



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 01039

(22) Data de depozit: 06/12/2017

(41) Data publicării cererii:
30/07/2019 BOPI nr. 7/2019

(71) Solicitant:
• MEDISAN 2010 S.R.L., STR.CARPAȚI
NR.8, MEDIAȘ, SB, RO

(72) Inventatori:
• BLĂJAN OLIMPIU, STRADA TEILOR
NR.11, MEDIAȘ, SIBIU, RO;

• VELEA SANDA, STR.ZAMBILELOR NR.6,
BL.60, ET.2, AP.5, SECTOR 2, BUCUREȘTI,
B, RO;
• BOMBOȘ MARIANA MIHAELA,
CALEA CRÂNGAȘI, NR.9, BL.5, ET.6, SC.1,
AP.30, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• VASILIEVICI GABRIEL, STR.AZURULUI
NR.3, BL.114 A, SC.A, ET.8, AP.158,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) ÎNGRĂȘĂMÂNT SOLID GRANULAT PE BAZĂ DE SULF
PETROLIER, PROCEDEU DE OBȚINERE ȘI TEHNOLOGIE
DE APLICARE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui îngrășământ solid cu eliberare controlată, și la o metodă de aplicare a acestuia. Procedeu conform invenției constă în acoperirea particulelor de fertilizant pe bază de sulf petrolier, uree și silicat de potasiu, cu un polimer de tip acetat de vinil reticulat cu ceară brută și sulf petrolier, la temperatura de 60...120°C, urmată de omogenizarea compozitului într-un malaxor la rece, în prezență de argilă și caolin într-un raport de

20...60:6...13:1...3, și granularea într-o instalație de peletizare umedă. Metoda conform invenției constă în aplicarea la înființarea culturii, toamna, în doze de 50...100 kg/ha, și a doua aplicare în vegetație, primăvara, în doze de 80...150 kg/ha, în funcție de cultură.

Revendicări: 5
Figuri: 1



ÎNGRAȘĂMÂNT SOLID GRANULAT PE BAZĂ DE SULF PETROLIER, PROCEDEU DE OBTINERE ȘI TEHNOLOGIE DE APLICARE

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui îngrășământ solid granulat pe bază de sulf petrolier, cu eliberare controlată și la o tehnologie de aplicare.

Se cunosc numeroase procedee de obținere a îngrășămintelor solide care conțin sulf elemental.

US Patent **6,338,746** descrie un îngrășământ cum ar fi uree acoperit cu un polimer, ulterior acoperit cu un strat de sulf și după aceea o altă acoperire de polimer. De preferință, acoperirile polimerice sunt formate prin co-polimerizarea directă in situ a componentelor polimerului pe îngrășământ și pe acoperirea cu sulf. Compozițiile prezintă caracteristici de eliberare controlată, sunt rezistente la abraziune și la impact dar nu este prietenos cu mediul prezentând dezavantaje legate de toxicitatea ridicată a componentului poliizocianat folosit la co-polimerizarea directă in situ a polimerului.

US Patent **6,544,313** descrie o metodă de preparare a unei compoziții fertilizante în care particulele care conțin îngrășămintele sunt pulverizate cu sulf topit. Procedul prezintă dezavantaje legate de rezistența scăzută la abraziune și la impact a peliculei de sulf depuse pe suprafața particulelor de îngrășământ.

US Patent **6,617,412** descrie un procedeu pentru producerea îngrășământului cu sulf prin încapsularea cu poliuretan. Procedul prezintă dezavantaje legate de toxicitatea compușilor rezultați în urma îmbătrânirii poliuretanilor folosiți la încapsularea îngrășământului.

US Patent **9,409,827** descrie o compoziție de îngrășământ cu eliberare controlată care include sulf elementar, un compus pe bază de bor precum borații și un component gonflabil. Compoziția de îngrășământ poate fi produsă prin amestecarea sulfului elementar topit cu compusul care conține bor și răcirea amestecului. Agentul de gonflare este o bentonită. Compoziția prezintă dezavantaje legate de rezistența scăzută la abraziune și la impact a granulelor de fertilizant care favorizează formarea prafului.

WO Patent **2015070496** descrie un îngrășământ de uree acoperit cu sulf cu eliberare lentă și o metodă de preparare a acestuia. Metoda cuprinde etapele: 1) acoperirea particulelor de uree din materialul de bază pre-încălzit prin utilizarea sulfului topit, astfel încât să se obțină un strat compact și uniform acoperit cu o grosime presetată; 2) acoperirea cu ajutorul unei pompe a stratului de sulf preparat în etapa 1), utilizând o compoziție constând din ceară de albine naturală, pentru a îmbunătăți tenacitatea și eliberarea lentă a ureei acoperită cu sulf;

și etapa 3) răcirea treptată a particulelor de uree acoperite cu compoziție de ceară prelucrată în etapa 2) prin utilizarea unui răcitor cu pat fluidizat și a unui schimbător de căldură, astfel încât filmele cerate organice să fie compacte. Compoziția prezintă dezavantaje legate de formarea biuretului în urma incalzirii ureei în vederea acoperirii cu stratul de sulf.

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție se referă la obținerea unui îngrășământ solid, granulat, cu eliberare lentă, utilizând ca materii prime îngrășăminte pe bază de azot și potasiu, produse secundare precum : sulful petrolier, ceara brută (rezultată la deparafinarea/vinterizarea uleiurilor vegetale) și polimeri nepoluanti, reticulați cu sulf.

Procedul conform invenției înlătură dezavantajele menționate anterior prin aceea că:

- valorifică produse secundare din petrochimie și bioeconomie și asigură necesarul de sulf pentru corectarea solurilor deficitare în acest element;
- asigură eliberarea lentă/intârziată a îngrășămintelor pe baza de azot și potasiu;
- diminuează pierderile de fertilizanți hidrosolubili în apa pluvială prin protecția granulelor de îngrășământ cu polimeri nepoluanti, reticulați cu sulf în prezența cerurilor brute rezultate la vinterizarea uleiului vegetal;
- asigură rezistența mecanică ridicată a granulelor de îngrășământ, atât la aplicare cât și la depozitare;

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- realizează valorificarea sulfului petrolier în scopul utilizării la prepararea îngrășămintelor solide, granulate, cu eliberare controlată;
- realizează un procedeu economic viabil, prin procesarea în sistem integrat a componentilor principali ai îngrășămintelor solide, hidrosolubile, în direcția obținerii unor compozite, asamblate într-o matrice de argila;
- realizează valorificarea cerurilor brute rezultate ca produse secundare la rafinarea (vinterizarea) uleiurilor vegetale în scopul preparării îngrășămintelor cu eliberare controlată;
- utilizează un polimer prietenos mediului, respectiv poliacetat de vinil reticulat cu sulf în prezența cerurilor brute rezultate la rafinarea uleiurilor vegetale, precum cel de floarea soarelui, care îmbunătățește caracteristicile etanșizante ale granulelor de îngrășămintă și îmbunătățește eliberarea controlată a compusilor care prezintă o solubilitate ridicată în apa pluvială;
- diminuează pierderile de îngrășămintă solubilizate în apa pluvială, prin creșterea vâscozității apei pluviale și implicit a diminuării mobilității soluțiilor apoase de

ingrasaminte, datorita alcoolului polivinilic rezultat în urma hidrolizei in situ a polimerului utilizat.

Prepararea ingrasamantului solid, granulat, conform prezentei inventii se realizeaza în doua etape și anume :

- i) în prima etapă ingrasamantul hidrosolubil (uree, azotat de amoniu, silicat de potasiu sau amestecul acestora) se malaxeaza în prezenta sulfului de petrol conditionat și a acetatului de vinil reticulat cu sulf de petrol și ceara, produs secundar de la rafinarea uleiurilor vegetale;

Conditionarea sulfului petrolier se realizeaza prin macinarea umeda în prezenta unei solutii apoase de tensioactive de tip alcooli grasi polietoxilati precum alcooli C12-C15 etoxilati cu 8 molecule de etilenoxid și/sau cu 3 molecule de etilenoxid.

Reticularea cu sulf a amestecului de poliacetat de vinil și ceara bruta obtinuta la rafinarea uleiului vegetal are ca scop reducerea temperaturii de vitrifiere și respectiv a friabilitatii polimerului, cresterea caracterului hidrofob și a caracteristicilor de etanseizare ale acestuia. Uleiurile vegetale și în special cel de floarea-soarelui au un conținut de ceară care este un amestec de esteri ai acizilor grași C20 - C28 cu alcooli grași C22 - C30. Metoda convențională de deparafinare constă într-o cristalizare a acestor ceruri în prezenta unui kieselgur urmata de separarea pe un filtru. Ceara bruta separata contine între 30% și 50% material anorganic a carui indepartare este dificila. Prin folosirea cerurilor brute se aduce un aport de silice care imbunatateste performantele fertilizantului.

- ii) în a doua etapă compozitul obținut în prima etapă este omogenizat cu agenți de formulare precum argila și/sau caolinul și apoi granulat într-o instalatie de peletizare.

Prin formularea compozitelor de ingrasaminte obtinute în prima etapa, în matricea de argila, în etapa de granulare a ingrasamantului conditionat cu polimer reticulat, se asigura imbunatatirea gradului de absorbtie a acestuia de catre plante. Astfel, în contact cu apa, argila se gonfleaza iar granulele de ingrasamant se dezintegreaza în particule acoperite cu strat de polimer reticulat cu dimensiuni diferite asigurand disponibilitatea acestora pe o perioada indelungata.

Pentru îmbunatatirea solubilitatii silicei din kieselgur în apa și implicit a gradului de absorbtie de catre planta, s-a adaugat în compozitia de fertilizant pulbere de silicat de potasiu care contribuie, de asemenea, la creșterea rezistenței la secetă prin reducerea pierderii de apă, îmbunătățește poziția verticală a frunzelor și îmbunătățește eficiența fotosintezei. În același timp prin reticularea polimerului de tip poliacetat de vinil cu

esterii prezenti în aceasta ceara în prezenta sulfurii, se diminueaza temperatura de vitrifiere a acestui polimer și implicit se reduce friabilitatea granulelor de fertilizant. Prezenta silicaturii de potasiu favorizeaza hidroliza treptata a poliacetaturii de vinil la alcool polivinilic, compus prietenos mediului care mareste vascozitatea solutiilor apoase și reduce mobilitatea acestora, contribuind la reducerea pierderilor de fertilizanti hidrosolubili în panza freatica.

Tehnologia de aplicare a ingrasamintelor solide, granulate, realizate conform prezentei inventii, consta în încorporarea acestora în sol, prima aplicare la înființarea culturii, toamna, la doze de 60 – 80 kg/ha iar a doua aplicare în perioada de vegetatie, primăvara, la doze de 90-110 kg/ha, în funcție de cultură. Produsele se recomanda a se utiliza pentru culturi de rapita și cereale.

Se dau în continuare 2 exemple de realizare a inventiei:

EXEMPLUL 1

150 g sulf petrolier se introduc într-o moară planetară de 500 cm³ cu 10 bile, impreuna cu 8 cm³ solutie apoasa care contine 2% alcooli C12-C15 etoxilati cu 8 molecule de etilenoxid de tip Serdox NES 8 fabricat de firma Elementis Specialties și 1% alcooli C12-C15 etoxilati cu 3 molecule de etilenoxid de tip Serdox NES 3 fabricat de firma Elementis Specialties. Se realizeaza operatia de macinare timp de 45 minute dupa care sulfurii macinat care prezinta un rest de max. 1.4% pe sita de 0.3 mm este utilizat la reticularea polimerului și la prepararea compozitului fertilizant. Intr-un balon de 250 cm³ prevazut cu agitator tip ancora și refrigerent orizontal se introduc 100g poliacetat de vinil de tip VINNAPAS® B 1,5 SPECIAL fabricat de firma Wacker și 50 g ceara bruta de la rafinarea uleiului de floarea soarelui cu un continut de 44% faza organica și 8 g sulf petrolier macinat conform retetei anterioare. Amestecul este mentinut sub agitare la o temperatura de 145-148 °C pe o durata de 90 min, dupa care polimerul reticulat este recuperat și racit. Intr-un malaxor de 500 cm³ prevazut cu incalzire se introduc 100 g uree pulverulenta (sitata pe o sita de 0.3 mm), 13.5 g sulf pulverulent macinat conform retetei prezentata mai sus și 8 g silicat de potasiu pulverulent de tip Agsil 16H. Se omogenizeaza amestecul timp de 40 min., se incalzeste la temperatura de 90 °C și apoi se adauga treptat 16 g polimer reticulat. Se raceste compozitul obtinut, se adauga în malaxor 27 g argila și 3 g caolin sitate pe sita de 0.3 mm și apoi se omogenizeaza amestecul timp de 1 ora. Produsul malaxat se granuleaza pe o instalatie de peletizat prevazuta cu un sistem de pulverizare apa. Granulele obtinute sunt uscate la temperatura de 60 °C timp de 6 ore. Testul de eliberare controlata a fost realizat conform standardului SR EN 13266 iar rezultatul obtinut

este prezentat în figura 1 (Proba 1). Ingrasamentul obtinut conform exemplului 1 prezintă următoarele caracteristici: i) continut de azot amidic 28%gr.; ii) continut de sulf 8.5%gr.; iii) continut de potasiu exprimat ca K_2O de 1.5%gr.

EXEMPLUL 2

150 g sulf petrolier se introduc într-o moară planetară de 500 cm^3 cu 10 bile, împreună cu 8 cm^3 soluție apoasă care conține 2% alcooli C12-C15 etoxilați cu 8 molecule de etilenoxid de tip Serdox NES 8 fabricat de firma Elementis Specialties și 1% alcooli C12-C15 etoxilați cu 3 molecule de etilenoxid de tip Serdox NES 3 fabricat de firma Elementis Specialties. Se realizează operația de macinare timp de 45 min. după care sulful macinat care prezintă un rest de 1.4% pe sita de 0.3 mm este utilizat la reticularea polimerului și la prepararea compozitului fertilizant. Într-un balon de 250 cm^3 prevăzut cu agitator tip ancora și refrigerent orizontal se introduc 100g poliacetat de vinil de tip VINNAPAS® B 1,5 SPECIAL fabricat de firma Wacker și 50 g ceară brută de la rafinarea uleiului de floarea soarelui cu un continut de 44% fază organică și 8 g sulf petrolier macinat conform rețetei anterioare. Amestecul este menținut sub agitare la o temperatură de 145-148 °C timp de 90 min, după care polimerul reticulat este recuperat. Într-un malaxor de 500 cm^3 prevăzut cu încălzire se introduc 93 g uree pulverulentă (sitàta pe o sita de 0.3 mm), 20.5 g sulf pulverulent macinat conform rețetei prezentată mai sus și 8 g silicat de potasiu pulverulent de tip Agsil 16H. Se omogenizează amestecul timp de 40 min., se încălzește la temperatura de 90 °C și apoi se adaugă treptat 16 g polimer reticulat. Se răcește compozitul obținut, se adaugă în malaxor 27 g argilă și 3 g caolin sitate pe sita de 0.3 mm și apoi se omogenizează amestecul timp de 1 ora. Produsul malaxat se granulează pe o instalație de pelletizat prevăzută cu un sistem de pulverizare apă. Granulele obținute sunt uscate la temperatura de 60 °C timp de 6 ore. Testul de eliberare controlată a fost realizat conform standardului SR EN 13266 iar rezultatul obținut este prezentat în figura 1 (Proba 2). Ingrasamentul obținut conform exemplului prezintă următoarele caracteristici: i) continut de azot amidic 26.1%gr.; ii) continut de sulf 12.9%gr.; iii) continut de potasiu exprimat ca K_2O de 1.5%gr.

REVENDICĂRI

1. Îngrășământ solid, pe bază de sulf petrolier, cu eliberare controlată realizată prin acoperirea particulelor de fertilizant cu un polimer de tip acetat de vinil reticulat cu sulf în prezență de ceară brută rezultată ca subprodus la rafinarea uleiului vegetal, urmată de granulara acestuia într-o matrice de argilă și caolin, caracterizat prin aceea că este constituit din 15...30%gr. azot amidic, 6...20%gr. sulf elemental și silicat de potasiu exprimat ca K_2O de 1...5%gr.
2. Procedeu de obținere a îngrășământului solid definit la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** în prima etapa sulful petrolier măcinat este malaxat în amestec cu uree, silicat de potasiu și poliacetat de vinil reticulat la un raport masic sulf : uree: silicat de potasiu : poliacetat de vinil reticulat de: 4...20 : 20..40 : 1.3...7 : 2...10, la o temperatură de 60-120°C, după care este omogenizat într-un malaxor la rece în prezență de argilă și caolin la un raport masic compozit : argila : caolin de 20...60 : 6...13 : 1...3, și apoi granulat într-o instalație de peletizare umedă.
3. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** sulful petrolier este măcinat într-o moară planetară timp de 20-60 min. în prezența unei soluții apoase care conține 0.5...3% alcooli C12-C15 etoxilați cu 8 molecule de etilenoxid și 0.2...2% alcooli C12-C15 etoxilați cu 3 molecule de etilenoxid la un raport volumetric sulf : soluție apoasa de 15...20:1.
4. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** poliacetatul de vinil este reticulat cu ceară brută de la rafinarea uleiului de floarea soarelui și sulf petrolier măcinat la un raport masic poliacetat de vinil : ceară brută : sulf de 10...20 : 3...10 : 1, la o temperatură de 130-160 °C, timp de 20-150 min.
5. Tehnologia de aplicare a îngrășământului solid conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** produsul se aplică prin încorporarea în sol, prima aplicare la înființarea culturii, toamna la doze de 50...100 kg/ha iar a doua aplicare în vegetație, primăvara la doze de 80...150 kg/ha, în funcție de cultură.

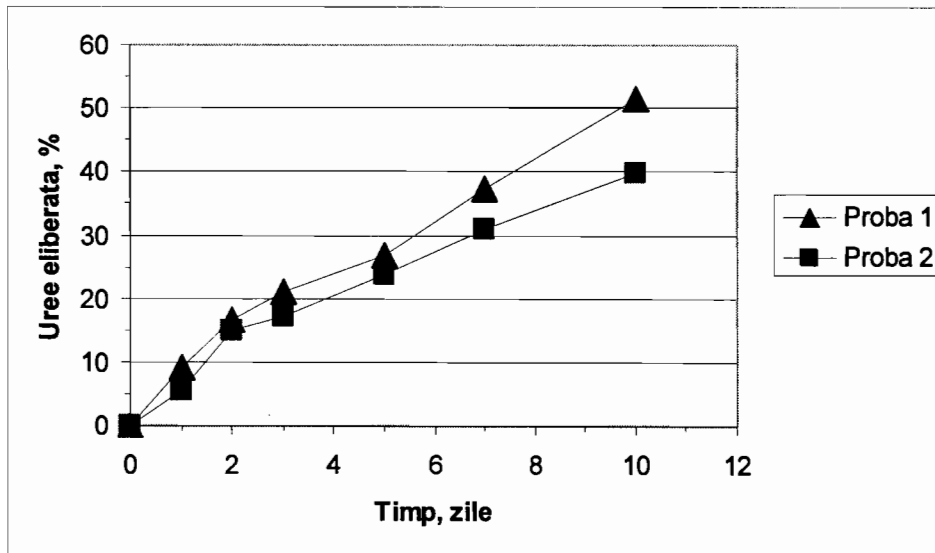


Fig. 1. Eliberarea controlata a ureei