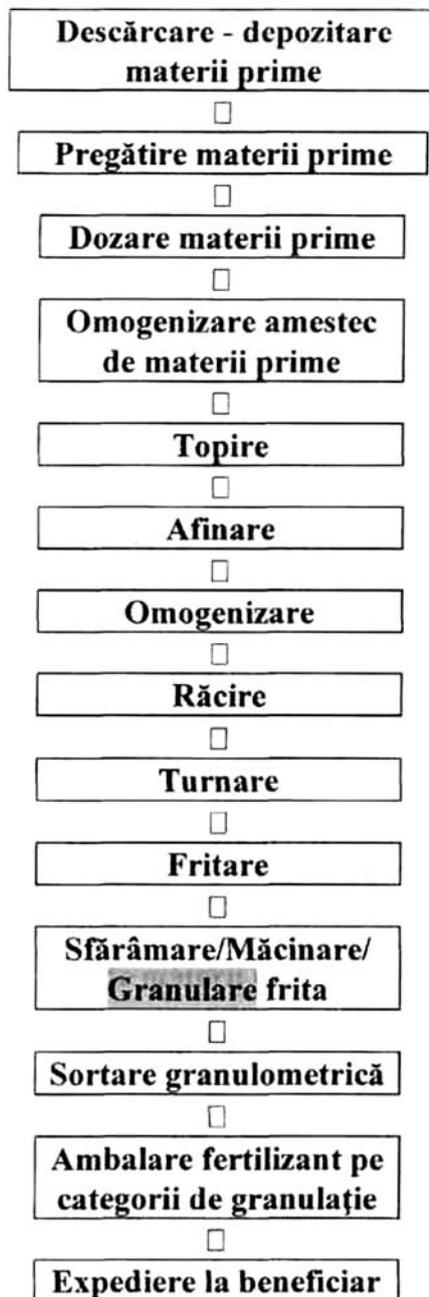


Fig. 1

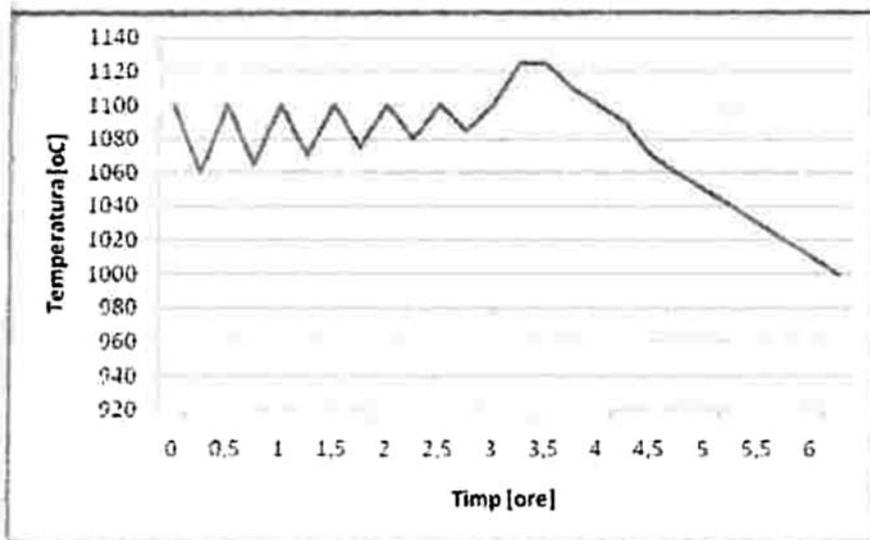


Fig. 2

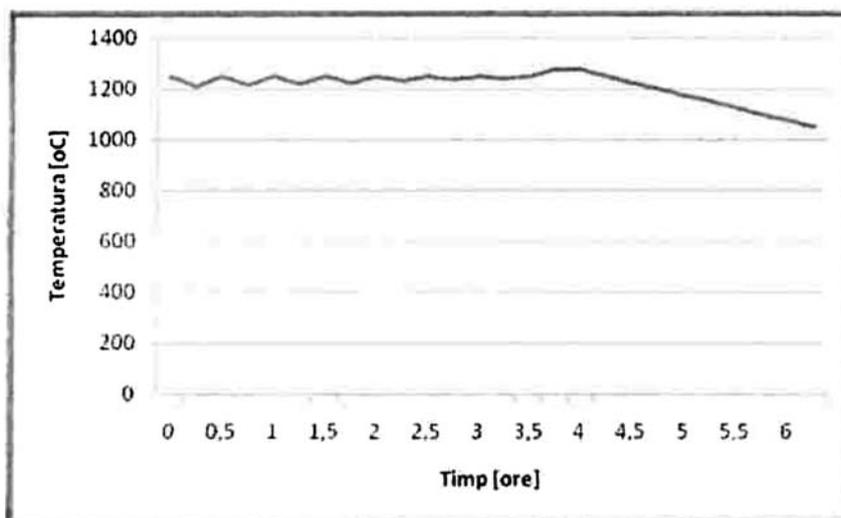


Fig. 3

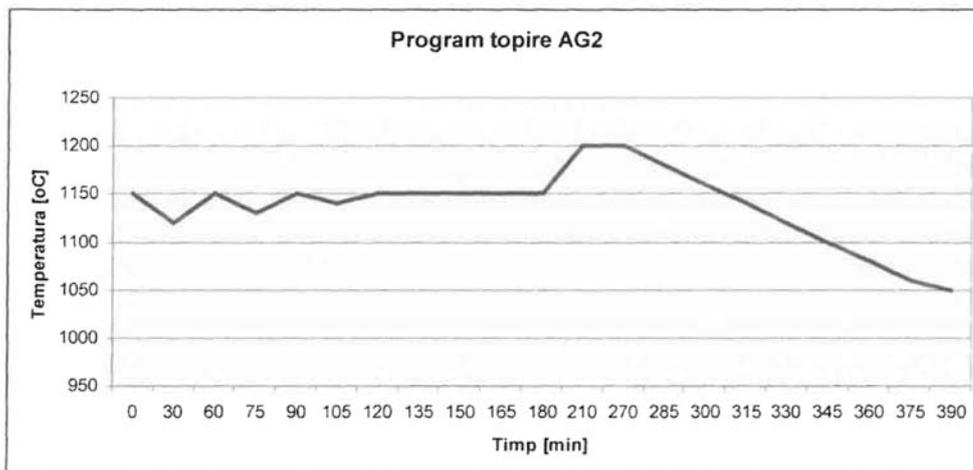


Fig. 4

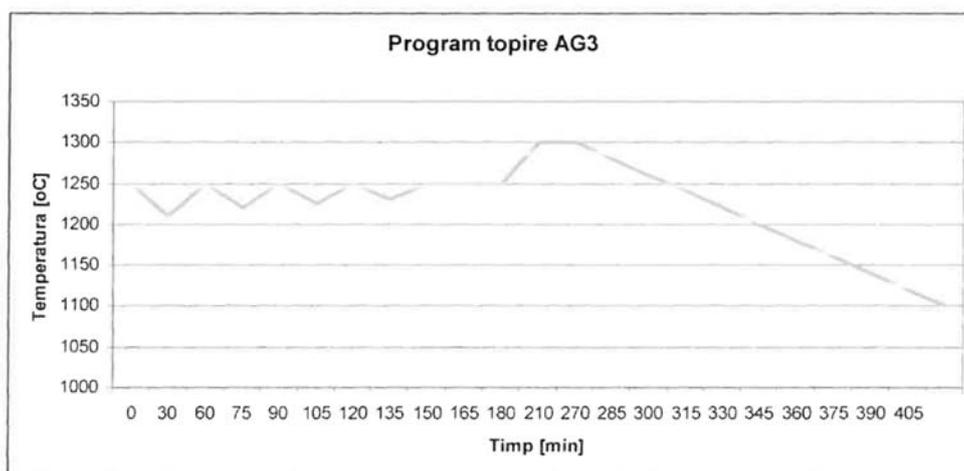


Fig. 5

