



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 01159

(22) Data de depozit: 16.11.2011

(41) Data publicării cererii:
30.08.2013 BOPI nr. 8/2013

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI
RADIĂȚIEI, 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

(54) FERTILIZANȚI FOSFATO-POTASICI VITROȘI ȘI
METODĂ DE PRODUCERE A ACESTORA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție de fertilizanți fosfato-potasici, vitroși, și la un procedeu pentru obținerea acesteia. Compoziția conform invenției cuprinde oxid de fosfor ca formator de rețea, oxid de potasiu ca modificador de rețea, oxizi de magneziu și calciu ca stabilizatori, precum și adaos de oxizi de bor, fier, zinc, molibden, mangan, oxid de vanadiu, cupru și/sau cobalt. Procedeu conform invenției constă în granularea, măcinarea și cernerea materiilor prime, omogenizarea într-o moară cu bile, tratarea termică a

amestecului până la o temperatură de 900 ...1200°C, după care masa rezultată este supusă unei operații de răcire rapidă în apă sau pe placă metalică, după care se usucă, se mărunțește și se sortează granulometric la granulații specifice tipului de cultură și timpului de solubilizare dorit.

Revendicări: 33
Figuri: 5



DESCRIERE INVENȚIE

Invenția se referă la produsele de tip fertilizanți vitroși fosfato-potasici oxidici pentru agricultură și la procedeul de obținere a acestora, caracterizați prin aceea că se utilizează materii prime de tip oxizi, 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, 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. Aceste materii prime se granulează, macină, cern prin operațiile uzuale de acest tip, apoi se omogenizează prin operația clasică în moara cu bile, se tratează termic până la temperaturi superioare temperaturii de topire a amestecului de materii prime, de obicei între 900 și 1200°C, după care se supun operației de răcire rapidă în apă sau pe placă metalică, uscare, mărunțire și sortare granulometrică la granulații specifice tipului de cultură pentru care vor fi utilizați și timpului dorit de solubilizare.

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

Fertilizanții au un efect foarte important asupra creșterii și dezvoltării plantelor. În cazul când sunt introduși în cantitate prea mică plantele sunt slab nutrite și nu se dezvoltă suficient, pe când în cazul când sunt introduși în cantitate prea mare sau prea rapid pot conduce la toxicitate ridicată a solului, apelor freatice și plantelor. De aceea este necesar ca fertilizanții să poată elibera elementele nutriente pe toată durata dezvoltării plantelor și în cantitățile necesare acestora. Deoarece culturile alternează pe aceleași suprafețe este de asemenea necesar ca fertilizanții să poată fi ușor adaptați unor culturi diferite, cu cereri diferite de elemente. Prezența unor fertilizanți care să nu afecteze negativ calitatea plantelor și a solului este importantă și pentru comercializarea produselor destinate consumului uman.

Ideea de creare, dezvoltare și aplicare a fertilizanților vitroși pentru agricultură a apărut în ultimele decenii. Această idee este atractivă din cauza câtorva avantaje pe care le posedă aceste materiale: posibilitatea asigurării pe termen lung a elementelor nutritive

necesare într-un mod potrivit pentru plante; posibilitatea controlului solubilității fertilizanților vitroși prin compoziție chimică și granulație; posibilitatea de a introduce în soluții, separat sau împreună, aproape toate elementele nutritive necesare plantelor; folosirea accesibilă și relativ necostisitoare, a produselor naturale și deșeurilor, cu un bun efect ecologic; eliminarea solubilității rapide a elementelor, care conduce la concentrări toxice în plante și la poluarea ambientală, a solului și apelor freactice; posibilitatea obținerii unui produs cu caracteristici valoroase și depozitare ușoară; absența reziduiilor și ionilor toxici. Perioada efectului lor 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 deșeurii industriale face fertilizării vitroși mai puțin costisitori, rezultând și un considerabil efect ecologic.

Dintre metodele deja brevetate pentru introducerea fertilizanților agricoli cu microelemente, cea mai utilizată consta în adăugarea la fertilizării pe bază de azot, fosfor și potasiu (NPK) de mici adaosuri ale elementelor necesare în sol pentru culturi. Aceste microelemente sunt introduse sub formă de săruri anorganice (sulfați, oxizi, s.a.) sau sub formă de complecși organo-metalici de tip chelați, care sunt produși de sinteză. Această metodă are 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 și, în plus, se răspândesc masiv în ambient prin apele freactice și de irigare.

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 apa 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 dozarea 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 fritate (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 și deci FTE asigură o eliberare foarte lentă și selectivă a unuia sau mai multor microelemente de-a lungul mai multor ani. Deci acești fertilizanți nu sunt potriviți pentru a asigura fertilizarea pe termen scurt.

O metoda 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. Această proprietate conduce la eliminarea pierderilor și a poluării solului, deoarece previne spălarea fertilizanților din sol. Ei nu contaminatează apele subterane, ceea ce îi face siguri din 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 în sol își mențin activitatea pentru mai multe luni oferind continuu elemente, în ritmul cerut de plante. 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 și menținerea în sol pe toată perioada de dezvoltare a plantei, precum și lipsa riscului de poluare a solului și apelor freactice.

Bibliografie:

United States Patent 3930833/1976, "Micronutrient metal-containing phosphate glasses", authors: Roberts, G.J.

United States Patent 4123248/1978, "Controlled release fertilizer", authors: Drake, C.F.

United States Patent 334908/1982, "Vitreous fertilizer compositions", authors: Duchateau, J., Van Den Bossche, C.

United States Patent 4867779/1989, "Nutritive glasses for agriculture", authors: Meunier, J-P, Matzen, G., Blanc, D., Montarone, M.

China Patent WO/2001/049635, „Glass fertilizer and the method for producing the same”, authors: Zhao, S., Zhang, Z., Xiao, D.

China Patent WO/2001/049636, „Germanium and selenium-enriched glass fertilizer and the method for producing the same”, authors: Zhao S., Zhang, Z., Xiao, D.

United States Patent 6488735/2002, „Fertilizer compound having a glass matrix”, authors: Macchioni G., Marazzi, G., Ambri, F.

Descrierea generală a invenției

Fertilizanții vitroși propuși prin prezenta invenție conțin un set complet de categorii de elemente de diferite grade de necesitate, categoriile indicând cantitatea necesară plantelor, 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 formă de oxizi, elemente necesare pentru diferite stadii de creștere și dezvoltare a plantelor.

Rețetele oxidice pentru materialele vitroase fosfato-potasice, utilizate drept fertilizanți pentru agricultura 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 ; 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 , 0,1÷1% oxid de cobalt, CoO .

Codul fertilizanților vitroși fosfato-potasici cuprinde:

- codul de 2 litere, respectiv AG, care desemnează apartenența materialului la clasa sticlelor pentru agricultură;
- cifra 2 sau 3 care reprezintă destinația, 2 pentru culturi de câmp, 3 pentru viță de vie;
- cifra 0, 1, 2, 3, 4, 5 reprezintă adaosul de mici componente, 0 pentru nici un mic component, 1 pentru bor, 2 pentru fier, 3 pentru zinc, 4 pentru mangan, 5 pentru molibden (la sticlele din seria 2, nu s-a utilizat mangan, deci cifra 4 corespunde molibdenului);
- cifra care urmează simbolizează numărul șarjei.

De exemplu, materialul vitros AG2.0.1 semnifică sticla pentru agricultură pentru culturi de câmp, fără mici componente, prima șarjă.

Ca materii prime pentru obținerea de material vitros fosfato-potasic, utilizat drept fertilizant pentru agricultură se folosesc următoarele: pentaoxid de fosfor, cenușă de oase; fosfat de potasiu, $K_3PO_4 \cdot 7H_2O$; fosfat de magneziu, $Mg_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$.

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 o oră, și apoi se introduce oxidul de fosfor peste amestecul de materii prime și se continuă manual omogenizarea, în nișă, timp de 1 oră. Proportia de corpuri de măcinare/amestec este de 1/1.

Topire-omogenizare-afinare-răcire: Amestecul de materii prime, preparat conform metodei prezentată 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 fertilizanți 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 grame amestec, pentru următoarele 4 câte 100 g amestec, iar pentru ultimele 3-4 alimentări câte 50 grame amestec. Pentru primele 3 alimentări durata dintre alimentări este de 30 minute, iar pentru ultimele 7-8 alimentări de 15 minute. 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 o oră, până când proba luată din creuzet este clară, fără bule, incluziuni netopite, striuri sau neomogenități.

Fritarea, măcinarea și sitarea sticlelor obținute: topitura de sticla 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 litri, umplut 75% cu apă rece, s-au prin turnare pe placa metalica, 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 făci. Timpul de măcinare în cazul utilizării morii cu bile este de 8 ore. Finețea de măcinare este de 0,1-5 mm. Măcinarea se considera terminată când restul pe sita 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.

Exemple de aplicare a invenției:

Exemplul 1.

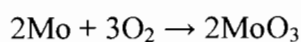
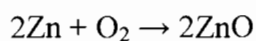
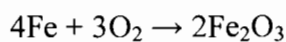
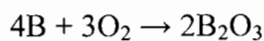
Rețeta de bază este cea din tabelul următor.

Oxid	Cantitate (% gravimetrice)
Oxid de fosfor (P ₂ O ₅)	58,76
Oxid de magneziu (MgO)	8,74
Oxid de potasiu (K ₂ O)	32,5
Total	100

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	Masa atomica element ME	Număr elemente în oxid N	Masa moleculară oxid MO	Coefficient de calcul CC MO/(ME*N)	Cantitate element CE(% grav)	Cantitate oxid CC*CE (grame peste 100 grame)
---------	------	-------------------------	--------------------------	-------------------------	------------------------------------	------------------------------	--

							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
AG2	58,76	8,74	32,5					100
AG2.1	58,76	8,74	32,5	22,54				122,54
AG2.2	58,76	8,74	32,5		10,01			110,01
AG2.3	58,76	8,74	32,5			8,71		108,71
AG2.4	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 tebelele următoare, în procente gravimetrice, număr de moli și procente molare, respectiv.

Cod fertilizant	P ₂ O ₅	MgO	K ₂ O	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZnO	MoO ₃	Total
AG2	58,76	8,74	32,5					100
AG2.1	47,96	7,13	26,52	18,39				100
AG2.2	53,42	7,94	29,54		9,1			100
AG2.3	54,05	8,04	29,9			8,01		100
AG2.4	53,18	7,91	29,41				9,5	100

Cod fertilizant	P ₂ O ₅	MgO	K ₂ O	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZnO	MoO ₃	Total
AG2	0,41	0,22	0,35					0,98
AG2.1	0,34	0,18	0,28	0,26				1,06
AG2.2	0,38	0,2	0,31		0,06			0,95
AG2.3	0,38	0,2	0,32			0,1		1
AG2.4	0,37	0,2	0,31				0,07	0,95

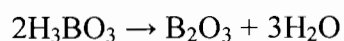
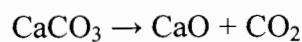
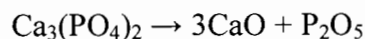
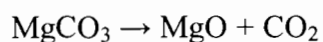
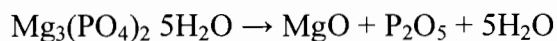
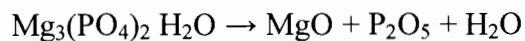
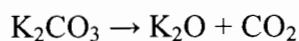
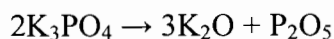
Cod fertilizant	P ₂ O ₅	MgO	K ₂ O	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZnO	MoO ₃	Total

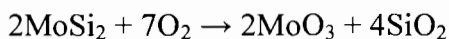
AG2	41,84	22,45	35,71					100
AG2.1	32,08	16,98	26,42	24,52				100
AG2.2	40	21,05	32,63		6,32			100
AG2.3	38	20	32			10		100
AG2.4	38,95	21,05	32,63				7,37	100

Pentru a introduce oxizii tabelati 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	-
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
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
P ₂ O ₅ și MgO	Fosfat de magneziu pentahidrat	Mg ₃ (PO ₄) ₂ 5H ₂ O
MgO	Carbonat de magneziu	MgCO ₃
P ₂ O ₅ și CaO	Fosfat de calciu	Ca ₃ (PO ₄) ₂
CaO	Carbonat de calciu	CaCO ₃
B ₂ O ₃	Anhidridă borică	B ₂ O ₃
B ₂ O ₃	Acid boric	H ₃ BO ₃
Fe ₂ O ₃	Oxid roșu de fier	Fe ₂ O ₃
ZnO	Oxid de zinc	ZnO
MoO ₃	Oxid de molibden	MoO ₃
MoO ₃	Molibdat de amoniu	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄
MoO ₃ și SiO ₂	Disiliciură de molibden	MoSi ₂

Reacțiile de descompunere ale acestor materii prime pentru eliberarea oxizilor respectivi sunt prezentate în continuare.





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

- câteva dintre materiile prime (fosfatul de potasiu, fosfatul de magneziu, fosfatul de calciu) introduc direct doi dintre oxizii componenți ai materialelor vitroase, deci sunt de preferat materiilor prime care introduc doar un component;
- descompunerea carbonaților, care duce la degajarea de dioxid de carbon, ajută la eliberarea bulelor din topitură, adică la afinarea topiturii, ceea ce conduce la îmbunătățirea calității sticlei;
- molibdatul de amoniu prin descompunere eliberează amoniac, care trebuie neutralizat ulterior;
- disiliciura de molibden introduce și dioxid de siliciu, care nu este prevăzut în rețete, dar care nu poate înrăutăți calitatea materialului vitros, ci chiar poate fi utilizat pentru controlul stabilității acestuia.

Conform cu rețetele stabilite și utilizând reacțiile de mai sus 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 care trebuie introduse pentru a introduce procentele prescrise din oxizii componenți ai sticlei.

Materia primă	Oxidul	Masa moleculară materie prima MM	Masa 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
K ₃ PO ₄ 7H ₂ O	K ₂ O	338,26	94,2	1,5	2,39	32,5	77,80
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
Mg ₃ (PO ₄) ₂ 5H ₂ O	MgO	352,86	40,31	3	2,92	8,74	25,50
MgCO ₃	MgO	84,32	40,31	1	2,09	8,74	18,28

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
MoSi ₂	MoO ₃	152,13	143,96	1	1,06	10,50	11,10

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 și magneziu, diferența până la cantitatea precisă 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 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
K ₃ PO ₄ 7H ₂ O	338,26	141,94	0,5	4,77	77,80	16,32	42,44
Mg ₃ (PO ₄) ₂ H ₂ O	262,84	141,94	1	1,85	19,00	10,26	48,50
Mg ₃ (PO ₄) ₂ 5H ₂ O	352,86	141,94	1	2,49	25,50	10,26	48,50

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

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

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 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
$Mg_3(PO_4)_2$ 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 $7H_2O$	$Mg_3(PO_4)_2$ 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 a 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 doua 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 o oră;

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

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

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

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-conditionare-afinare-racire a sticlei pentru fertilizanți vitroși.

Cuptorul are următoarele caracteristici tehnice:

- Temperatura maximă de lucru: 1400°C;
- Elemente de încălzire: bare de silită;
- Dimensiuni incintă de lucru: 400x300x200 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 figura 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 grame amestec, pentru următoarele 4 câte 100 g amestec, iar pentru ultimele 3-4 alimentări câte 50 grame amestec. Pentru primele 3 alimentări durata dintre alimentări este de 30 minute, iar pentru ultimele 7-8 alimentări de 15 minute. După ce se termină toate alimentările și sticla este topită, se ridică temperatura cu 50°C și se face palier la temperatura respectivă, pentru afinare și omogenizare termică.

Sticla este menținută în palier la temperatura de afinare cel puțin o oră, până când proba luată din creuzet este clară, fără bule, incluțiuni netopite, striuri sau neomogenități.

Topitura de sticla 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 litri, umplut 75% cu apă rece.

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 ore. Finețea de măcinare este sub 0,5 mm. Măcinarea se considera terminată când restul pe sita cu latura ochiurilor de 0,5 mm este mai mic de 1 %.

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

Exemplul 2.

Rețeta de bază este cea din tabelul următor.

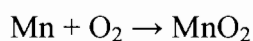
Oxid	Cantitate (% gravimetrice)
Oxid de fosfor (P ₂ O ₅)	43,48
Oxid de magneziu (MgO)	13,48
Oxid de potasiu (K ₂ O)	32,61
Oxid de calciu (CaO)	5,43
Total	100

La această rețetă de bază care conține componenții majori (care introduc macroelemente și elemente medii) se adaugă peste 100%componenții 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

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



Element	Oxid	Masa atomica element ME	Număr elemente în oxid N	Masa moleculară oxid MO	Coefficient de calcul CC MO/(ME*N)	Cantitate element CE(% grav)	Cantitate oxid CC*CE (grame peste 100 grame 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
AG3	43,48	18,48	32,61	5,43						100
AG3.1	43,48	18,48	32,61	5,43	9,66					100
AG3.2	43,48	18,48	32,61	5,43		7,15				100
AG3.3	43,48	18,48	32,61	5,43			2,49			100
AG3.4	43,48	18,48	32,61	5,43				3,16		100
AG3.5	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 tebelele 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
AG3	43.48	18.48	32.61	5.43						100
AG3.1	39.65	16.85	29.73	4.96	8.81					100
AG3.2	40.57	17.25	30.43	5.08		6.67				100
AG3.3	42.42	18.03	31.81	5.31			2.43			100
AG3.4	42.15	17.91	31.61	5.27				3.06		100
AG3.5	42.21	17.94	31.66	5.28					2.91	100

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	0.31	0.46	0.35	0.10						1.22
AG3.1	0.28	0.42	0.32	0.09	0.13					1.24
AG3.2	0.29	0.43	0.32	0.09		0.04				1.17
AG3.3	0.30	0.45	0.34	0.09			0.03			1.21
AG3.4	0.30	0.44	0.34	0.09				0.04		1.21
AG3.5	0.30	0.45	0.34	0.09					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 tabelăți 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 care trebuie introduse pentru a introduce procentele prescrise din oxizii componenți ai sticlei.

Materia primă	Oxidul	Masa moleculară materie prima MM	Masa 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	94,20	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
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 precisă 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	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 (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.

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
$Mg_3(PO_4)_2$ H_2O	40,17	321,3
$Ca_3(PO_4)_2$	10,01	80,1
P_2O_5	0,83	6,6

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

Cod probă	Materia primă (g)								
	$K_3PO_4 \cdot 7H_2O$	$Mg_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$	$Ca_3(PO_4)_2$	P_2O_5	B_2O_3	Fe_2O_3	ZnO	MnO_2	MoO_3
AG 3	624,5	321,3	80,1	6,6					
AG 3.1	624,5	321,3	80,1	6,6	77,28				
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		
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

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

Programul de topire pentru sticlă AG 3

Timp	Temperatură
0	1250
0.25	1250
0.5	1250
0.75	1215
1	1215
1.25	1215
1.5	1215
1.75	1215
2	1215
2.25	1215
2.5	1215
2.75	1215

3	12
3.25	12
3.5	12
3.75	12
4	12
4.25	12
4.5	12
4.75	12
5	11
5.25	11
5.5	11
5.75	11
6	10
6.25	10

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
5	Oxid feric	Fe ₂ O 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	Cantitate, g pentru
----------	---------------	---------	---------------------

		chimică	100 g sticlă
1	Pentaoxid de fosfor	P_2O_5	21,17
2	Fosfat de potasiu	$K_3PO_4 \cdot 7H_2O$	51,19
3	Fosfat de magneziu	$Mg_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$	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 figura 4.

Timp [min]	Temperatura [oC]	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	afinare
300	1160	
315	1140	
330	1120	
345	1100	
360	1080	
375	1060	
390	1050	afinare, 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 ₂ O ₅	35,11
2	Oxid de potasiu	K ₂ O	26,32
3	Oxid de magneziu	MgO	14,92
4	Oxid de calciu	CaO	4,38
5	Trioxid de bor	B ₂ O ₃	7,11
6	Oxid feric	Fe ₂ O 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

Nr. crt.	Materie primă	Formulă chimică	Cantitate, g pentru 100 g sticlă
1	Pentaoxid de fosfor	P ₂ O ₅	0,65
2	Fosfat de potasiu	K ₃ PO ₄ 7H ₂ O	62,22
3	Fosfat de magneziu	Mg ₃ (PO ₄) ₂ xH ₂ O	32,01
4	Fosfat de calciu	3CaOP ₂ O ₅	7,99
5	Trioxid de bor	B ₂ O ₃	7,70
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 și din figura 5.

Timp [min]	Temperatură [oC]	Operații
------------	------------------	----------

0	1250	alim	are 200 g
30	1210	alim	are 200 g
60	1250	alim	are 200 g
75	1220	alim	are 100 g
90	1250	alim	are 100 g
105	1225	alim	are 100 g
120	1250	alim	are 100 g
135	1230	alim	are 50 g
150	1250	alim	are 50 g
165	1250	alim	are 50 g
180	1250	alim	are 50 g
210	1300		are
270	1300		probă
285	1280		ire
300	1260		
315	1240		
330	1220		
345	1200		
360	1180		
375	1160		
390	1140		
405	1120		
420	1100		, lritare

Exemplul 5.

Operațiile, oxizii și materiile prime utilizate, precum și modul de calcul sunt cele din exemplul 2, dar se utilizează rețetele de elemente, oxizii și materiile 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	Formu' chimic	Cantitate [% gravimetrice]
1	Pentaoxid de fosfor	P ₂ O ₅	25,99
2	Oxid de potasiu	K ₂ O	34,66
3	Oxid de magneziu	MgO	14,73
4	Oxid de calciu	CaO	4,33
5	Trioxid de bor	B ₂ O ₃	7,70
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
	TOTAL		100,00

Nr. crt.	Materie primă	Formu' chimic	Cantitate, g pentru 100 g sticlă
1	Pentaoxid de fosfor	P ₂ O ₅	4,93
2	Fosfat de potasiu	K ₃ PO ₄ 7H ₂ O	82,97
3	Fosfat de magneziu	MgO	14,73
4	Fosfat de calciu	3CaOP ₂ O ₅	7,98
5	Trioxid de bor	B ₂ O ₃	7,70
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 următor.

Timp [min]	Temperatură [oC]	Observații
0	110	antare 200 g
30	105	antare 200 g
60	110	antare 200 g
75	100	antare 100 g
90	110	antare 100 g
105	106	antare 100 g
120	110	antare 100 g
135	100	antare 50 g
150	110	antare 50 g

165	1100	al	entare 50 g
180	1100	al	entare 50 g
210	1150		linare
270	1150		re, probă
285	1130		ficire
300	1110		
315	1090		
330	1070		
345	1050	tu	re, ficire

REVENDICĂRI

1. Procedeu de obținere a fertilizanților vitroși oxigenați pentru agricultură care au compoziție oxidică după cum urmează: 20÷100% oxid de fosfor, P_2O_5 ; 5÷50% oxid de potasiu, K_2O ; 4÷30% oxid de magneziu, MgO .
2. Procedeu de obținere a fertilizanților vitroși oxigenați pentru agricultură conform revendicării 1 care cuprind în compoziție și 2÷20% oxid de calciu, CaO .
3. Procedeu de obținere a fertilizanților vitroși oxigenați pentru agricultură conform revendicării 1 și/sau 2 care cuprind drept microcomponente în compoziție și următorii oxizi: 1÷20% oxid de bor, B_2O_3 ; 0,1÷8% oxid ferice, Fe_2O_3 ; 1÷10% oxid de zinc, ZnO ; 1÷12% oxid de mangan, MnO .
4. Procedeu de obținere a fertilizanților vitroși oxigenați pentru agricultură conform revendicării 1 și/sau 2 care cuprind drept microcomponente 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 .
5. Procedeu de obținere a fertilizanților vitroși oxigenați pentru agricultură conform revendicării 1 și/sau 2 și/sau 3 și/sau 4 care folosesc drept materie primă pentru introducerea oxidului de fosfor oxidul de fosfor.
6. Procedeu de obținere a fertilizanților vitroși oxigenați pentru agricultură conform revendicării 1 și/sau 2 și/sau 3 și/sau 4 care folosesc drept materie primă pentru introducerea oxidului de fosfor acidul fosforic.
7. Procedeu de obținere a fertilizanților vitroși oxigenați pentru agricultură conform revendicării 1 și/sau 2 și/sau 3 și/sau 4 care folosesc drept materie primă pentru introducerea oxidului de fosfor fosfații de potasiu, de sodiu și calciu, singuri sau în orice combinație conform rețetelor de fabricație, în combinație împreună cu oxid de fosfor în proporțiile din rețeta de fabricație.
8. Procedeu de obținere a fertilizanților vitroși oxigenați pentru agricultură conform revendicării 1 și/sau 2 și/sau 3 și/sau 4 care folosesc drept materie primă pentru introducerea oxidului de fosfor făina de oase.

9. Procedeu de obținere a fertilizanților vitroși oxigenați pentru agricultură conform revendicării 1 și/sau 2 și/sau 3 și/sau 4 care folosește drept materie primă pentru introducerea oxidului de potasiu fosfatul de potasiu.
10. Procedeu de obținere a fertilizanților vitroși oxigenați pentru agricultură conform revendicării 1 și/sau 2 și/sau 3 și/sau 4 care folosește drept materie primă pentru introducerea oxidului de potasiu carbonatul de potasiu.
11. Procedeu de obținere a fertilizanților vitroși oxigenați pentru agricultură conform revendicării 1 și/sau 2 și/sau 3 și/sau 4 care folosește drept materie primă pentru introducerea oxidului de magneziu fosfatul de magneziu.
12. . Procedeu de obținere a fertilizanților vitroși oxigenați pentru agricultură conform revendicării 1 și/sau 2 și/sau 3 și/sau 4 care folosește drept materie primă pentru introducerea oxidului de magneziu carbonatul de magneziu.
13. Procedeu de obținere a fertilizanților vitroși oxigenați pentru agricultură conform revendicării 1 și/sau 2 și/sau 3 și/sau 4 care folosește drept materie primă pentru introducerea oxidului de magneziu dolomita.
14. Procedeu de obținere a fertilizanților vitroși oxigenați pentru agricultură conform revendicării 1 și/sau 2 și/sau 3 și/sau 4 care folosește drept materie primă pentru introducerea oxidului de calciu fosfatul de calciu.
15. Procedeu de obținere a fertilizanților vitroși oxigenați pentru agricultură conform revendicării 1 și/sau 2 și/sau 3 și/sau 4 care folosește drept materie primă pentru introducerea oxidului de calciu făina de oase.
16. Procedeu de obținere a fertilizanților vitroși oxigenați pentru agricultură conform revendicării 1 și/sau 2 și/sau 3 și/sau 4 care folosește drept materie primă pentru introducerea oxidului de calciu dolomita.
17. Procedeu de obținere a fertilizanților vitroși oxigenați pentru agricultură conform revendicării 1 și/sau 2 și/sau 3 și/sau 4 care folosește drept materie primă pentru introducerea oxidului de calciu calcarul.
18. Procedeu de obținere a fertilizanților vitroși oxigenați pentru agricultură conform revendicării 1 și/sau 2 și/sau 3 și/sau 4 care folosește drept materie primă pentru introducerea oxidului de bor boraxul.

19. Procedeu de obținere a fertilizanților vitroși oxigenici pentru agricultură conform revendicării 1 și/sau 2 și/sau 3 și/sau 4 care folosește drept materie primă pentru introducerea oxidului de bor acidul boric.
20. Procedeu de obținere a fertilizanților vitroși oxigenici pentru agricultură conform revendicării 1 și/sau 2 și/sau 3 și/sau 4 care folosește drept materie primă pentru introducerea oxidului de bor anhidrida borică.
21. Procedeu de obținere a fertilizanților vitroși oxigenici pentru agricultură conform revendicării 1 și/sau 2 și/sau 3 și/sau 4 care folosește drept materie primă pentru introducerea oxidului de fier oxidul de fier.
22. Procedeu de obținere a fertilizanților vitroși oxigenici pentru agricultură conform revendicării 1 și/sau 2 și/sau 3 și/sau 4 care folosește drept materie primă pentru introducerea oxidului de fier magnetita.
23. Procedeu de obținere a fertilizanților vitroși oxigenici pentru agricultură conform revendicării 1 și/sau 2 și/sau 3 și/sau 4 care folosește drept materie primă pentru introducerea oxidului de zinc oxidul de zinc.
24. Procedeu de obținere a fertilizanților vitroși oxigenici pentru agricultură conform revendicării 1 și/sau 2 și/sau 3 și/sau 4 care folosește drept materie primă pentru introducerea oxidului de mangan oxidul de mangan.
25. Procedeu de obținere a fertilizanților vitroși oxigenici pentru agricultură conform revendicării 1 și/sau 2 și/sau 3 și/sau 4 care folosește drept materie primă pentru introducerea oxidului de mangan manganitul.
26. Procedeu de obținere a fertilizanților vitroși oxigenici pentru agricultură conform revendicării 1 și/sau 2 și/sau 3 și/sau 4 care folosește drept materie primă pentru introducerea oxidului de molibden oxidul de molibden.
27. Procedeu de obținere a fertilizanților vitroși oxigenici pentru agricultură conform revendicării 1 și/sau 2 și/sau 3 și/sau 4 care folosește drept materie primă pentru introducerea oxidului de vanadiu oxidul de vanadiu.
28. Procedeu de obținere a fertilizanților vitroși oxigenici pentru agricultură conform revendicării 1 și/sau 2 și/sau 3 și/sau 4 care folosește drept materie primă pentru introducerea oxidului de cupru oxidul de cupru.

29. Procedeu de obținere a fertilizanților vitroși oxidici pentru agricultură conform revendicării 1 și/sau 2 și/sau 3 și/sau 4 care folosește din materie primă pentru introducerea oxidului de cobalt oxidul de cobalt.
30. Procedeu de obținere a fertilizanților vitroși oxidici pentru agricultură conform revendicărilor 1 și/sau 2 și/sau 3 și/sau și/sau 4 care folosește materii prime preparate prin măcinare, la finețea de sub 1 mm și omogenizare în mortar cu bile de porțelan.
31. Procedeu de obținere a fertilizanților vitroși oxidici pentru agricultură conform revendicării 1 și/sau 2 și/sau 3 și/sau 4 și/sau 5-30 care constă în amestecul de materii prime în cuptoare electrice sau cu gaz metan sau mixte la temperaturi cuprinse între 900 și 1300°C.
32. Procedeu de obținere a fertilizanților vitroși oxidici pentru agricultură conform revendicării 1 și/sau 2 și/sau 3 și/sau 4 și/sau 5-30 care constă în așchii sticla obținută în bazine cu apă rece sau pe plăci metalice fixe sau între plăci metalice rotitoare.
33. Procedeu de obținere a fertilizanților vitroși oxidici pentru agricultură conform revendicării 1 și/sau 2 și/sau 3 și/sau 4 și/sau 5 care constă în așchii sticla, măcină și/sau granulează fritele obținute, la granulații cuprinse între 0,1 și 1 mm.

DESENE EXPLICATIVE

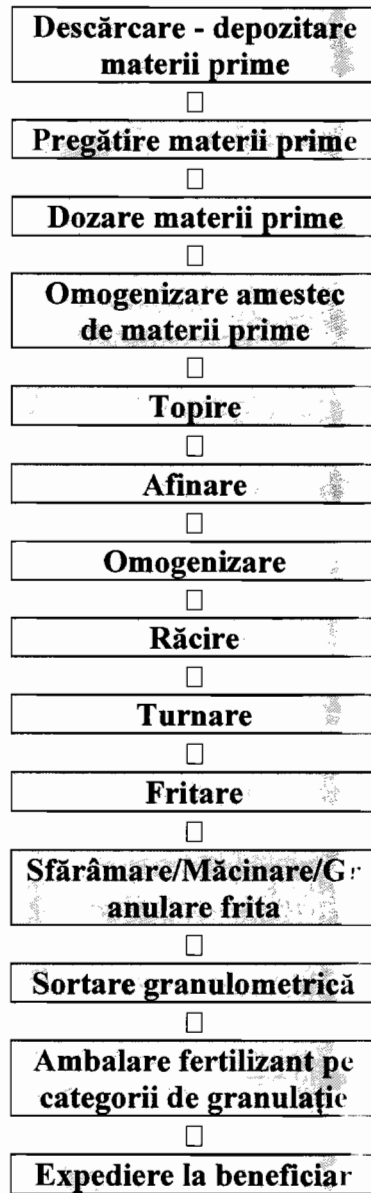


Figura 1. Flux tehnologic pentru obținerea fertilizanților vitroși fosfato-potasici

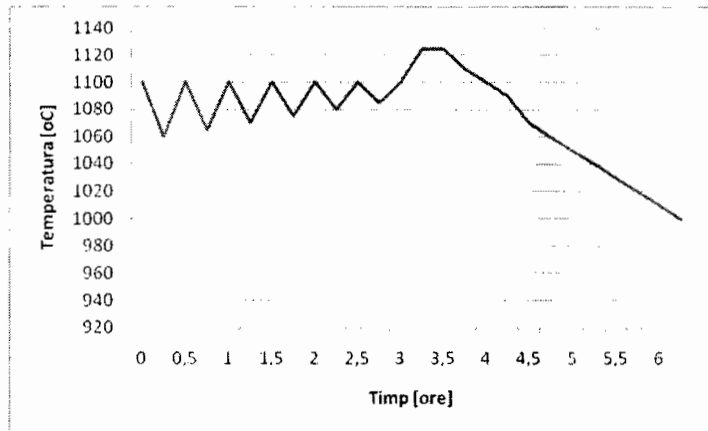


Figura 2. Programul temperatură – timp pentru exemplul 1

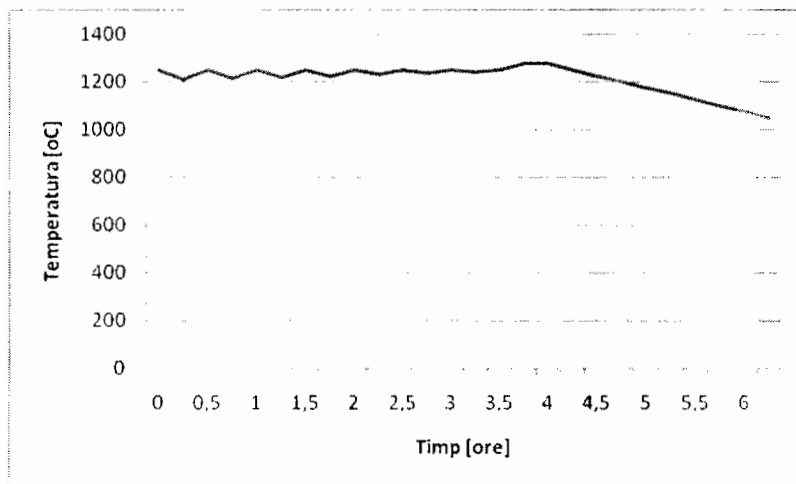


Figura 3. Programul temperatură – timp pentru exemplul 2

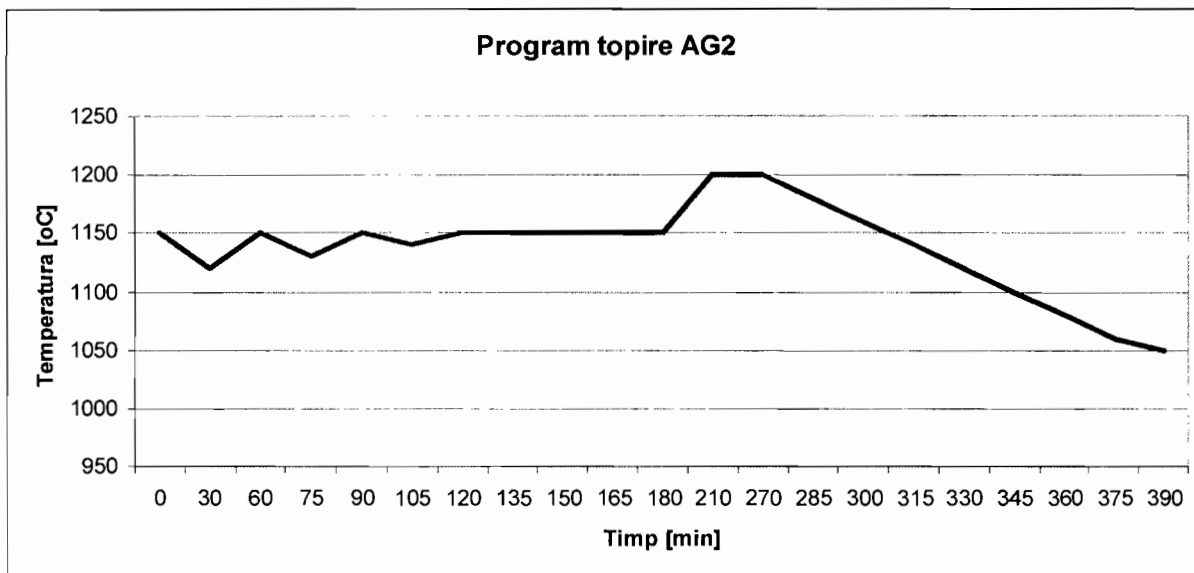


Figura 4. Diagrama de topire-afinare pentru fertilizantul vitros fosfato-potasic din exemplul 3

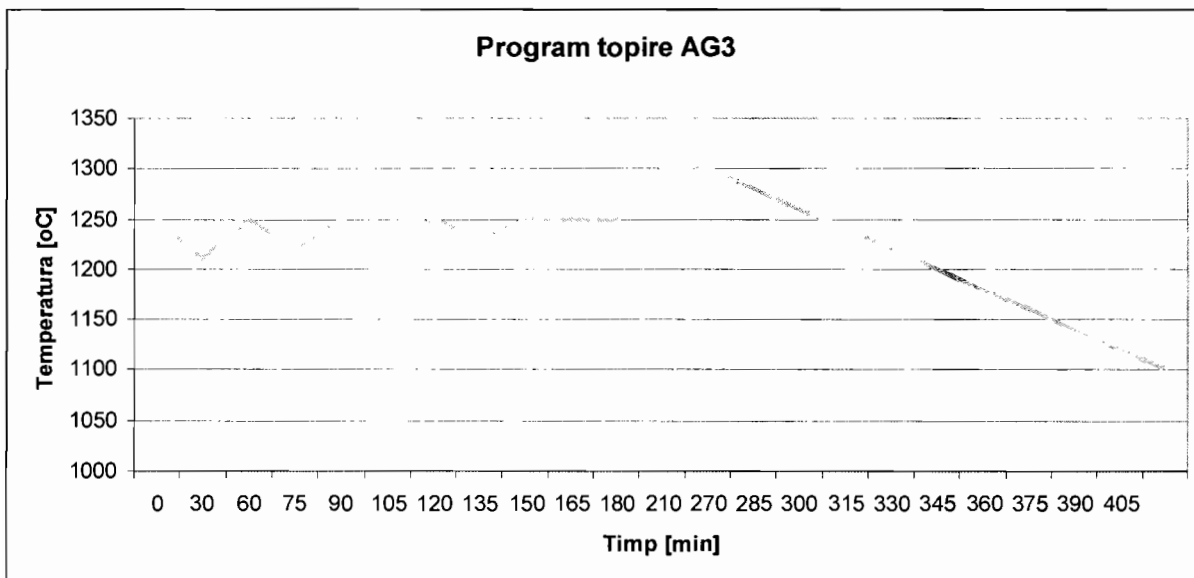


Figura 5. Diagrama de topire-afinare pentru fertilizantul vitros fosfato-potasic din exemplul 4