



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00534**

(22) Data de depozit: **11/07/2014**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/12/2017** BOPI nr. **12/2017**

(41) Data publicării cererii:
29/01/2016 BOPI nr. **1/2016**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **BĂLEANU GEORGETA,
STR.GRIGORE MOISIL NR.8, BL.19, SC.D,
ET.6, AP.200, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 100896; US 3785796

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI FERTILIZANT
GRANULAT CU SOLUBILITATE LENTĂ, PE BAZĂ DE UREE
CA SURSĂ DE AZOT ȘI PRODUSE SECUNDARE CU SULF**



RO 130850 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui fertilizant granulat cu solubilitate
lentă, pe bază de uree, ca sursă de azot și produse secundare cu sulf. Produsele agrochi-
3 mice astfel rezultate sunt utilizate în fertilizarea diverselor culturi agricole (cartofi, orz, etc.)
[Byrnes, B. H., " Fertilizer Manual", Dodrecht, 1990].

5 Literatura de specialitate prezintă relativ puține date cu privire la aceste amestecuri.
În formularea lor se ia în considerare proprietatea ureei de a forma produși de adiție cu cris-
7 talohidrați anorganici.

 Este cunoscut că moleculele de uree sunt unite între ele în cristalul normal (sistem
9 tetragonal) prin legături de hidrogen (ceea ce explică punctul de topire înalt al ureei,
132,7°C). Rețeaua ureei în aduct este deformată, încât are o simetrie hexagonală, cu mole-
11 culele de uree (unite între ele tot prin legături de hidrogen) situate de-a lungul muchiilor unor
prisme hexagonale, asemănătoare unui fagure de albine. Spațiul din centrul acestor prisme
13 are formă de canale care permit încorporarea moleculelor de formă alungită, atrase de pereții
canalelor doar prin forțe Van der Waals. Aducții nu sunt compuși chimici, ei existând numai
15 în stare solidă. În cazul cristalohidraților sărurilor anorganice, rețeaua cristalină a acestora
este deformată prin pătrunderea moleculelor de uree cu eliberarea moleculelor de apă de
17 cristalizare. O parte din apa de cristalizare eliberată este reținută de aduct - prin adsorbție,
la umiditate relativ înaltă. La umidități relativ mici, pierderea în greutate datorată eliberării
19 apei de cristalizare este mică (0,23% pierderi în greutate în atmosfera lipsită de umiditate),
în timp ce la umidități relative de 72,4...77,2%, pierderea apei de cristalizare este foarte
21 rapidă. Aceasta indică faptul că formarea aductului uree-gips începe la temperatura ordinară,
fiind favorizată de prezența unor mici cantități de umiditate. În intervalul de umidități relative,
23 egale cu 67,5...80%, formarea aductului este completă în 3 săptămâni, la temperatura de
30°C. Compusul format $\text{CaSO}_4 \cdot 4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ este nehidrosopic la umiditatea obișnuită și
25 poate fi uscat la 100°C, fără ca ureea să se descompună dacă încălzirea nu este prelungită
prea mult. Cristalele formate sunt triclinice și pinacoidale [Lăcătușu, R., "Agrochimie", Ed.
27 Helicon, Timișoara, 2000; Borlan, Z. și alții : "Fertilitatea și fertilizarea solurilor", Ed.
Ceres, Buc, 1994].

29 Interacțiunea dintre uree și sulfat de calciu dihidrat s-a studiat pentru o creștere a
raportului molar $\text{CaSO}_4:(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ de la 1:1 la 1:4, când se obține un compus de forma
31 $\text{CaSO}_4 \cdot x \text{CO}(\text{NH}_2)_2$, cu punerea în libertate a apei de cristalizare, în care $x = 1...4$. În acest
caz, structura monoclinică a sulfatului dicalcic dihidrat este modificată de pătrunderea mole-
33 culelor de uree, printr-o deformare a rețelei cristaline. Interacțiunea ureei cu fosfogipsul
începe la temperatura camerei, temperatura optimă a procesului fiind de 70...80°C. La o tem-
35 peratură mai mare, ureea sau aductul se poate descompune, temperaturile prea mari nefiind
favorabile acestui proces [Davidescu, D., "Sulful, calciul și magneziul în agricultură", Ed.
37 Academiei, Buc, 1984].

 La testarea calităților de îngrășământ ale aductului uree-gips, s-a constatat că solubi-
39 litatea azotului este încetinită, în principal datorită structurii produsului.

 Este cunoscut că ureea simplă este ușor solubilă, ceea ce face ca 30...50% din
41 azotul încorporat în sol să se piardă prin levigare, conducând la impurificarea apelor freatice.

 Reducerea solubilității ureei introduse în sol sub forma aductului permite micșorarea
43 riscului de poluare a apelor freatice și creșterea eficienței utilizării substanței active din îngră-
șământ. Fosfogipsul contribuie la trecerea azotului din uree în sol într-o formă lent solubilă -
45 pe seama aductului. Literatura specifică în acest sens prezintă o reducere de 4,5...5 ori a
solubilității [Beaton, J. D., "Production, Marketing and Use of Sulphur Products in
47 Fertilizer Tehnology and Use", Ed. 3, Soil Science Society of America, adison, WI,
USA, 1989].

RO 130850 B1

Cercetările efectuate au condus, în principal, la elaborarea de noi tehnologii de fabricare a fertilizanților solizi conținând azot și sulf solubil, de înaltă eficiență economică și agrochimică, capabili să substituie superfosfatul amonizat, prin aportul de sulf, în fertilizarea culturilor agricole.	1 3
Pe lângă diversificarea gamei sortimentale de îngrășăminte chimice, noile tehnologii vor conduce la creșterea valorii agrochimice a fertilizanților, la creșterea rezistenței plantelor la factorii de mediu, la protecția și conservarea calității solurilor, la reducerea impactului asupra mediului, dar și la substituirea unor fabricații sistate, prin modernizări ale fabricațiilor actuale în domeniul îngrășămintelor cu azot, aceste tehnologii oferind și posibilitatea valorificării unor produse secundare rezultate din diverse industrii.	5 7 9
În literatura de specialitate sunt prezentate brevetele RO 100896 , RO 108954 , RO 111931 , RO 113934 , RO 116080 , ce se referă la o gamă largă de îngrășăminte ce conțin lignosulfonați sau naftenați ca sursă de sulf și substanțe organice.	11 13
Pe plan mondial se constată o creștere a îngrășămintelor chimice cu conținut ridicat în substanțe nutritive. Conform calculului economiștilor americani, dublarea conținutului de substanță activă a condus la economii de 20...25 USD/t îngrășământ chimic [" Soil and Fertilizers. Plant Nutrition. Soil Fertility. Fertilizers and Their Characteristics. ", 411 pp. October, 1999 ; " Fertilizers nitrogen sulphur soluble ", p. 1-2, October, 2001].	15 17
TVA (USA) a studiat câteva metode de introducere a sulfului în îngrășămintele chimice solide și lichide. În literatura de specialitate sunt prezentate o serie de brevete: US 3758433 , US 3785796 , US 3165395 , US 3635691 , care se referă la diferite procedee de introducere a sulfului în îngrășămintele NPK, prin granulara pe tambur rotativ sau prin metoda "strat artezian", care constă în contactul dintre particulele solide mari și un curent de aer, pentru pulverizarea sulfului, care circulă de jos în sus prin masa de particule.	19 21 23
Brevetul US 5599374 se referă la un procedeu de obținere a unui îngrășământ uree-îmbogățit cu sulf, prin acoperire cu monomeri lichizi polimerizați pe suprafața ureei, pentru a oferi o peliculă de acoperire uniformă. Monomerii specifici utilizați sunt dietilen glicol polioli-trietanolamina și dizocianat. Operația de granulare se desfășoară într-un granulator tambur.	25 27
Se cunosc procedee de obținere a unor produse agrochimice prin asocierea îngrășămintelor cu azot (uree, azotat de amoniu) cu compuși ai sulfului, solubili în soluțiile solului, de tip NPS sau NPKS, sub forma pulberilor umectabile, a granulelor "condiționate" sau a brichetelor.	29 31
Aceste procedee prezintă o serie de dezavantaje, și anume:	33
- pierderi de substanțe active - prin prăfuire;	
- neomogenitatea compoziției produselor asociate;	35
- proprietăți fizico-mecanice nesatisfăcătoare [" Manual of Fert. Processing ", 526 pp. , N-Y, 1998].	37
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui fertilizant granulat cu o compoziție omogenă și stabilă chimic și termic.	39
Procedeu de obținere a unui fertilizant granulat cu solubilitate lentă, pe bază de uree ca sursă de azot și produse secundare cu sulf, constând din granulara pe taler, răcirea, șlefuirea și sortarea granulelor, conform invenției, constă în faptul că produsul secundar conținând sulf, ales dintre sulfat de amoniu cristalizat având 20,28% N și 22,86% S, și fosfogips uscat purverulent având 17,91% S și 2,07% H ₂ O, amestecat până la omogenizare completă cu produsul fin recirculat, după măcinare, cu dimensiunea particulelor de maximum 1 mm, care are 34...40% N și 2,5...4% S, sunt dozate în talerul de granulare simultan cu topitura de uree, de concentrație 99,3% uree, pulverizată pe masa de solide în mișcare, la o temperatură de 90...99°C, rezultând granule de dimensiuni 1...4 mm, cu un randament în fracție utilă de 79,4...85,5%, raportat la masa totală de granule, și cu un conținut de 0,63...0,71% biuret și 0,25...0,3% H ₂ O.	41 43 45 47 49

RO 130850 B1

- 1 Procedeul propus prezintă ca avantaje:
- 2 - propune o nouă fabricație a îngrășămintelor azotoase cu conținut de sulf solubil;
 - 3 - utilizează materii prime indigene și produse secundare;
 - 4 - poate fi grefat pe instalațiile industriale de uree;
 - 5 - permite obținerea unor granule sferice, cu suprafață netedă, de compoziție omogenă;
 - 6 - produsele finite prezintă proprietăți fizico-mecanice superioare ureei "prilling";
 - 7 - asigură îmbunătățirea spectrului granulometric favorabil aplicării;
 - 8 - conduce la reducerea levigabilității comparativ cu ureea prilling;
 - 9 - valorifică unele produse secundare, în proces (sulfat de amoniu, fosfogips);
 - 10 - obținerea unor noi tipuri de fertilizanți, eficienți agrochimic, stabili din punct de vedere chimic și termic, conducând la extinderea gamei sortimentale de îngrășăminte chimice.

11 Avantajele folosirii acestor sorturi de îngrășăminte, aplicabile la diferite culturi (cereale, legume) pe anumite soluri, în raport cu ureea, sunt:

- 12 - reducerea levigabilității azotului încorporat în sol și creșterea coeficientului de utilizare în nutriția plantelor de cultură;
- 13 - asigurarea necesarului de azot și sulf simultan pentru creșterea plantelor;
- 14 - reducerea pierderilor de azot cu diminuarea factorilor de risc ecologic.

15 Se dau, în continuare, 5 exemple de realizare a invenției, în legătură cu figura care reprezintă "Schema de flux a procedeului".

16 Experimentările din laborator de granulare au fost efectuate pe un taler de laborator, confecționat din OL V2A, acționat de un motor cu $N = 0,8 \text{ kW}$ și $n = 400 \text{ rot/min}$, cu transmisie printr-o curea trapezoidală la un reductor de viteze cu 6 trepte de viteză. Caracteristicile constructive al granulatorului taler au fost: diametrul talerului = $215/210 \text{ mm}$, diametrul gulerului = $276/265 \text{ mm}$, $h \text{ taler} = 50 \text{ mm}$, $h \text{ guler} = 48 \text{ mm}$, unghi de înclinare față de orizontală = 52° , viteza de rotație = $20 \dots 80 \text{ rot/min}$. În experimentările efectuate, viteza de rotație a talerului de granulare a fost de 60 rot/min .

17 În formularea noilor produse agrochimice, la calculul compoziției acestora se ține seama de doza optimă de azot și de doza de sulf, doze necesare fertilizării culturilor agricole practice, și pot fi utilizate și unele substanțe biologic active, favorabile dezvoltării plantelor de cultură. Regimul termic aplicat în talerul de granulare nu afectează stabilitatea componentelor produselor agrochimice și asigură eliminarea unei părți din apa introdusă în proces cu componenții introduși în granulator.

18 **Exemplul 1**

19 526,32 p produs recirculat, de dimensiuni ale particulelor sub $1,0 \text{ mm}$, conținând 40% N și 4% S, amestecat până la omogenizare completă cu 182,83 p sulfat de amoniu cristalizat conținând 20,28% N și 22,86% S, sunt dozate în talerul de granulare simultan cu 858,73 p topitură de uree, de concentrație 99,3% uree, pulverizată pe masa de solide în mișcare, astfel încât temperatura în masa de material din talerul de granulare este de $94,5^\circ\text{C}$. În mișcarea de rostogolire a granulelor, imprimată de taler, acestea suferă o sortare naturală, astfel încât granulele mari se deplasează pe gulerul talerului și, prin deversare, trec în utilajul de răcire/șlefuire, fiind apoi sortate, iar fracția utilă rezultată din proces se trimite la ambalare. Fracția grobă supradimensionată, după măcinare, împreună cu fracția fină subdimensionată, se recirculă în proces, la faza de granulare. Din proces rezultă 1000,0 p produs finit uree-sulfat de amoniu granulat, de dimensiuni ale granulelor de $1 \dots 4 \text{ mm}$, conținând (%): 40,0 N, 0,63 Biuret, 4,0 S și $0,28 \text{ H}_2\text{O}$.

RO 130850 B1

Randamentul de granulare exprimat în fracție utilă ($d = 1...4$ mm) raportată la masa de granule rezultată este de 85,55%. Produsul este omogen, de culoare alb-bej, are proprietăți bune de curgere și nu se aglomerează în timp, fiind destinat fertilizării culturilor de cartof și orz. 1
3

Exemplul 2 5

57,90 p produs recirculat, de dimensiuni ale particulelor sub 1,0 mm, conținând 34% N și 10% S, amestecat până la omogenizare completă cu 438,30 p sulfat de amoniu cristalizat conținând 20,28% N și 22,86% S, sunt dozate în talerul de granulare simultan cu 571,73 p topitură de uree, de concentrație 99,3% uree, pulverizată pe masa de solide în mișcare, astfel încât temperatura în masa de material din talerul de granulare este de 94,1°C. În mișcarea de rostogolire a granulelor, imprimată de taler, acestea suferă o sortare naturală astfel încât granulele mari se deplasează pe gulerul talerului și, prin deversare, trec în utilajul de răcire/șlefuire, fiind apoi sortate, iar fracția utilă rezultată din proces se trimite la ambalare. 7
9
11
13
15
17
Fracția grobă supradimensionată, după măcinare, împreună cu fracția fină subdimensionată, se recirculă în proces, la faza de granulare. Din proces rezultă 1000,0 p produs finit granulat uree-sulfat de amoniu, cu dimensiuni ale granulelor de 1...4 mm, conținând (%): 34,0 N, 0,66 Biuret, 10,0 S și 0,30 H₂O.

Randamentul de granulare exprimat în fracție utilă ($d = 1...4$ mm) raportată la masa de granule rezultată este de 83,80%. Produsul este omogen, de culoare alb-bej, are proprietăți bune de curgere și nu se aglomerează în timp, fiind destinat fertilizării culturilor de cartof și orz. 19
21

Exemplul 3 23

347,59 p produs recirculat, de dimensiuni ale particulelor sub 1,0 mm, conținând 40% N și 2,5% S, amestecat până la omogenizare completă cu 151,41 p fosfogips uscat pulverulent conținând 17,91% S și 2,07% H₂O, cu granulația de maximum 0,2%, sunt dozate în talerul de granulare simultan cu 864,87 p topitură de uree, de concentrație 99,3% uree, pulverizată pe masa de solide în mișcare, astfel încât temperatura în masa de material din talerul de granulare este de 99,2°C. În mișcarea de rostogolire a granulelor, imprimată de taler, acestea suferă o sortare naturală, astfel încât granulele mari se deplasează pe gulerul talerului și, prin deversare, trec în utilajul de răcire/șlefuire, fiind apoi sortate, iar fracția utilă rezultată din proces se trimite la ambalare. 25
27
29
31
33
Fracția grobă supradimensionată, după măcinare, împreună cu fracția fină subdimensionată, se recirculă în proces, la faza de granulare. Din proces rezultă 1000,0 p produs finit granulat uree-fosfogips, cu dimensiuni ale granulelor de 1...4 mm, conținând (%): 40,0 N, 0,75 Biuret, 2,5 S și 0,30 H₂O.

Randamentul de granulare exprimat în fracție utilă ($d = 1...4$ mm) raportată la masa de granule rezultată este de 81,64%. Produsul este omogen, de culoare alb-gri, are proprietăți bune de curgere și nu se aglomerează în timp, fiind destinat fertilizării culturilor de cartof și orz. 35
37

Exemplul 4 39

287,80 p produs recirculat, de dimensiuni ale particulelor sub 1,0 mm, conținând 36,0% N și 2,5% S, amestecat până la omogenizare completă cu 240,14 p fosfogips uscat pulverulent conținând 17,91% S și 2,07% H₂O, cu granulația de maximum 0,2%, sunt dozate în talerul de granulare simultan cu 807,78 p topitură de uree, de concentrație 99,3% uree, pulverizată pe masa de solide în mișcare, astfel încât temperatura în masa de material din talerul de granulare este de 99,2°C. În mișcarea de rostogolire a granulelor, imprimată de taler, acestea suferă o sortare naturală astfel încât granulele mari se deplasează pe gulerul talerului și, prin deversare, trec în utilajul de răcire/șlefuire, fiind apoi sortate, iar fracția utilă 41
43
45
47

RO 130850 B1

1 rezultată din proces se trimite la ambalare. Frația grobă supradimensionată, după măcinare,
împreună cu fracția fină subdimensionată, se recirculă în proces, la faza de granulare. Din
3 proces rezultă 1000,0 p produs finit granulat uree-fosfogips, cu dimensiuni ale granulelor de
1...4 mm, conținând (%): 36,0 N, 0,73 Biuret, 2,5 S și 0,28 H₂O.

5 Randamentul de granulare exprimat în fracție utilă (d = 2...4 mm) raportată la masa
de granule rezultată este de 79,41%. Produsul este omogen, de culoare alb-gri, are proprie-
7 tăți bune de curgere și nu se aglomerează în timp, fiind destinat fertilizării culturilor de cartof
și orz.

9 **Exemplul 5**

258,53 p produs recirculat, de dimensiuni ale particulelor sub 1,0 mm, conținând
11 34,0% N și 5,0% S, amestecat până la omogenizare completă cu 297,34 p fosfogips uscat
pulverulent conținând 17,91% S și 2,07% H₂O, cu granulația de maximum 0,2%, sunt dozate
13 în talerul de granulare simultan cu 799,45 p topitură de uree, de concentrație 99,3% uree,
pulverizată pe masa de solide în mișcare, astfel încât temperatura în masa de material din
15 talerul de granulare este de 99,0°C. În mișcarea de rostogolire a granulelor, imprimată de
17 talerului și, prin deversare, trec în utilajul de răcire/șlefuire, fiind apoi sortate, iar fracția utilă
rezultată din proces se trimite la ambalare. Frația grobă supradimensionată, după măcinare,
19 împreună cu fracția fină subdimensionată, se recirculă în proces, la faza de granulare. Din
proces rezultă 1000,0 p produs finit granulat uree-fosfogips, cu dimensiuni ale granulelor de
21 1...4 mm, conținând (%): 34,0 N, 0,71 Biuret, 5,0 S și 0,25 H₂O.

23 Randamentul de granulare exprimat în fracție utilă (d = 1...4 mm) raportată la masa
de granule rezultată este de 81,64%. Produsul este omogen, de culoare alb-gri, are proprie-
tăți bune de curgere și nu se aglomerează în timp, fiind destinat fertilizării culturilor de cartof
25 și orz.

RO 130850 B1

Revendicare

	1
Procedeu de obținere a unui fertilizant granulat cu solubilitate lentă, pe bază de uree ca sursă de azot și produse secundare cu sulf, constând din granulara pe taler, răcirea, șlefuirea și sortarea granulelor, caracterizat prin aceea că produsul secundar conținând sulf, ales dintre sulfat de amoniu cristalizat având 20,28% N și 22,86% S, și fosfogips uscat purverulent având 17,91% S și 2,07% H ₂ O, amestecat până la omogenizare completă cu produsul fin recirculat, după măcinare, cu dimensiunea particulelor de maximum 1 mm, ce are 34...40% N și 2,5...4% S, este dozat în talerul de granulare simultan cu topitura de uree, de concentrație 99,3% uree, pulverizată pe masa de solide în mișcare, la o temperatură de 90...99°C, rezultând granule de dimensiuni 1...4 mm, cu un randament în fracție utilă de 79,4...85,5%, raportat la masa totală de granule, și cu un conținut de 0,63...0,71% biuret și 0,25...0,3% H ₂ O.	3 5 7 9 11 13

