



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2014 00534

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

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

(71) Solicitant:  
• 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

(54) PROCEDEU DE OBTINERE A FERTILIZANȚILOR CU  
SOLUBILIZARE LENTĂ PE BAZĂ DE UREE ȘI CU ADAOS  
DE SUBSTANȚE ANORGANICE CU SULF SOLUBIL

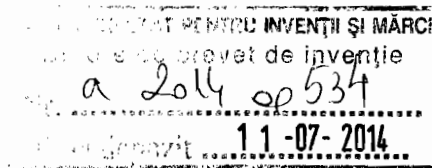
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor fertilizanți cu solubilizare lentă, pe bază de uree și cu adaos de substanțe anorganice cu sulf solubil. Procedeu conform invenției constă în granulara pe taler a fazei solide, constituită dintr-un amestec omogen de uree cristalizată, fracția fină recirculată după măcinare și un produs secundar conținând sulf, cu topitură de uree concentrată, la temperaturi în masa de material din talerul de granulare de 90...99°C, rezultând granule de îngrășământ mixt, conținând azot și sulf solubil,

având dimensiuni de 1...4 mm - fracție utilă - care, după răcire și sortare, se ambalează, iar fracția grobă și fracția fină, după măcinare, se recirculă în faza de granulare.

Revendicări: 3  
Figuri: 1





## PROCEDEU DE OBTINERE A FERTILIZANȚILOR CU SOLUBILIZARE LENTA PE BAZA DE UREE SI CU ADAUS DE SUBSTANȚE ANORGANICE CU SULF SOLUBIL

Inventia se referă la un procedeu de obținere a fertilizanților solizi, conținând azot și sulf, sub forma granulată, utilizând ureea ("prilling" sau topitura) ca fertilizant cu azot, respectiv săruri anorganice conținând sulf – ca oligoelement - sub forma cristalizată sau pulverulentă, de tipul sulfat de amoniu, sulfat de calciu, etc., produsele agrochimice rezultate fiind utilizate în fertilizarea diverselor culturi agricole (cartofi, orz, etc.)./1/

Literatura de specialitate prezintă relativ puține date cu privire la aceste amestecuri. În formularea lor se ia în considerare proprietatea ureei de a forma produse de adăugare cu cristalohidrați anorganici.

Este cunoscut că moleculele de uree sunt unite între ele în cristalul normal (sistem tetragonal) prin legături de hidrogen (ceea ce explică punctul de topire înalt al ureei, 132,7°C). Rețeaua ureei în aduct este deformată, întrucât are o simetrie hexagonală, cu moleculele 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 are forma de canale care permit incorporarea moleculelor de forma alungită, atrase de pereții canalelor numai prin forțe Van der Waals. Aducții nu sunt compuși chimici, ei existând numai în stare solidă. În cazul cristalohidraților sărurilor anorganice, rețeaua cristalină a acestora este deformată prin patrunderea moleculelor de uree cu eliberarea moleculelor de apă de 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 apei de cristalizare este mică (0,23% pierdere în greutate în atmosferă lipsită de umiditate), în timp ce la umidități relative de 72,4-77,2% pierderea apei de cristalizare este foarte rapidă. Aceasta indică faptul că formarea aductului uree-gips începe la temperatura obișnuită, fiind favorizată de prezența unor mici cantități de umiditate. În intervalul de umidități relative 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 nehidroscopic la umiditatea obișnuită și 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./2,3/

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  $\text{CaSO}_4 \cdot x \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , 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 patrunderea moleculelor 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 temperatură mai mare, ureea sau aductul se poate descompune, temperaturile prea mari nefiind favorabile acestui proces./4/

La testarea calitatilor de îngrășământ ale aductului uree-gips, s-a constatat că solubilitatea azotului este încetinită, datorită în principal structurii produsului.

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

Reducerea solubilitatii ureei introdusa in sol sub forma aductului, permite micșorarea riscului de poluare a apelor freatice si cresterea eficientei utilizarii substantei active din ingrasamant. Fosfogipsul contribuie la trecerea azotului din uree in sol intr-o forma lent solubila – pe seama aductului. Literatura specifica in acest sens o reducere de 4,5-5 ori a solubilitatii. /5/

Cercetarilor efectuate au condus in principal in elaborarea de noi tehnologii de fabricare a fertilizantilor solizi continand azot si sulf solubil, de inalta eficienta economica si agrochimica, capabili sa substituie superfosfatul amonizat, prin aportul de sulf, in fertilizarea culturilor agricole.

Pe langa diversificarea gamei sortimentale de ingrasaminte chimice, noile tehnologii vor conduce la cresterea valorii agrochimice a fertilizantilor, la cresterea rezistentei plantelor la factorii de mediu, la protectia si conservarea calitatii solurilor, la reducerea impactului asupra mediului dar si la substituirea unor fabricatii sistate, prin modernizari ale fabricatiilor actuale in domeniul ingrasamintelor cu azot, aceste tehnologii oferind si posibilitatea valorificarii unor produse secundare rezultate din diverse industrii.

In literatura de specialitate sunt prezetate brevete RO108954, RO111931, RO113934, RO116080 ce se refera la o gama larga de ingrasaminte ce contin lignosulfonati sau naftenati ca sursa de sulf si sunbstante organice.

Pe plan mondial se constata o crestere a ingrasamintelor chimice cu continut ridicat in substante nutritive. Conform calculelor economistilor americani, dublarea continutului de substanta activa a condus la economii de 20-25 USD/tona de ingrasamant chimic /6-7/

TVA (USA) a studiat cateva metode de introducere a sulfului in ingrasamintele chimice solide si lichide. In literatura de specialitate sunt prezentate o serie de brevete: , USA 3758433, USA 3785796, USA 3165395, USA 3635691 care se refera la diferite procedee de introducere a sulfului in ingrasamintele NPK, prin granulara pe tambur rotativ sau prin metoda “strat artezian” care consta in contactul dintre particulele solide mari si un curent de aer, pentru pulverizarea sulfului, care circula de jos in sus prin masa de particule.

Brevetul US 5599374 se refera la un procedeu de obtinere a unui ingrasamant uree- imbogatit cu sulf prin acoperire cu monomeri lichizi polimerizati pe suprafata ureei pentru a oferi o pelicula de acoperire uniforma . Monomerii specifici utilizati sunt dietilen glicol, polioli- trietanolamina si dizocianat.

Operatia de granulare se desfasoara intr-un granulator tambur.

Se cunosc procedee de obtinere a unor produse agrochimice prin asocierea ingrasamintelor cu azot (uree, azotat de amoniu) cu compusi ai sulfului, solubili in solutiile solului, de tip NPS sau NPKS, sub forma pulberilor umectabile, a granulelor “conditionate” sau a brichetelor.

Aceste procedee prezinta o serie de dezavantaje si anume:

- pierderi de substante active – prin prafuire;
- neomogenitatea compozitiei produselor asociate;
- proprietati fizico-mecanice nesatisfacatoare./8/

Spre deosebire de aceste procedee, procedeu propus conform inventiei inlatura aceste dezavantaje prin aceea ca, pentru obtinerea ingrasaminte mixte granulate cu continut de azot si sulf solubil, utilizand ca materii prime ureea cristalizata sau topitura de

uree ca sursa de azot dar si produse secundare cu sulf (sulfat de amoniu, fosfogips), procedeul caracterizat prin aceea ca produsul secundar continand sulf, amestecat pana la omogenizare completa cu produsul fin recirculat, dupa macinare, cu granulatia de max. 0,2 %, este dozat intr-un talerul de granulare simultan cu topitura de uree, de concentratie 99,3 % uree, pulverizata pe masa de solide in miscare, astfel incat temperatura in masa de material din talerul de granulare este de 90-99,0 °C, rezultand granule de ingrasamant mixt cu azot si sulf solubil, de dimensiuni 1-4 mm (fractie utila) care, dupa racire si sortare, se ambaleaza iar fractia groba (cu dimensiuni mai mari de 4 mm), dupa macinare si fractia fina (cu dimensiuni mai mici de 1 mm) se recircula – in proces – la faza de granulare, randamentele in fractie utila rezultate fiind de 79,4-85,5 %, raportat la masa totala de granule .

Schema de flux a procedeului se prezinta in fig. 1

Experimentarile laborator de granulare au fost efectuate pe un taler de laborator, confectionat din OL V2A, actionat de un motor cu  $N = 0,8$  kW si  $n = 400$  rot/min, cu transmisie printr-o curea trapezoidala la un reductor de viteze cu 6 trepte de viteza. Caracteristicile constructive la granulatorului taler au fost: diametrul talerului = 215/210 mm, diametrul gulerului = 276/265 mm, h taler = 50 mm, h guler = 48 mm, unghi de inclinare fata de orizontala = 52 grade, viteza de rotatie = 20-80 rot/min. In experimentarile efectuate viteza de rotatie a talerului de granulare a fost de 60 rot/min.

Procedeul propus prezinta ca avantaje:

- propune o noua fabricatie a ingrasamintelor azotoase cu continut de sulf solubil,
- utilizeaza materii prime indigene si produse secundare;
- poate fi grefat pe instalatiile industriale de uree;
- permite obtinerea unor granule sferice, cu suprafata neteda, de compozitie omogena;
- produsele finite prezinta proprietati fizico-mecanice superioare ureei “prilling”;
- asigura imbunatatirea spectrului granulometric favorabil aplicarii ;
- conduce la reducerea levigabilitatii comparativ cu ureea prilling;
- valorifica unele produse secundare, in proces (sulfat de amoniu, fosfogips).
- obtinerea unor noi tipuri de fertilizanti, eficienti agrochimic, stabili din punct de vedere chimic si termic, conducand la extinderea gamei sortimentale de ingrasaminte chimice.
- avantajele folosirii acestor sorturi de ingrasaminte aplicabile la diferite culturi (cereale, legume) pe anumite soluri , in raport cu ureea sunt:
- reducerea levigabilitatii azotului incorporat in sol si cresterea coeficientului de utilizare in nutritia plantelor de cultura;
- asigurarea necesarului de azot si sulf simultan pentru cresterea plantelor;
- reducerea pierderilor de azot cu diminuarea factorilor de risc ecologic.

In formularea noilor produse agrochimice, la calculul compozitiei acestora, se tine seama de doza optima de azot si de doza de sulf, doze necesare fertilizarii culturilor agricole practicate si pot fi utilizate si unele substante biologice active favorabile dezvoltarii plantelor de cultura.. Regimul termic aplicat in talerul de granulare nu afecteaza stabilitatea componentilor produselor agrochimice si asigura eliminarea unei parti din apa introdusa in proces cu componentii introdusi in granulator.

In continuare se prezinta cinci exemple de realizare a procesului conform inventiei:

#### **Exemplul 1**

526,32 p. produs recirculat, de dimensiuni ale particulelor sub 1,0 mm, continand 40 % N si 4 % S, amestecat pana la omogenizare completa cu 182,83 p. sulfat de amoniu cristalizat continand 20,28 % N si 22,86 % S sunt dozate in talerul de granulare simultan cu 858,73 p. topitura de uree, de concentratie 99,3 % uree, pulverizata pe masa de solide in miscare, astfel incat temperatura in masa de material din talerul de granulare este de 94,5°C. In miscarea de rostogolire a granulelor, imprimata de taler, acestea sufera o sortare naturala astfel incat granulele mari se deplaseaza pe gulerul talerului si, prin deversare, trec in utilajul de racire/slefuire, fiind apoi sortate, iar fractia utila rezultata din proces se trimite la ambalare. Fractia groba supradimensionata, dupa macinare, impreuna cu fractia fina subdimensionata se recircula in proces, la faza de granulare. Din proces rezulta 1.000,0 p. produs finit uree-sulfat de amoniu granulat, de dimensiuni ale granulelor de 1-4 mm, continand (%): 40,0 N, 0,63 Biuret, 4,0 S si 0,28 H<sub>2</sub>O.

Randamentul de granulare exprimat in fracte utila (d=1-4 mm) raportata la masa de granule rezultata este de 85,55 %. Produsul este omogen, de culoare alb-bej, are proprietati bune de curgere si nu se aglomereaza in timp, fiind destinat fertilizarii culturilor de cartof si orz.

#### **Exemplul 2:**

57,90 p. produs recirculat, de dimensiuni ale particulelor sub 1,0 mm, continand 34 % N si 10 % S, amestecat pana la omogenizare completa cu 438,30 p. sulfat de amoniu cristalizat continand 20,28 % N si 22,86 % S sunt dozate in talerul de granulare simultan cu 571,73 p. topitura de uree, de concentratie 99,3 % uree, pulverizata pe masa de solide in miscare, astfel incat temperatura in masa de material din talerul de granulare este de 94,1°C. In miscarea de rostogolire a granulelor, imprimata de taler, acestea sufera o sortare naturala astfel incat granulele mari se deplaseaza pe gulerul talerului si, prin deversare, trec in utilajul de racire/slefuire, fiind apoi sortate, iar fractia utila rezultata din proces se trimite la ambalare. Fractia groba supradimensionata, dupa macinare, impreuna cu fractia fina subdimensionata se recircula in proces, la faza de granulare. Din proces rezulta 1.000,0 p. produs finit granulat uree-sulfat de amoniu, cu dimensiuni ale granulelor de 1-4 mm, continand (%): 34,0 N, 0,66 Biuret, 10,0 S si 0,30 H<sub>2</sub>O.

Randamentul de granulare exprimat in fracte utila (d=1-4 mm) raportata la masa de granule rezultata este de 83,80 %. Produsul este omogen, de culoare alb-bej, are proprietati bune de curgere si nu se aglomereaza in timp, fiind destinat fertilizarii culturilor de cartof si orz.

#### **Exemplul 3:**

347,59 p. produs recirculat, de dimensiuni ale particulelor sub 1,0 mm, continand 40 % N si 2,5 % S, amestecat pana la omogenizare completa cu 151,41 p. fosfogips uscat pulverulent continand 17,91 % S si 2,07 % H<sub>2</sub>O, cu granulatia de max. 0,2 % sunt dozate in talerul de granulare simultan cu 864,87 p. topitura de uree, de concentratie 99,3 % uree, pulverizata pe masa de solide in miscare, astfel incat temperatura in masa de material din talerul de granulare este de 99,2 °C. In miscarea de rostogolire a granulelor, imprimata de taler, acestea sufera o sortare naturala astfel incat granulele mari se deplaseaza pe gulerul talerului si, prin deversare, trec in utilajul de racire/slefuire, fiind apoi sortate, iar fractia utila rezultata din proces se trimite la ambalare. Fractia groba supradimensionata, dupa macinare, impreuna cu fractia fina subdimensionata se recircula

in proces, la faza de granulare. Din proces rezulta 1000,0 p. produs finit granulat uree-fosfogips, cu dimensiuni ale granulelor de 1-4 mm, continand (%): 40,0 N, 0,75 Biuret, 2,5 S si 0,30 H<sub>2</sub>O.

Randamentul de granulare exprimat in fracte utila (d=1-4 mm) raportata la masa de granule rezultata este de 81,64 %. Produsul este omogen, de culoare alb-gris, are proprietati bune de curgere si nu se aglomereaza in timp, fiind destinat fertilizarii culturilor de cartof si orz.

**Exemplul 4 :**

287,80 p. produs recirculat, de dimensiuni ale particulelor sub 1,0 mm, continand 36,0 % N si 2,5 % S, amestecat pana la omogenizare completa cu 240,14 p. fosfogips uscat pulverulent continand 17,91 % S si 2,07 % H<sub>2</sub>O, cu granulatia de max. 0,2 % sunt dozate in talerul de granulare simultan cu 807,78 p. topitura de uree, de concentratie 99,3 % uree, pulverizata pe masa de solide in miscare, astfel incat temperatura in masa de material din talerul de granulare este de 99,2 °C. In miscarea de rostogolire a granulelor, imprimata de taler, acestea sufera o sortare naturala astfel incat granulele mari se deplaseaza pe gulerul talerului si, prin deversare, trec in utilajul de racire/slefuire, fiind apoi sortate, iar fractia utila rezultata din proces se trimite la ambalare. Fractia groba supradimensionata, dupa macinare, impreuna cu fractia fina subdimensionata se recircula in proces, la faza de granulare.. Din proces rezulta 1000,0 p. produs finit granulat uree-fosfogips, cu dimensiuni ale granulelor de 1-4 mm, continand (%): 36,0 N, 0,73 Biuret, 2,5 S si 0,28 H<sub>2</sub>O.

Randamentul de granulare exprimat in fracte utila (d=2-4 mm) raportata la masa de granule rezultata este de 79,41 %. Produsul este omogen, de culoare alb-gris, are proprietati bune de curgere si nu se aglomereaza in timp, fiind destinat fertilizarii culturilor de cartof si orz.

**Exemplul 5 :**

258,53 p. produs recirculat, de dimensiuni ale particulelor sub 1,0 mm, continand 34,0 % N si 5,0 % S, amestecat pana la omogenizare completa cu 297,34 p. fosfogips uscat pulverulent continand 17,91 % S si 2,07 % H<sub>2</sub>O, cu granulatia de max. 0,2 % sunt dozate in talerul de granulare simultan cu 799,45 p. topitura de uree, de concentratie 99,3 % uree, pulverizata pe masa de solide in miscare, astfel incat temperatura in masa de material din talerul de granulare este de 99,0 °C. In miscarea de rostogolire a granulelor, imprimata de taler, acestea sufera o sortare naturala astfel incat granulele mari se deplaseaza pe gulerul talerului si, prin deversare, trec in utilajul de racire/slefuire, fiind apoi sortate, iar fractia utila rezultata din proces se trimite la ambalare. Fractia groba supradimensionata, dupa macinare, impreuna cu fractia fina subdimensionata se recircula in proces, la faza de granulare.. Din proces rezulta 1000,0 p. produs finit granulat uree-fosfogips, cu dimensiuni ale granulelor de 1-4 mm, continand (%): 34,0 N, 0,71 Biuret, 5,0 S si 0,25 H<sub>2</sub>O.

Randamentul de granulare exprimat in fracte utila (d=1-4 mm) raportata la masa de granule rezultata este de 81,64 %. Produsul este omogen, de culoare alb-gris, are proprietati bune de curgere si nu se aglomereaza in timp, fiind destinat fertilizarii culturilor de cartof si orz.

## **PROCEDEU DE OBTINERE A FERTILIZANTILOR CU SOLUBILIZARE LENTA PE BAZA DE UREE SI CU ADAUS DE SUBSTANTE ANORGANICE CU SULF SOLUBIL**

### **REVEDICARI:**

1.- Procedeu de obtinere a produselor agrochimice granulate de tip N-S, utilizand ca materii prime ureea cristalizata sau topitura de uree ca sursa de azot si produse secundare cu sulf (sulfat de amoniu, fosfogips), caracterizat prin aceea ca, produsul secundar continand sulf, amestecat pana la omogenizare completa cu produsul fin recirculat, dupa macinare, cu granulatia de max. 0,2 % sunt dozate in talerul de granulare simultan cu topitura de uree, de concentratie 99,3 % uree, pulverizata pe masa de solide in miscare, astfel incat temperatura in masa de material din talerul de granulare este de 90 - 99,0 °C, rezultand granule de ingrasamant mixt continand azot si sulf solubil, de dimensiuni 1-4 mm (fractie utila) care, dupa racire si sortare, se ambaleaza iar fractia groba (cu dimensiuni mai mari de 4 mm), dupa macinare, si fractia fina (cu dimensiuni mai mici de 1 mm) se recircula – in proces – la faza de granulare, randamentele in fractie utila rezultate fiind de 79,4-85,5 %, raportat la masa totala de granule .

2.- Procedeu conform revendicarii 1, caracterizat prin aceea ca se reduce continutul de biuret din produsele finite de la valori de 1-1,2 % (component fitotoxic pentru plante) la valori de 0,6-0,75 %.

3.- Procedeu conform revendicarilor 1-2 caracterizat prin aceea ca in procesul obtinerii produselor agrochimice continand azot amidic, amoniacal si sulf, utilizand talerul de granulare, pot fi utilizate in formularea noilor produse agrochimice si unele substante biologic active, favorabile dezvoltarii plantelor de cultura, in scopul cresterii eficientei agrochimice al acestora.

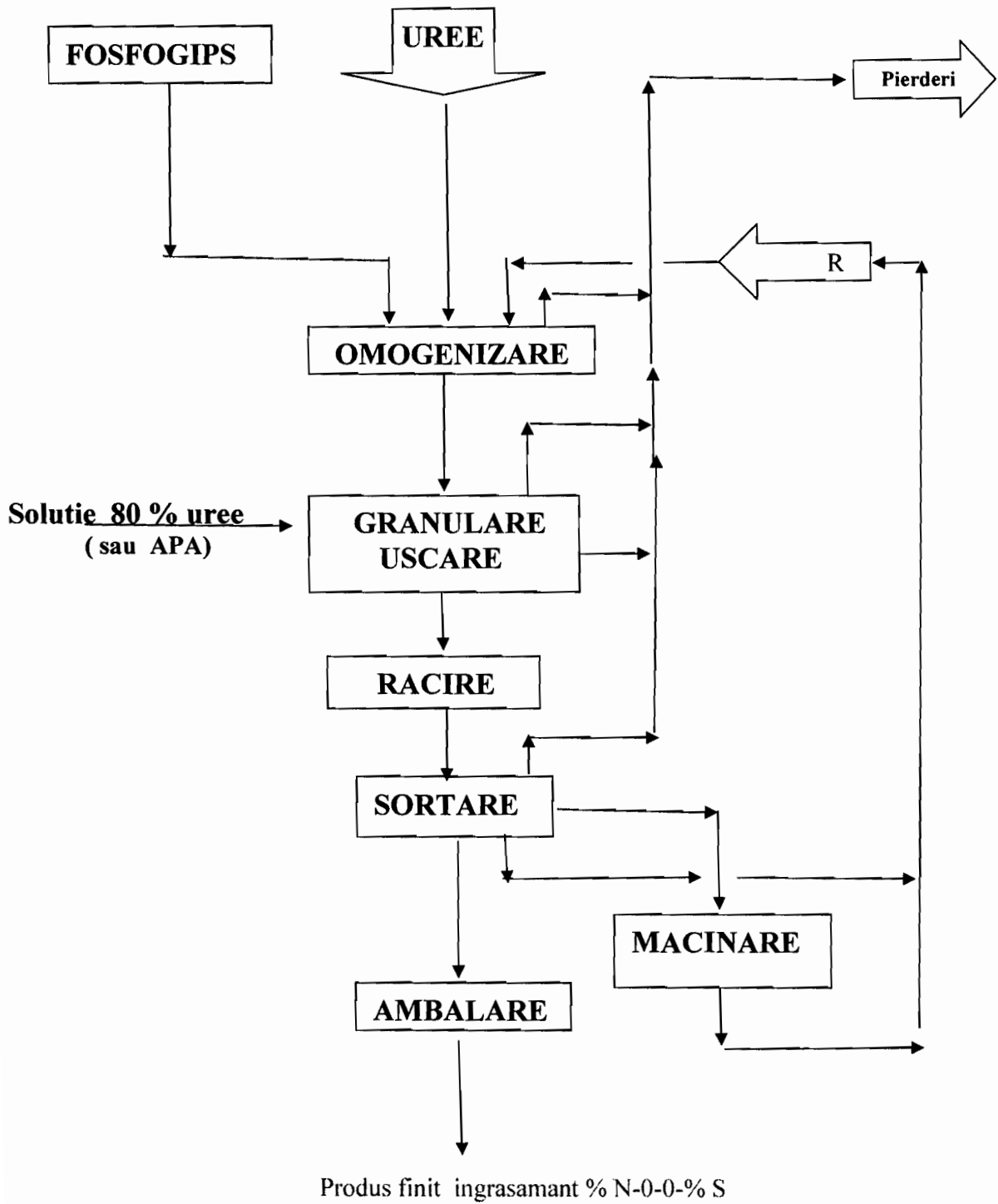


Fig. nr. 1- FLUX TEHNOLOGIC DE OBTINERE A ADUCTULUI ANORGANIC UREE - FOSFOGIPS