



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 00271

(22) Data de depozit: 20/04/2015

(41) Data publicării cererii:
28/10/2016 BOPI nr. 10/2016

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

(72) Inventatori:
• NEAMȚU CONSTANTIN,
STR. SÔLD. CROITORU VASILE NR. 5,
BL. 3, SC. A, ET. 7, AP. 42, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;
• RĂCEANU GHEORGHE, STR. CUPOLEI
NR.7, BL.2 A, SC.1, AP.47, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• POPESCU MARIANA, STR. VALEA ROȘIE
NR. 6, BL. 62, SC. C, ET. 1, AP. 35,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE DE ÎNGRĂȘĂMÂNT CHIMIC
COMPLEX, CU ELIBERARE REDUSĂ ȘI PRODUS CONFORM
PROCEDEULUI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui îngrășământ chimic cu eliberare redusă. Procedeu conform invenției constă în formarea *in situ* a unui fosfat mixt metal bivalent-amoniu și încapsularea acestui material prin policondensarea în suspo-emulsie, într-o singură etapă, a ureei tehnice cu un precondensat tehnic ureo-formaldehidic, din care rezultă un produs sub formă de microcapsule aglomerate în granule

având 17...20% azot total, 26...30% fosfor exprimat ca pentoxid de fosfor, 4...5% calciu și 2...3% magneziu, un procent de levigare al nutrienților determinat la 28 zile de 55...65% pentru azot și fosfor, și de 15...21% pentru calciu și magneziu.

Revendicări: 4



Procedeu de obținere de îngrășământ chimic complex, cu eliberare redusă și produs conform procedurii

Invenția se referă la un procedeu de obținere de îngrășământ chimic complex, cu eliberare redusă și un produs conținând macroelemente azot și fosfor și mezoelemente calciu și magneziu, obținut conform procedurii.

Evoluția producției și consumului de îngrășăminte chimice este corelată în prezent de problemele asigurării protecției mediului și diminuării deșeurilor periculoase din atmosferă, sol și apă, inclusiv cele generate de o utilizare excesivă a produselor agrochimice. Astfel, din cauza utilizării incomplete a îngrășămintelor chimice aplicate și în special a celor cu azot în agricultură, are loc impurificarea apelor curgătoare, a apelor freatice și a solului. S-a demonstrat că, în urma denitrificării în cazul îngrășămintelor clasice cu azot (în special uree), cca. 60 % din azot este spălat în sol sau volatilizat și doar 40% din azotul aplicat fertilizează culturile agricole.

Din acest motiv, tot mai numeroase cercetări de perspectivă întreprinse pe plan internațional vizează creșterea eficienței aplicării îngrășămintelor chimice, în sensul îmbunătățirii proprietăților fizice și chimice ale acestora și în special a creșterii gradului de utilizare a acestora, elaborarea unor noi sortimente pentru creșterea eficienței agrochimice a îngrășămintelor, care să asigure o eliberare treptată a nutrienților (slow-release), în concordanță cu nevoile și posibilitățile de asimilare a acestora de către plantele de cultură.

În termeni larg acceptați pe plan internațional, fertilizantii cu eliberare lentă și fertilizantii cu eliberare controlată sunt fertilizanți conținând minim un nutrient mineral într-o formă de aplicare care:

a) întârzie disponibilitatea acestora în procesul de preluare și utilizare de către plante după aplicare, sau:

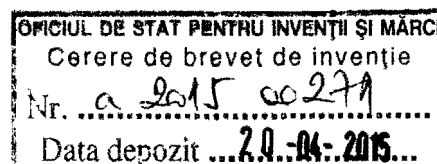
b) oferă disponibilitate pentru plante o perioadă de timp semnificativ mai lungă decât un etalon considerat „fertilizant cu nutrienți rapid disponibili”.

Conform Standardului **SR EN 13266/2001**, un fertilizant poate fi descris ca fiind cu eliberare redusă (slow-release), dacă nutrientul (nutrienții) pe care îi conține îndeplinesc, în condiții clar definite, incluzând și aceea a unei temperaturi de 25⁰ C, următoarele criterii:

- O eliberare nu mai mare de 15% în decurs de 24 ore;
- O eliberare nu mai mare de 75% în decurs de 28 zile;
- O eliberare de minim 75% pe întreaga perioadă de utilizare stabilită.

Cele mai importante tipuri de îngrășăminte cu eliberare lentă și/sau controlată sunt:

1) produse de condensare ale ureei (cu eliberare lentă);



2) îngrășăminte acoperite sau încapsulate (eliberare controlată); drept agenți de acoperire sunt utilizați: sulful topit (în special pentru uree) sau o serie de polimeri sau copolimeri organici.

Îngrășămintele cu eliberare redusă constând în produse de condensare ureo-formaldehidică au cea mai mare răspandire pe piața fertilizanților cu eliberare lentă și controlată, reprezentând circa 40% din consumul mondial de fertilizanți slow-release. Structural, aceștia reprezintă un amestec complex de metilol uree și produși de policondensare metilen – ureici cu diferite mase moleculare și lungimi ale catenei polimerice. Ei conțin, de asemenea, diverse cantități de uree nereacționată.

În funcție de gradul de policondensare, rezultă amestecuri complexe de fracții de polimeri ureo-formaldehidici, având solubilități diferite în apă.

Din literatura de brevete sunt cunoscute unele brevete care descriu obținerea de îngrășăminte cu eliberare redusă/controlată, în scopul diminuării efectelor secundare (arsuri, levigare, volatilizare) și a utilizării cât mai complete de către plante a macroelementelor din compoziție.

Marea majoritate dintre aceste brevete descriu obținerea de îngrășăminte cu eliberare redusă/controlată (slow-release) prin filmarea (acoperirea) granulelor preformate de fertilizant, cu diverse compoziții chimice peliculare cu biodegradabilitate variabilă, constând în sulf topit, (US 5560768), copolimeri etilenă-vinilacetat sau compuși parafinici (EP0276179). Dezavantajul acestor procedee e dat de faptul că odată degradată pelicula de acoperire (mecanic, chimic sau biologic), îngrășământul revine la comportamentul unui fertilizant obișnuit. Pe de altă parte, unii dintre compușii utilizați pentru acoperirea granulelor de fertilizant, precum parafinele, copolimerii etilena-vinilacetat sunt nebiodegradabili sau greu biodegradabili, constituind un factor de poluare pentru mediul înconjurător.

Este cunoscut din literatură că unele metale bivalente formează fosfați micști de amoniu, cu formula generală $MeNH_4 PO_4 \cdot xH_2O$, în care Me reprezintă metale în general bivalente, care sunt puțin solubile în apă și în soluțiile din sol, și sunt surse de azot, fosfor și metale care nu ard plantele. Aceste produse cu eliberare lentă de nutrienți sunt cunoscute de o lungă perioadă de timp și fosfatul mixt de amoniu-magneziu (MAP) este folosit eficient ca îngrășământ special, în cazul în care concentrațiile scăzute de azot nu constituie o problemă. Totuși, concentrațiile scăzute de azot în fosfatul mixt de amoniu-magneziu și în alți fosfați de amoniu de metale bivalente similare, au limitat sever utilitățile practice ale acestor produse ca surse de substanțe nutritive pe bază de azot și metal. Eliberarea inițială de N din acești compuși este foarte scăzută. Fosfații micști de metal-amoniu au fost preparați din soluții apoase de amoniac, acid fosforic, și oxizi sau hidroxizi metalici bivalenți sau fosfați de amoniu și oxizi metalici bivalenți sau

hidroxizi. Brevetul US 5019148 descrie o metodă în etape de preparare a unor fertilizanți sub formă de granule minerale omogene, cum ar fi fosfații de metal-amoniu (metalul este de exemplu magneziu, calciu etc.), prin reacția dintre o serie de acizi și baze, pentru a forma un adeziv chimic cu proprietăți fluide tranzitorii, care este solidificat pentru a forma un compus granulat cu proprietăți coligative puternice. Produsul este ulterior mărunțit prin mijloace mecanice, pentru a forma granule cu proprietăți plastice care au fost laminate pentru a forma în final granule sferoidale. Compușii polimerici de alchilen-uree cunosc de asemenea o utilizare comercială largă ca îngrășăminte cu azot și asigură o mare parte din sursa de azot cu eliberare controlată sau lentă, utilizate în prezent. Sunt produse și folosite ca îngrășăminte cu eliberare lentă de azot, în special cele bazate pe compuși de condensare uree-formaldehidă, alături de cantități reduse de izobutilidendiuree sau crotonilidendiuree. Îngrășămintele alchilen-ureice sunt folosite sub formă de pulberi, sau sub formă de granule, care în general au puțină rezistență la abraziune sau strivire, și nu prezintă capacitate de a rezista la acidifiere, astfel încât azotul se mineralizează sub acțiunea microbilor din sol la nitrat.

Brevetul US 3705794, descrie un procedeu de obținere a unui fertilizant ureo-formaldehidic, care constă din următoarele faze: prepararea soluției de bază ureo-formaldehidice într-un raport uree: formaldehidă de 1,3:1...2,4:1; ajustarea pH-ului soluției inițiale; inițierea reacției de condensare dintre uree și formaldehidă, prin adăugarea unui material acid, în timp ce soluția este menținută la o temperatură de 135° F; încălzirea materialului astfel obținut pentru definitivarea reacției de condensare și reducerea umidității materialului; definitivarea materialului la forma finală de particule. Are loc un proces de policondensare a ureei cu formaldehida, și nu o microîncapsulare a produselor utile.

Se cunosc, de asemenea unele procedee de microencapsulare a unor compuși utili liposolubili (insolubili în apă, solubili în diverși solvenți organici). Aproape toate procedeele cunoscute descriu producerea de microcapsule din materiale hidrofobe conținute într-un material insolubil sau nemiscibil cu apa, la interfața dintre faza continuă apoasă și faza dispersă organică, fiind denumite procedee de microencapsulare "ulei-în-apă". Ca principiu, acestea constau, în general, în prepararea unui unei dispersii de picături de fază organică hidrofobă (liofilă sau "ulei") sau de substanțe organice nemiscibile cu apa (faza discontinuă) într-un mediu apos (faza continuă). Faza dispersă de ulei conține unul sau mai mulți monomeri sau prepolimeri, iar microîncapsularea are loc prin supunerea emulsiei astfel formate, la o serie de condiții prestabilite de temperatură, pH și/sau agitare pentru a cauza polimerizarea sau policondensarea monomerilor sau a prepolimerilor prezenți, rezultând microcapsule cu învelișul polimeric care îmbracă picăturile organice nemiscibile cu apa. Aceste procedee au fost revendicate, de exemplu, în

brevetele US 4,285,720 și US 4,956,129, care descriu producerea de microcapsule dintr-un material poliureic și din polimer eterificat pe bază de uree și formaldehidă.

Literatura de specialitate conține informații legate de producerea microcapsulelor care conțin materiale hidrosolubile prin procedeul de microencapsulare "apă-în-ulei". Un asemenea procedeu de microîncapsulare prin procedeul "apă-în-ulei" este descris în brevetul US 4,157,983. Conform procedurii, se realizează un amestec format dintr-un emulsifiant, un lichid nemiscibil în apă, un prepolimer de uree-formaldehidă, un material care este solubil sau dispersabil în apă și care trebuie încapsulat, și apă. Amestecul este supus agitării controlate pentru a se obține emulsia apă-în-ulei. Amestecul este ulterior tratat pentru a obține microcapsule prin solidificarea rășinii prepolimerice ureo-formaldehidice în vederea obținerii unei matrici care încapsulează picăturile conținând compusul util, permițând separarea microcapsulelor polimerice solide cu conținut variabil de material dispersabil în apă. Procedeul revendică doar microencapsularea pentru o serie de produse care sunt dispersabile în faza apoasă, precum coloranți, și nu descrie încapsularea de îngrășăminte.

Într-un procedeu similar, brevetul US 6,113,935 descrie microîncapsularea unor pesticide hidrosolubile precum paraquat printr-un procedeu de policondensare la interfața apă-solvent a unui prepolimer ureo-formaldehidic sau melamino-formaldehidic în prezența unui catalizator acid prezent în emulsia de tip apă-în-ulei ce conține prepolimerul. Acest brevet nu descrie și nu revendică microencapsularea de compoziții de îngrășăminte.

Brevetul RO 127014 descrie un procedeu de obținere a unui îngrășământ chimic, microîncapsulat, cu eliberare controlată, conținând N, P și K, în două etape distincte, prin realizarea unui prepolimer din uree și soluție apoasă de formaldehidă 37% în pH bazic, urmat de policondensare în emulsie a unei faze apoase conținând materialele fertilizante, inclusiv preplimerul de la prima etapă și o fază organică ce conține catalizatorul acid necesar procesului de policondensare. Procedeul utilizează ca sursă de formaldehidă soluție apoasă 37%, și necesită distilarea azeotropă a unei cantități mari de apă.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea parametrilor de lucru- pH, temperatură, succesiuni de etape și rapoarte molare ale materiilor prime, și a compoziției produsului final, pentru obținerea unui îngrășământ complex cu eliberare redusă, conținând azot, fosfor, calciu și magneziu. Procedeul de obținere a unui îngrășământ chimic complex, cu eliberare redusă, sub formă de microcapsule aglomerate în granule, conform invenției, constă în formarea in situ a unui fosfat mixt metal bivalent-amoniu și încapsularea acestui material fertilizant, prin policondensarea în suspo-emulsie, într-o singură etapă, a ureei tehnice cu un precondensat tehnic ureo-formaldehidic UF80, prin următoarea succesiune de etape:

- a. acidularea unei suspensii apoase de dolomită amorfă cu acid fosforic 85% până la un pH de 0,5-2, urmată de adăugarea de uree și fosfat de amoniu în soluția apoasă și cantități de 1-3% carboximetilceluloză;
- b. formarea unei soluții organice din toluen și 0,5-1,5% cuplu de surfactanți neionici cu HLB-uri diferite, unul sub 3 și celălalt peste 8, și un antispumant specific poli-alchilsiloxanic;
- c. realizarea unei suspo-emulsii stabile prin adăugarea sub agitare a soluției apoase peste soluția organică;
- d. adăugarea în amestec a unui precondensat ureo-formaldehidic UF80, când are loc un proces exoterm de policondensare ureo-formaldehidică cu încapsularea materialului fertilizant, cu menținerea pH-ului în domeniul 0,5-2,5 timp de 2-3 ore;
- e. neutralizarea masei de reacție cu un amestec de dolomită și caolină măcinată, când are loc și un proces de granulare a masei de fertilizant cu limpezirea soluției organice;
- f. filtrarea și uscarea granulelor de îngrășământ.

Produsul îngrășământ complex cu eliberare redusă obținut conform invenției conține 17-20% azot total, 26-30% fosfor exprimat ca P_2O_5 , 4-5% calciu și 2,5-3% magneziu, iar minim 75% din acesta are o granulație cuprinsă în intervalul 1-5 mm, iar gradul de levigabilitate al nutrienților determinat la 28 de zile, este de 55-65% pentru azot și fosfor, și de 15-21% pentru calciu și magneziu.

Avantajele procedurii conform invenției sunt următoarele:

- Procedul permite obținerea unor îngrășăminte complexe conținând macroelemente și mezoelemente, cu conținut ridicat în componentele active din materii prime ieftine, accesibile și cu consumuri energetice reduse;
- Permite obținerea unor îngrășăminte simple sau complexe cu eliberare redusă, având un grad de levigabilitate la 28 de zile redus, corespunzătoare Standardului SR EN 13266/2001,;
- Învelișul polimeric ureo-aldehidic în care sunt cuprinși nutrienții este total biodegradabilă, având el însuși proprietăți de îngrășământ;
- Este un procedeu relativ simplu, ce nu necesită instalații complexe, producerea acestuia putând fi implementată în foarte multe instalații existente pe platformele chimice din țara noastră;
- Nu folosește substanțe cu impact eco-toxicologic ridicat, care să pună în pericol sănătatea personalului de utilizare sau exploatare;

Procedul conform invenției înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că realizează obținerea a unui îngrășământ chimic complex, cu eliberare redusă, sub formă de

microcapsule aglomerate în granule, prin sintetizarea in situ a unui fosfat mixt metal bivalent-amoniu și policondensarea in suspo-emulsie, într-o singură etapă, a ureei tehnice cu un precondensat tehnic ureo-formaldehidic UF80, prin următoarea succesiune de etape:

- a. acidularea unei suspensii apoase de dolomită amorfă cu acid fosforic 85% până la un pH de 0,5-2, urmată de adăugarea de uree și fosfat de amoniu în soluția apoasă și cantități de 1-3% carboximetilceluloză;
- b. formarea unei soluții organice din toluen și 0,5-1,5% cuplu de surfactanți neionici cu HLB-uri diferite, unul sub 3 și celălalt peste 8, și un antispumant specific poli-alchilsiloxanic;
- c. realizarea unei suspo-emulsii stabile prin adăugarea sub agitare a soluției apoase peste soluția organică;
- d. adăugarea în amestec a unui precondensat ureo-formaldehidic UF80, când are loc un proces exoterm de policondensare ureo-formaldehidică cu încapsularea materialului fertilizant, cu menținerea pH-ului în domeniul 0,5-2,5 timp de 2-3 ore;
- e. neutralizarea masei de reacție cu un amestec de dolomită și caolină măcinată, când are loc un proces de granulare a masei de fertilizant cu limpezirea soluției organice;
- f. filtrarea și uscarea granulelor de îngrășământ.

Se dau în continuare câteva exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1.

Într-un balon de sinteză cu 4 gâturi, cu o capacitate de 1500 ml, prevăzut cu agitare electrică, se prepară o soluție organică (faza continuă), constând în 700 ml toluen + 3 g surfactant neionic SABOSORB MO (sorbitan monooleat) + 2 g surfactant neionic LAURETH 9 (alcooli grași C₁₂-C₁₅ etoxilați cu 9 moli de etilenoxid) și 1,5 g antispumant neionic DTC1. Se pornește agitarea și se agită energic pentru omogenizare 15 minute, la temperatura ambiantă. (soluția 1).

Separat, într-un balon de 1000 ml, sub agitare energică, se prepară o soluție apoasă 2 constând în 500 ml apă deionizată conținând 3% carboximetilceluloza (CMC), în care se adaugă în ordinea descrisă următoarele cantități de materii prime: 50 g dolomită amorfă fin măcinată (30-150 micrometri, cu un conținut de 30-32% CaO și 18-21% MgO); Sub agitare energică se adaugă 70 g acid fosforic 85%, în decurs de 30 minute, până la atingerea unui pH de 0,5-1,5 și solubilizarea totală a dolomitei; Se adaugă apoi 128 g fosfat monoamoniacal tehnic (MAP 12-61-0) și 132 g uree granule (46% azot). Temperatura amestecului se menține în intervalul 60-70°C pentru solubilizarea integrală a componentelor, apoi se răcește la temperatura de 35-40°C.

Cantitatea totală de uree ce a fost introdusă a fost calculată astfel încât să se asigure în final un raport molar uree/formaldehidă de 1,65/1.

La temperatura ambiantă, sub agitare continuă și foarte energetică, se adaugă treptat, în decurs de 15 minute, soluția apoasă 2 peste soluția organică 1. Se realizează astfel o suspo-emulsie inversă foarte fină (de tip "apă-în-ulei"), în care picăturile mici de fază apoasă (conținând și particule fine de săruri solide cristalizate) sunt înconjurate de o masă organică de solvent organic. Se reduce apoi intensitatea agitării și se adaugă în masa de reacție, treptat, o cantitate de 72 g precondensat ureo-formaldehidic UF80, produs tehnic comercializat de SC Viromet SA Victoria, conținând 57% formaldehidă, 23% uree și 20% apă. Are loc o reacție exoterma, iar temperatura crește autoterm la 60-70°C. Datorită pH-ului scăzut, în același timp are loc o inițiere rapidă a procesului de policondensare ureo-formaldehidică și reticulare avansată, cu precipitare abundentă a produsului de reacție, care înglobează suspo-emulsia de nutrienți.

Se menține masa de reacție în intervalul de temperatură 60-75°C, timp de 2 ore, corectând ocazional pH-ul masei de reacție care trebuie menținut în domeniul 0,5-3. După această perioadă de timp, se neutralizează aciditatea masei de reacție adăugând încă 50 g dolomită împreună cu 150 g caolină calcinată și măcinată (20-75 microni), sub agitare continuă dar ușoară. Are loc un proces de aglomerare a masei de precipitat în granule preponderent sferice, iar masa organică de solvent se limpește. Se menține masa de reacție încă 30 minute la temperatura de 60-75°C, apoi se răcește la temperatura ambiantă și se filtrează granulele de fertilizant din masa de solvent organic. Granulele de fertilizant separate prin filtrare se usucă la greutate constantă într-o etuvă de vid, prin menținere timp de 3 ore la temperatura de 80-85°C. Se obțin 630 g granule de fertilizant, analiza dimensională arătând că 73% dintre acestea au dimensiunea cuprinsă între 1-4 mm. Compoziția chimică a fertilizantului s-a efectuat astfel:

- azotul s-a determinat ca azot total, prin metoda Kjeldal;
- fosforul s-a determinat prin metoda gravimetrică, ca P₂O₅ total (solubil în acizi minerali);
- calciul și magneziul s-au analizat utilizând un aparat ICP-OES;

S-au obținut următoarele compoziții ale fertilizantului:

- N_{total}= 18,65%
- P₂O₅ total=27,11%
- Ca=4,54%
- Mg=2,72%

Activitatea de eliberare redusă a fertilizantului obținut s-a determinat prin teste de levigabilitate, efectuate conform standardului SR EN 13266/2001. Testele au fost efectuate în coloane de sticlă cu diametrul de 60 mm, înălțimea de 300 mm, prevăzute la partea inferioară cu o placă filtrantă. Înălțimea utilă a coloanelor este de 250 mm.

Pentru realizarea experimentelor de levigare a îngrășămintelor, coloanele sunt umplute cu sol uscat timp de 24 ore la temperatura camerei, cu fracția granulometrică cuprinsă între 1 și 2 mm. Coloanele se încarcă alternativ, începând de jos în sus cu nisip (strat tampon), sol, îngrășământul utilizat pentru determinarea gradului de levigare, iar sol și nisip (strat tampon). Raportul masic îngrășământ-sol a fost de 10 grame îngrășământ la 750 g sol. În coloana de levigare este introdus un senzor multifuncțional care înregistrează temperatura, umiditatea și conductivitatea.

Coloanele cu diametrul de 60 mm sunt udate zilnic cu 50 ml apă distilată, iar levigatul este colectat și analizat zilnic timp de 28 zile.

Procentul de levigare la 28 de zile pentru cei patru nutrienți din fertilizantul obținut au fost:

- %N_{total} levigat= 55,5% ; %P₂O₅ levigat =57,94%; %Ca levigat =17,28% ;%Mg levigat =18,11%

Exemplele 2-4

Utilizând același procedeu descris la Exemplul 1, s-au realizat o serie de experimentări în condiții similare, modificând corespunzător rapoartele molare uree-formaldehidă și pH-ul la faza de policondensare precum și raportul masic caolină/dolomită. Rezultatele exemplurilor sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1

Ex.	Rap. molar U/F*	pH faza de policond.	Rap. masic caolina/dolomita (g./g.)	analiza produs solid				
				% granule 1-4 mm	% w/w N _{total}	% w/w P ₂ O ₅	% w/w Ca	% w/w Mg
2	1,75/1	0,5-1	125/100	79,4	18,57	27,33	4,78	2,65
3	1,85/1	1,5-2	175/100	74,7	19,05	28,03	4,46	2,73
4	2,1/1	2-2,5	200/100	69,1	17,98	27,55	4,12	2,52

În Tabelul 2 sunt prezentate rezultatele testelor de levigabilitate la 28 de zile pentru produsele conform Exemplelor 2-4.

Tabelul 2

Ex.	%Nutrient levigat la 28 zile (% w/w)			
	N _{total}	P ₂ O ₅	Ca	Mg
2	62,14	59,18	15,92	18,44
3	58,87	62,55	17,06	20,17
4	59,90	64,4	17,70	20,67

Procedeu de obținere de îngrășământ chimic complex, cu eliberare redusă și produs conform procedurii

Revendicări

1. Procedeu de obținere a unui îngrășământ chimic complex, cu eliberare redusă, conținând azot, fosfor, calciu și magneziu, sub formă de granule, **caracterizat prin aceea că** acesta constă din următoarea succesiune de etape consecutive:

- a. acidularea unei suspensii apoase de dolomită amorfă măcinată, cu acid fosforic 85% până la un pH de 0,5-2, urmată de adăugarea de uree și fosfat de amoniu în soluția apoasă și cantități de 1-3% carboximetilceluloză, când are loc formarea in situ a unui fosfat mixt metal bivalent-amoniu;
- b. formarea unei soluții organice din toluen și 0,5-1,5% cuplu de surfactanți neionici cu HLB-uri diferite, unul sub 3 și celălalt peste 8, și un antispumant specific poli-alchilsiloxanic;
- c. realizarea unei suspo-emulsii stabile prin adăugarea sub agitare a soluției apoase de la etapa a. peste soluția organică de la etapa b.;
- d. adăugarea peste suspo-emulsia obținută la etapa c. a unui precondensat ureo-formaldehidic UF80, când are loc un proces exoterm de policondensare ureo-formaldehidică cu încapsularea materialului fertilizant, cu menținerea pH-ului în domeniul 0,5-2,5 timp de 2-3 ore;
- e. neutralizarea masei de reacție cu un amestec de dolomită și caolină măcinată, când are loc un proces de granulare a masei de fertilizant cu limpezirea soluției organice;
- f. filtrarea și uscarea granulelor de îngrășământ.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** raportul molar uree: formaldehidă este de 1,64-2,1:1, pH-ul etapelor a, c și d este cuprins în intervalul 0,5-2,5, dolomita amorfă are un conținut minim de CaO de 28% și MgO de 15%, iar precondensatul UF80 conține 57% formaldehidă, 23% uree restul apă.

3. Produs îngrășământ complex cu eliberare redusă obținut conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** conține 17-20% azot total, 26-30% fosfor exprimat ca P₂O₅, 4-5% calciu și 2,5-3% magneziu, iar minim 75% din acesta are o granulație cuprinsă în intervalul 1-5 mm;

4. Produs îngrășământ complex cu eliberare redusă conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că** gradul de levigabilitate al nutrienților efectuat conform standardului SR EN 13266/2001, determinat la 28 de zile, este de 55-65% pentru azot și fosfor și de 15-21% pentru calciu și magneziu.