



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2004 01087**

(22) Data de depozit: **17.06.2002**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.03.2008** BOPI nr. 3/2008

(41) Data publicării cererii:  
**30.09.2005** BOPI nr. 9/2005

(86) Cerere internațională PCT:  
Nr. **NO 02/00214 17.06.2002**

(87) Publicare internațională:  
Nr. **WO 03/106376 24.12.2003**

(73) Titular:  
• **YARA INTERNATIONAL ASA,**  
*BYGDOY ALLE 2, P.O. BOX 2464 SOLLI,*  
*OSLO, NO*

(72) Inventatori:  
• **KOHNKE SVEN, BISMARCKSTRASSE 5,**  
*ITZEHOE, DE;*

• **LADWIG UWE,**  
*GUSTAV-FRENSSEN-STRASSE 30,*  
*BRUNSBUTTEL, DE;*  
• **MAAZ JURGEN,**  
*WULF-ISEBRAND-STRASSE 1,*  
*BRUNSBUTTEL, DE;*  
• **STARK UDO, HAUPTSTRASSE 5A,**  
*KLEVE, DE*

(74) Mandatar:  
**ROMINVENT S.A.,**  
*STR. ERMIL PANGRATTI, NR. 35,*  
*SECTOR 1, BUCUREȘTI*

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**US 4636242**

(54) **ÎNGRĂȘĂMÂNT PE BAZĂ DE UREE ȘI SULF ELEMENTAR,  
ȘI PROCEDEU DE OBTINERE A ACESTUIA**

(57) Rezumat:

Prezenta invenție se referă la un îngrășământ pe bază de uree și sulf elementar, și la un procedeu pentru obținerea acestuia. Îngrășământul de uree cu sulf, conform invenției, conține un aditiv biodegradabil, stabil termic și cu caracter amfoter, constând în acizi grași liniari C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>, și este obținut prin adăugarea la topitura de sulf lichid/uree, aflată la temperaturi situate peste punctele

de topire, a unui aditiv menționat, emulsionarea amestecului până la obținerea unei faze omogene, urmată de distribuirea și solidificarea acesteia

Revendicări: 18  
Figuri: 7



# RO 121734 B1

1 Prezenta invenție se referă la un îngrășământ pe bază de uree și sulf elementar și  
la un procedeu pentru obținerea acestuia.

3 Deficitul de sulf are loc pe scară largă în multe părți ale lumii, în mod special acolo  
unde solul este nisipos, sărac în substanțe organice și supus percolării. Deficitele de sulf  
5 sunt în creștere pe plan mondial, datorită utilizării individuale mai scăzute a superfosfatului  
care conține gips ( $\text{CaSO}_4$ ), precum și datorită faptului că o cantitate mai mare de sulf este  
7 îndepărtată, datorită creșterii recoltelor și a scăderii rezervelor pământului, datorită eroziunii  
și filtrării.

9 Totuși, în țările industrializate, emisiile de bioxid de sulf ( $\text{SO}_2$ ), rezultate din arderea  
combustibililor fosili, au asigurat o absorbție mare de sulf în sol, atât cu apa provenită din  
11 ploii, cât și sub formă de depuneri de praf. Prin reducerea emisiilor, deficitele cresc. Pentru  
a corecta deficitele de sulf, acum sunt utilizate în mod obișnuit îngrășămintele bogate în sulf.

13 Sulful lichid poate fi un produs rezidual provenit din procedeele de oxidare parțială  
a hidrocarburilor grele, pentru obținerea hidrogenului/amoniacului, sau de la desulfurizarea  
15 gazelor naturale. Împreună cu  $\text{CO}_2$  disponibil din diverse procedee, aceste materii prime sunt  
o premisă obligatorie pentru producerea perlelor de uree.

17 În loc de binecunoscutul îngrășământ de uree cu sulf, bazat pe sulfați, ca de exemplu  
sulfat de amoniu/sulfat de calciu, am încercat să găsim o metodă pentru utilizarea sulfului  
19 elementar direct în fază topită, ca sursă de sulf topit, în obținerea nutrienților tip azot - sulf  
pentru plante.

21 Sulful elementar nu este direct disponibil pentru plante și nu poate fi utilizat drept o  
sursă suficientă de sulf, pentru producerea nutrienților pentru plante conținând sulf. În  
23 schimb, el s-a utilizat drept component în procedeele de fertilizare cu tambur, în care sulful  
este pulverizat într-un tambur, pe suprafața perlelor calde, pentru a forma în jurul perlelor de  
25 uree un înveliș închis (sulphur coated urea - SCU), în scopul realizării unei eliberări lente,  
întrucât ureea este "etanșată" față de mediul înconjurător de către acest înveliș. Absorbția  
27 de umiditate poate fi realizată în acest caz prin mici fisuri, prin care ureea "se scurge", fiind  
dizolvată în apa provenită din absorbția umidității.

29 Din brevetul **US 4330319**, este cunoscut un procedeu pentru obținerea unui îngră-  
șământ de uree conținând sulf. Ureea și sulful topit sunt amestecate pentru a se obține un  
31 amestec topit, cu solidificarea ulterioară a amestecului topit, pentru a obține un îngrășământ  
solid omogen, de uree cu sulf, în care sulful are dimensiuni ale particulelor mai mici de  
33 aproximativ 100  $\mu\text{m}$ . Ureea topită și sulful topit sunt trecute printr-un dispozitiv de ameste-  
care, la o temperatură care depășește temperaturile de topire, pentru a produce un sulf fin  
35 divizat, dispersat în uree. Sulful topit este adăugat în cantități suficiente, pentru a produce  
respectivul îngrășământ de uree cu sulf. Este menținută o pierdere de presiune prin respec-  
37 tivul dispozitiv de amestecare, de cel puțin 200 kPa, pentru a forma o topitură omogenă de  
uree și sulf. În final, respectiva topitură omogenizată este solidificată prin formarea de perle  
39 sau de aglomerate.

În acest brevet sunt aplicate forțe mecanice puternice, printr-o preamestecare cu o  
41 piesă în formă de "T", provocate de un orificiu de restricție care creează un flux turbulent,  
datorită unghiului de 90° al celor două fluxuri topite (piesa de forma unui "T") și a pierderii  
43 mari de presiune realizată prin diametrul mic al orificiului. Ca o consecință, pompa de alimen-  
tare cu sulf trebuie să lucreze în domeniul cuprins între 5 și 9 bari, într-un exemplu, la 14  
45 bari. Este necesar un amestecător static de omogenizare, pentru a emulsifia particulele de  
sulf mai mici de 100  $\mu\text{m}$ . Această omogenizare consumă în continuare energie mecanică.  
47 Datorită faptului că cele două faze insolubile sunt amestecate doar mecanic, viteza de  
recombinare a segmentelor de faze este foarte ridicată (emulsie meta stabilă) și particulele  
49 în domeniul 10...30  $\mu\text{m}$  reprezintă numai o mică parte a distribuției dimensiunii particulelor.

# RO 121734 B1

|   |                |
|---|----------------|
| Brevetul nu a dovedit cum emulsia solidificată îmbunătățește recolta agronomică în condițiile deficitului de sulf al solului. Este necesar să se utilizeze un agent de antiaglomerare, pentru a pudra perlele împotriva higroscopicității ureei.  | 1<br>3         |
| Îngrășământul pe bază de uree și sulf, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că acesta conține o fază mixtă omogenă de uree și sulf elementar și un aditiv care conține acizi grași C <sub>6</sub> - C <sub>30</sub> cu catenă liniară și esteri ai acestora.  | 5              |
| Îngrășământul pe bază de uree și sulf, conform invenției, conține 5...300 ppm aditiv, constând în acizi grași C <sub>6</sub> - C <sub>30</sub> cu catenă liniară și esteri ai acestora, iar dimensiunea particulelor de sulf elementar, integrate în matricea cristalină de uree, este cuprinsă între 10 și 200 μm.   | 7<br>9         |
| Într-o realizare preferată a invenției, aditivul este prezent în concentrații cuprinse în domeniul 45...100 ppm. Aditivul cel mai preferat este acidul miristic.  | 11             |
| Îngrășământul pe bază de uree și sulf, conform invenției, mai cuprinde și compuși anorganici ai zincului și/sau magneziului, calciului, borului, cuprului, manganului, seleniului și/sau ai molibdenului.   | 13<br>15       |
| Numiții compuși anorganici sunt adăugați în cantități de 1,0...2,5% în greutate, preferabil 1,5...2,1% în greutate.   | 17             |
| Dimensiunea particulelor de sulf elementar, integrate în matricea cristalină de uree, este cuprinsă între 50 și 90 μm.  | 19             |
| La concentrații ale aditivului mai mari de 150 ppm, 90% dintre particulele de sulf elementar, integrate în matricea cristalină de uree, au dimensiuni ale particulelor de 10 μm.  | 21             |
| Procedeul pentru obținerea unui îngrășământ pe bază de uree și sulf, din sulf elementar în fază lichidă și topitură de uree, conform invenției, constă în adăugarea unui aditiv conținând acizi grași C <sub>6</sub> - C <sub>30</sub> cu catenă liniară și esteri ai acestora la topitura de sulf lichid/uree, emulsionarea amestecului până la obținerea unei faze omogene, urmată de distribuirea și solidificarea acesteia. Timpul de reținere între punctul de injecție și apariția perlelor de solid este mai mic de 180 s, iar temperatura este mai mare de 140°C. | 23<br>25<br>27 |
| Obiectivul principal al prezentei invenții a fost acela de a asigura o metodă pentru emulsifierea sulfului elementar în fază lichidă, într-o topitură de uree lichidă.  | 29             |
| Un obiectiv suplimentar al invenției a fost acela de a face sulful elementar disponibil ca sursă de sulf pentru plante, la dimensiuni ale particulelor suficient de mici, și să asigure un aditiv care să facă posibilă obținerea dimensiunii particulelor într-un domeniu preferat pentru creșterea oxidării biologice.  | 31<br>33       |
| Un alt obiectiv a fost acela de a asigura un îngrășământ de uree cu sulf, fără a avea nevoie de un agent de antiaglomerare.   | 35             |
| Un obiectiv suplimentar a fost acela de a reduce pierderile prin volatilizarea amoniacului din îngrășământul de uree cu sulf.   | 37             |
| Un obiectiv suplimentar a fost acela că aditivul trebuie să fie biodegradabil, comportându-se ca un compus natural în mediul înconjurător.  | 39             |
| Un obiectiv suplimentar a fost acela de a obține dimensiuni diferite ale particulelor de sulf, în funcție de concentrația aditivului, făcând astfel ca îngrășământul să fie adaptabil pentru diferite condiții climatice.   | 41             |
| Acestea și alte obiective ale invenției sunt obținute prin intermediul metodei și a produsului, descrise în continuare. Invenția este în continuare definită și caracterizată prin revendicările brevetului.  | 43<br>45       |

# RO 121734 B1

1           Invenția, în forma revendicată, rezolvă problema modului în care trebuie să se  
amestece sulful și ureea în fază de topitură și să asigure îngrășăminte cu sulf, având dimen-  
3           siunea dorită a particulelor. Nu sunt necesari agenți de antiaglomerare. Reglarea distribuției  
dimensiunii particulelor se face cu un aditiv.

5           Metoda conform invenției cuprinde emulsifierea sulfului elementar în fază lichidă  
într-o topitură lichidă de uree și influențarea tensiunii de suprafață dintre cele două faze de  
7           sulf și uree în fază lichidă, la temperaturi situate peste punctele de topire, prin adăugarea,  
la topitura lichidă de sulf/uree, a unui aditiv stabil termic și având caracter amfoter, pentru  
9           a obține o fază omogenă.

11          Este de preferat să se emulsifice sulf elementar aflat în fază lichidă, într-o topitură  
de uree. Motivul pentru utilizarea sulfului elementar, din punct de vedere agronomic, este  
13          acela că sulful elementar poate implica un conținut de azot mai ridicat în îngrășământ în  
prezența concentrațiilor ridicate de sulf, de exemplu, mai mult de 42% în greutate N, la mai  
15          mult de 8% în greutate S. Pentru cele mai multe aplicații la plante, raportul în greutate N :S  
este cuprins între 6:1 și 4:1, preferabil în jur de 5:1. Pentru aplicații privind hrana animalelor,  
raportul în greutate N :S este cuprins între 10:1 și 15:1.

17          Prezența invenției diferă de fertilizarea prin acoperire cu sulf, întrucât cele două  
ingrediente principale nu sunt solid/lichid, ci sunt ambele în fază lichidă. O emulsie stabilă nu  
19          poate fi obținută atât timp cât cele două lichide diferă în mod semnificativ în ceea ce  
privește tensiunea superficială și densitatea și se separă imediat în două faze diferite, chiar  
21          dacă fazele lichide sunt răcite rapid sau chiar dacă sunt răcite cu azot lichid (-194°C).

23          Sulf: (140°C) densitate: 1,787 kg/m<sup>3</sup>, viscozitate: 0,008 Pas.

Uree: (140°C) densitate : 1,214 kg/m<sup>3</sup>, viscozitate: 0,002 Pas.

25          În literatură, este publicată, ca o tehnică obișnuită, utilizarea agitatoarelor sau a  
amestecătoarelor statice, pentru a amesteca doi compuși care se află în fază lichidă și care  
sunt capabili de a forma o emulsie. Principiul de bază este forța mecanică fundamentală  
27          transmisă. Acest lucru a fost testat atât la nivel de pilot, cât și la scară industrială, dar rezul-  
tatul a fost totuși, în cazul fazei amestecate uree/sulf lichid, că aplicarea amestecătoarelor  
29          statice de înaltă eficiență la scară industrială crește viteza de separare a celor două faze,  
ceea ce a fost în contradicție directă cu așteptările generale.

31          Drept test pilot, a fost utilizat un procedeu de obținere a ureei după sistemul  
tradițional cu două faze de vacuum, de la pompele principale de topitură la sistemul de  
33          distribuție a topiturii, în acest caz, un sorb rotativ. Răcirea/cristalizarea a fost realizată prin  
răcirea aerului ambiental neschimbat, în tirajul natural al turnurilor de formare a perlelor,  
35          având un diametru de 15/19 m și înălțime pornind de la 60 m. Alimentarea celei de a doua  
faze lichide a sulfului elementar (puritate 99,9%) a fost realizată prin adăugarea unui rezervor  
37          de alimentare, incluzând o pompă de alimentare cu viteză controlată.

39          Pentru a permite testul compușilor anorganici solizi care ar putea fi folosiți pentru a  
servi drept microelemente, în corelație cu perlele de uree de tip N - S, a fost utilizat un echi-  
pament de dozare a solidelor. Pentru a studia distribuția dimensiunii particulelor, s-au folosit  
41          dispozitivele de luat probe, care să urmărească fluxul de proces, de la punctul de ameste-  
care, până la apariția particulelor de perle solidificate. Măsurători extensive, efectuate de  
43          amestecătorul static, referitoare la distribuția dimensiunii particulelor picăturilor de sulf în  
topitura de uree, au scos în evidență de ce forța mecanică nu a fost capabilă să crească  
45          omogenitatea/stabilitatea amestecului în faza lichidă. Viteza de dispersie/performanță nu a  
fost factorul determinant pentru o fază omogenă cu diametru mic al picăturii de sulf, procesul  
47          fiind coordonat de către viteza de recombinare/probabilitate. Întrucât distribuția dimensiunii  
particulelor a crescut de la intrare până la ieșirea din amestecătorul static, perechilor de  
49          particule de sulf li se oferă o mai mare probabilitate de recombinare în amestecătorul static.

# RO 121734 B1

|   |    |
|---|----|
| Secțiunea de test pilot (așa cum a fost specificată mai sus) a fost optimizată în raport  | 1  |
| cu timpul de ședere mai scurt, mai mic de 180 s, de la punctul de injecție până la perlele                                      |    |
| solide de pe cureaua de transport. A fost de asemenea testat dacă substanțele anorganice  | 3  |
| au influențat tensiunea superficială a fazei de sulf lichid dispersat, influențând astfel proba-                                |    |
| bilitatea recombinației, și prin aceasta, dimensiunea particulelor de sulf emulsificat. Au fost stu-                            | 5  |
| diați compuși ai zincului, magneziului, calciului și borului. ZnO dizolvat a schimbat culoarea                                  |    |
| amestecului topit și a influențat tensiunea superficială într-un mod pozitiv, mărimea parti-                                    | 7  |
| culelor atinse fiind mai mică de 200 μm. ZnO, aplicat într-un domeniu de 1...2%, a fost ca-                                     |    |
| pabil să asigure stabilitate, pentru un timp de ședere scurt. ZnS și MgO au fost studiați drept                                 | 9  |
| compuși adiționali ai microelementelor, care au putut fi dozați într-un sistem lichid omogen,                                   |    |
| fără efect negativ asupra dimensiunii particulelor. CaO, CaSO <sub>4</sub> , MgSO <sub>4</sub> * 4H <sub>2</sub> O au putut fi  | 11 |
| dozate, provocând diverse segregări ale fazelor, Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> și Borax, rămânând suspendate    |    |
| în topitură și nu au fost dispersate omogen. Domeniul de concentrație a compușilor  | 13 |
| anorganici a fost 1,0...2,5%, preferabil 1,5...2,1% în greutate. De asemenea, compuși ai  |    |
| cuprului, manganului, seleniului și molibdenului pot fi suspendați în emulsia de uree și sulf                                   | 15 |
| elementar, fără descompunere și efect advers.   |    |
| Un obiectiv a fost acela de a asigura un compus biodegradabil care ar putea influența   | 17 |
| tensiunea superficială a fazei de sulf lichid, pentru a realiza un efect de respingere suficient                                |    |
| de ridicat, care să stabilizeze particulele mici pe durata timpului de rezidență a echipamen-                                   | 19 |
| tului de testare, la concentrații scăzute ale aditivului (mai puțin de 0,1% în greutate aditiv).                                |    |
| Domeniul dimensiunii particulelor care trebuie să fie atins trebuie să fie cuprins între 20 și                                  | 21 |
| 30 μm, pentru a crește oxidarea biologică chiar și în condiții de ambient mai rece. Compusul                                    |    |
| trebuie să reziste unui nivel de temperatură de 140°C, care este necesar pentru a menține                                       | 23 |
| cele două faze în stare lichidă. Selectarea substanțelor a fost executată la scară de labo-                                     |    |
| rator, prin utilizarea unui agitator intensiv și studierea distribuției dimensiunii particulelor                                | 25 |
| pentru sulf ca o funcție de timp. Au fost executate teste acoperind un domeniu de concen-                                       |    |
| trație preferat ( 0...150 ppm) din compusul final.  | 27 |
| Grupul de acizi grași C <sub>6</sub> - C <sub>30</sub> cu catenă liniară a putut servi ca aditiv. S - a găsit că                |    |
| cel mai preferat aditiv a fost acidul miristic, C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> , având o greutate moleculară de | 29 |
| 228,36 g, punct de topire 58,8°C și punct de fierbere 199°C. Acidul miristic este un derivat                                    |    |
| natural, găsindu-se ca ester al glicerinei în untul de nucșoară (0...80%), untul de cocos                                       | 31 |
| (20%) și ulei de spermăceti (15 %). Stearoil-lactatul de calciu și stearoil-lactatul de sodiu au                                |    |
| fost testate în domeniul de concentrații 100...1000 ppm, dar acești compuși s-au descompus                                      | 33 |
| și a existat de asemenea și efectul negativ de spumare cu numiții compuși. Dodecilamina   |    |
| și oleilamina au fost de asemenea testate, și o concentrație de 1000 ppm a dat dimensiuni                                       | 35 |
| de particule în domeniul de 100 μm. De asemenea, esterii ca izopropil miristat și trigliceride,                                 |    |
| metil esterii ai gliceridei pot fi aditivi adecvați.  | 37 |
| Distribuția dimensiunii particulelor sulfului elementar a putut fi modificată prin  |    |
| concentrația aditivilor și au fost efectuate teste pentru a arăta acest efect. Rezultatele sunt                                 | 39 |
| arătate în tabelul 1.   |    |

# RO 121734 B1

Tabelul 1

| Concentrația acidului miristic, ppm | Dimensiunea particulelor fazei de S elementar încorporat, $\mu\text{m}$ |
|-------------------------------------|---|
| 8                                   | 150   |
| 10                                  | 200   |
| 16                                  | 150   |
| 19                                  | 150   |
| 23                                  | 120   |
| 24                                  | 120   |
| 45                                  | 60  |
| 60                                  | 80  |
| 90                                  | 10  |
| 95                                  | 10  |
| 100                                 | 10  |
| 104                                 | 10  |
| 108                                 | 15  |
| 112                                 | 10  |
| 118                                 | 10  |
| 145                                 | 10  |
| 148                                 | 10  |
| 281                                 | 10  |

Impactul procesului:

- o dimensiune de particulă mai mică de  $50 \mu\text{m}$  a particulelor de sulf elementar a fost realizată la concentrații ale aditivului mai mare de 75 ppm.

Cu cât este mai mică dimensiunea particulelor, cu atât este mai mare viteza de oxidare a bacteriei oxidative *Thiobacillus Thiooxidans* în sol, pentru a converti sulful din forma sa elementară, la sulfat disponibil pentru plante (la temperatură constantă, umiditate, și concentrații ale speciilor):

| S              | $(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$ | $(\text{S}_4\text{O}_6)^{2-}$ | $(\text{SO}_4)^{2-}$ |
|----------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------|
| Sulf elementar | Tiosulfat                     | Tetracionat                   | Sulfat               |

Sulful poate fi astfel făcut disponibil pentru plante ca o funcție de timp (cu eliberare lentă). Concentrația depozitului de sulf nu poate fi pierdută în timpul unei ploi torențiale (prin efectul de spălare), datorită insolubilității sulfului în stadiul său elementar.

Au fost întreprinse teste agronomice, pentru a determina absorbția de sulf la plante, aplicând tehnica testului de recipient standard în seră. Rezultatul a fost acela că viteza de

## RO 121734 B1

oxidare biologică prin intermediul bacteriei *Thiobacillus* a fost legată de dimensiunea particulelor. Dimensiuni mai mari ale particulelor au realizat viteze de oxidare mai mici. Așa cum era de așteptat, viteza în sine a fost influențată pozitiv la temperaturi mai ridicate de 25°C.

Au fost de asemenea efectuate teste agronomice și teste de recoltă în suprafețele de câmp de testare. Testele în câmp deschis au confirmat relația puternică, care era de așteptat, între mărirea particulelor și viteza de oxidare. Produsul a fost testat în câmpuri din Germania și Africa de Sud. Nivelul de produs aplicat a fost uree+sulf elementar: 42,7% în greutate N, 8% în greutate S, raportul N : S în greutate 5,3 : 1. Concentrația de aditiv a fost de aproximativ 50 ppm. Valoarea medie a dimensiunii particulelor de sulf a fost de 70 μm. Niveluri mai scăzute pot fi realizate prin creșterea concentrației de aditiv. De asemenea, concentrații mai ridicate de sulf pot fi obținute reducând cantitatea disponibilă de conținut de azot.

Pierderile prin volatilizarea amoniacului din aplicațiile de uree privesc în special climate mai calde, datorită conținutului de nutrient pierdut în aer. Deoarece, era de așteptat, datorită oxidării biologice *in situ* în sol, ca prin conversia sulfului elementar la sulfat (referirea este făcută la tipul de reacție chimică mai sus menționată), în micromediul înconjurător al depozitului de sulf, având particule de ordinul micronilor, să se reducă local nivelul pH-ului, au fost măsurate pierderile de amoniac care apar, în comparație cu apariția perlelor de uree, fără prezența sulfului elementar.

Procedee pentru obținerea unui îngrășământ pe bază de uree și sulf, cu sulf elementar provenind din sulf în fază lichidă și din topitură lichidă de uree, în conformitate cu prezenta invenție, cuprinde influențarea tensiunii de suprafață între cele două faze în fază lichidă, cea de sulf și cea de uree, la temperaturi situate peste punctul de topire, prin adăugarea, la topitura de sulf lichid/uree, a unui aditiv care este stabil termic și are caracter amfoter, pentru a obține o fază mixtă omogenă, care ulterior este distribuită și solidificată.

Aditivul poate fi prezent în concentrații de 5...300 ppm, preferabil în concentrații de 45...100 ppm. Aditivul poate cuprinde lanțuri liniare de acizi grași C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub> și esteri ai acestora, preferabil aditivul cuprinde acid miristic. La topitura de sulf lichid/uree, pot fi adăugați compuși anorganici de zinc și/sau magneziu și/sau calciu și/sau bor, de asemenea compuși anorganici ai cuprului și/sau manganului și/sau seleniului și/sau molibdenului. Acești compuși anorganici pot fi adăugați în cantități de 1,0...2,5% în greutate, preferabil 1,5...2,1% în greutate. Timpul de ședere (timpul scurs de la punctul de injecție până la apariția perlelor de solid) este mai mic de 180 s. Temperatura este mai mare de 140°C.

Îngrășământul sulf-uree în conformitate cu prezenta invenție cuprinde uree și sulf elementar și un aditiv care este stabil termic și are caracter amfoter. Aditivul poate fi prezent în concentrații de 5...300 ppm, preferabil 45...100 ppm. Aditivul poate cuprinde lanțuri liniare de acizi grași C<sub>6</sub> - C<sub>30</sub> și esteri ai acestora, preferabil aditivul cuprinzând acid miristic. Îngrășământul poate cuprinde compuși anorganici de zinc și/sau magneziu și/sau calciu și/sau bor. Îngrășământul poate cuprinde de asemenea compuși anorganici ai cuprului și/sau manganului și/sau seleniului și/sau molibdenului. Compușii anorganici pot fi prezenți în cantități de 1,0...2,5% în greutate, preferabil 1,5...2,1% în greutate. Distribuția dimensiunii particulelor pentru sulf este aproximativ 10...200 μm, preferabil 50...90 μm. Este de preferat ca distribuția dimensiunii particulelor de S să fie astfel încât 90% din particule să fie de aproximativ 10 μm, la concentrații ale aditivului mai mari de 150 ppm.

# RO 121734 B1

1 În continuare, invenția este explicată și anvizajată în figurile și exemplele care urmează.

3 - fig. 1 arată efectele ureei și sulfului elementar (Uree + eS) asupra randamentului în recoltă și conținutul de sulf în sămânța de rapiță pentru ulei, comparate cu uree și uree/sulf (ureeS), în două câmpuri de testare în Germania;

5 - fig. 2 arată efectele ureei și sulfului elementar (Uree + eS,) asupra randamentului în recoltă și conținutul de sulf în grâul de iarnă, comparate cu uree și uree/sulf (ureeS), în două câmpuri de testare în Germania;

7 - fig. 3 arată efectele ureei și sulfului elementar (uree+eS) asupra randamentului în recoltă în sămânța de rapiță, comparate cu CAN (nitrat de calciu-amoniu), CAN+ASN (sulfat de amoniu/nitrat de amoniu) și uree, într-un câmp de testare în Africa de Sud;

9 - fig. 4 arată efectele ureei și sulfului elementar (uree+eS), asupra randamentului în recolta de porumb, comparate cu un îngrășământ superfosfatic (NPS) grad de testare 24-10-10 și uree, într-un câmp de testare în Africa de Sud;

11 - fig. 5 arată pierderile de amoniac pentru uree și sulf elementar (uree+ eS), într-un câmp de testare în Germania (Hhof) și un câmp de testare în Africa de Sud comparate cu perlele de uree;

13 - fig. 6 arată formarea de praf, rezistența la abraziune, rezistența la sfărâmare și indexul de brichetare pentru uree, uree + sulf și uree + S elementar + aditiv (uree +S + Add);

15 - fig. 7 arată îmbunătățirea asupra formării de praf, indexul de aglomerare, rezistența la abraziune și rezistența la sfărâmare pentru uree + S elementar + aditiv (uree +S + Add), comparată cu uree și uree + S.

17 **Exemplul 1.** Experimentele au fost efectuate pe sămânță de rapiță pentru ulei, în două câmpuri de testare din nordul Germaniei, cu adăugare de uree, uree + sulfat de amoniu (uree+S) și uree + sulf elementar ( uree+ eS). Îngrășământul uree + sulf elementar, utilizat în test, a cuprins 42,7% N și 8% S, concentrația de aditiv a fost de 50 ppm și dimensiunea particulelor de sulf a fost de aproximativ 70 μm. S-au folosit 36 kg/ha sulf. Testele au durat timp de la 3 zile până la o săptămână. Recolta și conținutul de sulf în sămânța de rapiță pentru ulei au fost măsurate și rezultatele sunt arătate în fig. 1. Fig. 1 arată faptul că pentru sămânța de rapiță pentru ulei, uree + sulf elementar (uree+ eS) și uree conținând sulfat sub formă de sulfat de amoniu (ureeS), au dat aproximativ aceeași creștere de recoltă, în domeniul cuprins între 6 și 20%. Domeniul de temperatură a fost cuprins între 7 și 15°C. GS 51 este codul de suprafață a câmpului de testare.

23 **Exemplul 2.** Experimentele au fost efectuate pe grâu de iarnă, pe un câmp test în nordul Germaniei, cu adăugare de uree, uree + sulfat de amoniu (ureeS) și uree + sulf elementar (uree+ eS). Îngrășământul de uree + sulf elementar utilizat în test a cuprins 42,7% N și 8% S, concentrația de aditiv a fost de 50 ppm și dimensiunea particulelor de sulf a fost de aproximativ 70 μm. Au fost adăugate 26 kg/ha S. Testele au fost lăsate timp de 3 zile până la o săptămână. Au fost măsurate recolta și conținutul de sulf în grâul de iarnă și rezultatele sunt arătate în fig. 2. Fig. 2 arată că pentru grâul de iarnă, urea + sulful elementar (uree + eS) și urea + sulfat de amoniu (uree S) au dat aproximativ același efect de recoltă, de 7...8%. Intervalul de temperatură a fost cuprins între 7 și 15°C. GS 31 este codul de suprafață al câmpului de testare.

35 **Exemplul 3.** Experimentele au fost efectuate pe sămânță de rapiță pentru ulei, pe un câmp de testare din Africa de Sud. Pentru sămânța de rapiță pentru ulei, s-au aplicat 10 kg/ha S și urea + sulf elementar (uree+ eS) a fost comparată cu CAN, CAN+ ASN și uree. Rezultatele sunt arătate în fig. 3. Fig. 3 arată randamentul ca recoltă pentru sămânța de rapiță pentru ulei în t/ha pentru CAN, uree, uree + sulf elementar (uree + eS) și CAN + ASN.

## RO 121734 B1

**Exemplul 4.** Experimentele au fost efectuate pe porumb, pe un câmp de testare din Africa de Sud. Aplicarea de sulf a fost în general în dependență de aplicarea de N/ha. Îngrășământul uree + sulf elementar( uree + eS) a fost comparat cu un îngrășământ cu superfosfat NPS, cu grad de testare 24-10-10 și uree. Au fost adăugate 58, 83 și 108 kg N/ha. Pentru uree + sulf elementar, cantitățile corespunzătoare de sulf adăugate au fost 10,14 și 18 kgS/ha, și pentru îngrășământul NPS s-au adăugat 25, 35 și 45 kg S/ha. Rezultatele sunt arătate în fig. 4. Fig. 4 arată randamentul de recoltă pentru porumb în kg/ha, pentru uree + sulf elementar ( uree+eS), îngrășământ NPS și uree.

La temperaturi ambientale mai ridicate în Africa de Sud, recolta a crescut cu 14% pentru porumb și sămânța de rapiță pentru ulei a răspuns cu o creștere de recoltă de 71%.

**Exemplul 5.** Experimentele pe volatilizarea amoniacului au fost efectuate pe un câmp test în Germania de nord ( Hhof) și pe un câmp test în Africa de Sud (RSA). Pierderile de amoniac de la îngrășământul uree + sulf elementar (uree+eS) au fost măsurate în cele două locații și au fost comparate cu pierderile de la perlele de uree, rezultatele fiind arătate în fig. 5. Pierderea prin volatilizare a amoniacului din uree + sulf elementar(uree + eS) este redusă cu aproximativ 15%, comparativ cu nivelul standard al perlelor de uree.

**Exemplul 6.** Formarea de praf, rezistența la abraziune, rezistența la sfărâmare și indicele de aglomerare au fost măsurate/calculate pentru uree, uree + S și uree + S + aditiv.

Formarea de praf, care este suma prafului liber și a prafului produs prin abraziune, este definită ca pierderea în masă a unui îngrășământ într-un strat deversor, în condiții specificate de timp și debit de aer. Formarea de praf a fost determinată prin cântărirea îngrășământului înainte și după expunerea sa la un debit de aer într-un strat deversor, pentru un interval de timp specificat.

Rezistența la abraziune este dată ca procent de granule sfărâmate după tratament, în testul de rezistență la abraziune. Testul de rezistență la abraziune a fost stabilit prin determinarea cantității de particule sfărâmate (fracție <1 mm pentru perlele de uree, fracție <1,6 mm pentru granulele de uree, fracție <1,5 mm pentru ureea folosită la alimentația bovinelor), produse prin introducerea într-un ciclon a unei probe de granule, făcând uz de un debit de aer controlat.

Rezistența la sfărâmare (duritatea) granulelor este dată de forța necesară de a sfărâma granula ca atare. Forța de sfărâmare a fost determinată printr-un test în care granulele individuale au fost supuse unei forțe măsurate, aplicate prin intermediul unei bare de metal. Forța (unitate: kg forță (kgf)) la care granulele se sfărâmă a fost luată ca măsură a durității.

Tendința de aglomerare a unui îngrășământ este forța (kgf) necesară pentru a rupe o turtă de îngrășământ comprimat. Compresia probei este efectuată la o temperatură și forță bine definite și la o perioadă de timp bine definită. Tendința de aglomerare a fost determinată printr-un test în care o parte a granulelor de îngrășământ a fost adusă într-o matriță și a fost aplicată o presiune îngrășământului, prin intermediul acțiunii aerului comprimat sau al unui piston. După ce proba a fost supusă unei presiuni de 2 bari, timp de 24 h, presiunea a fost întreruptă. Au fost îndepărtate plăcile situate deasupra și sub matriță. Pistonul pneumatic a fost resetat către partea de sus a turtei și presiunea a fost crescută progresiv, până când turtă s-a sfărâmat.

Fig. 6 arată îmbunătățirea privind formarea de praf (mg/kg), rezistența la abraziune (%), rezistența la sfărâmare (g) și indicele de aglomerare (kg) pentru uree, uree+S și uree + S + aditiv.

Fig. 7 arată îmbunătățirea privind formarea de praf, indicele de aglomerare, rezistența la abraziune și rezistența la sfărâmare pentru uree +S + aditiv, comparată cu uree și uree + S.

# RO 121734 B1

1 Formarea prafului abraziv măsurat a fost de 10% în comparație cu o perlă standard  
normală.

3 Sulful omogen integrat reduce puternic comportarea higroscopică a matricei de uree,  
reducând astfel tendința de aglomerare a ureei. Produsul face posibilă aplicarea liberă. În  
5 matricea perlelor, pot fi realizate diferite niveluri de concentrație a sulfului, acoperind rapor-  
turile optime N : S, pentru plante sau pentru animale rumeștoare (N:S =5:1 sau respectiv  
7 10:1).

9 Impactul oxidării biologice reduce pierderile de volatilizare ale amoniacului. Datorită  
dimensiunilor mici ale particulelor, este atins un grad ridicat de integrare în structura crista-  
lină a rețelei de uree, crescând rezistența mecanică a perlei împotriva impactului extern.

11 Sunt posibile aplicații precum un compus N/S liber de formaldehidă, pentru nutriției  
pentru plante sau nivelul de alimentare. Datorită eliberării lente și a insolubilității sulfului în  
13 stadiu elementar, cantitatea de sulf aplicată este protejată împotriva pierderilor prin spălare  
în cazul ploilor torențiale.

15 Prin prezenta invenție, sulful elementar poate fi făcut disponibil pentru plante ca sursă  
de sulf, la dimensiuni ale particulelor suficient de mici. Prin influențarea tensiunii superficiale  
17 dintre cele două faze (uree/sulf) în stare lichidă, la temperaturi ce depășesc temperaturile  
de fierbere, pot fi realizate diferite mărimi ale particulelor chiar și într-un intervalul îngust de  
19  $\mu\text{m}$ . A fost evaluat și aplicat un compus stabil termic, având caracter amfoter, care să permită  
formarea particulelor în domeniul 10...50  $\mu\text{m}$ , la concentrații scăzute ale aditivului. Structura  
21 moleculară a agentului activ de suprafață aplicat este biodegradabilă, pentru a evita acumu-  
larea sa în sol, în cazul aplicării continue în câmp a nutrienților pentru plante. Aditivul poate  
23 fi aplicat în concentrații care să facă posibilă definirea unui domeniu a particulelor de sulf,  
care, de asemenea, controlează viteza de oxidare, și astfel alimentarea sulfului ca sulfat  
25 oxidat microbiologic, la rădăcinile plantelor. Este posibilă obținerea unui produs care curge  
liber, fără acoperiri la suprafață sau condiționare cu formaldehidă.

## 27 Revendicări

29  
31 1. Procedeu pentru obținerea unui îngrășământ pe bază de uree și sulf, din sulf  
elementar în fază lichidă și topitură de uree, **caracterizat prin aceea că** acesta constă în  
adăugarea unui aditiv având acizi grași  $C_6 - C_{30}$  cu catenă liniară și esteri ai acestora, la  
33 topitura de sulf lichid/uree, aflată la temperaturi situate peste punctele de topire, emulsio-  
narea amestecului până la obținerea unei faze omogene, urmată de distribuirea și  
35 solidificarea acestuia.

37 2. Procedeu în conformitate cu revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** aditivul  
este prezent în concentrații cuprinse în domeniul 5...300 ppm.

39 3. Procedeu în conformitate cu revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** aditivul  
este prezent în concentrații cuprinse în domeniul 45...100 ppm.

41 4. Procedeu în conformitate cu revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** aditivul  
cuprinde acid miristic.

43 5. Procedeu în conformitate cu revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, la  
topitura de sulf lichid /uree, se adaugă compuși anorganici ai zincului și/sau ai magneziului  
și/sau ai calciului și/sau ai borului.

45 6. Procedeu în conformitate cu revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, la topi-  
tura de sulf lichid/uree, se adaugă compuși anorganici ai cuprului și/sau ai manganului și/sau  
47 ai seleniului și/sau ai molibdenului.

## RO 121734 B1

7. Procedeu în conformitate cu revendicările 5 și 6, **caracterizat prin aceea că** numiții compuși anorganici sunt adăugați în cantități de 1,0...2,5% în greutate, preferabil 1,5...2,1% în greutate. 1  
3
8. Procedeu în conformitate cu revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** timpul de reținere între punctul de injecție și apariția perlelor de solid este mai mic de 180 s. 5
9. Procedeu în conformitate cu revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** temperatura este mai mare de 140°C. 7
10. Îngrășământ pe bază de uree și sulf, **caracterizat prin aceea că** acesta conține o fază mixtă omogenă de uree și sulf elementar și un aditiv care conține acizi grași liniari C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> și esteri ai acestora. 9
11. Îngrășământ pe bază de uree și sulf, conform revendicării 10, **caracterizat prin aceea că** acesta conține 5...300 ppm aditiv care conține acizi grași liniari C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> și esteri ai acestora, iar dimensiunea particulelor de sulf elementar, integrate în matricea cristalină de uree, este cuprinsă între 10 și 200 μm. 11  
13
12. Îngrășământ în conformitate cu revendicarea 10, **caracterizat prin aceea că** aditivul este prezent în concentrații cuprinse în domeniul 45...100 ppm. 15
13. Îngrășământ în conformitate cu revendicarea 10, **caracterizat prin aceea că** aditivul cuprinde acid miristic. 17
14. Îngrășământ în conformitate cu revendicarea 10, **caracterizat prin aceea că**, mai cuprinde și compuși anorganici ai zincului și/sau magneziului și/sau calciului și/sau borului. 19
15. Îngrășământ în conformitate cu revendicarea 10, **caracterizat prin aceea că**, mai cuprinde și compuși anorganici ai cuprului și/sau manganului și/sau ai seleniului și/sau ai molibdenului. 21  
23
16. Îngrășământ în conformitate cu revendicările 13 și 14, **caracterizat prin aceea că** numiții compuși anorganici sunt adăugați în cantități de 1,0...2,5% în greutate, preferabil 1,5...2,1% în greutate. 25
17. Îngrășământ în conformitate cu revendicarea 10, **caracterizat prin aceea că** dimensiunea particulelor de sulf elementar, integrate în matricea cristalină de uree, este cuprinsă între 50 și 90 μm. 27  
29
18. Îngrășământ în conformitate cu revendicarea 10, **caracterizat prin aceea că**, la concentrații ale aditivului mai mari de 150 ppm, 90% dintre particulele de sulf elementar, integrate în matricea cristalină de uree, au dimensiuni ale particulelor de 10 μm. 31

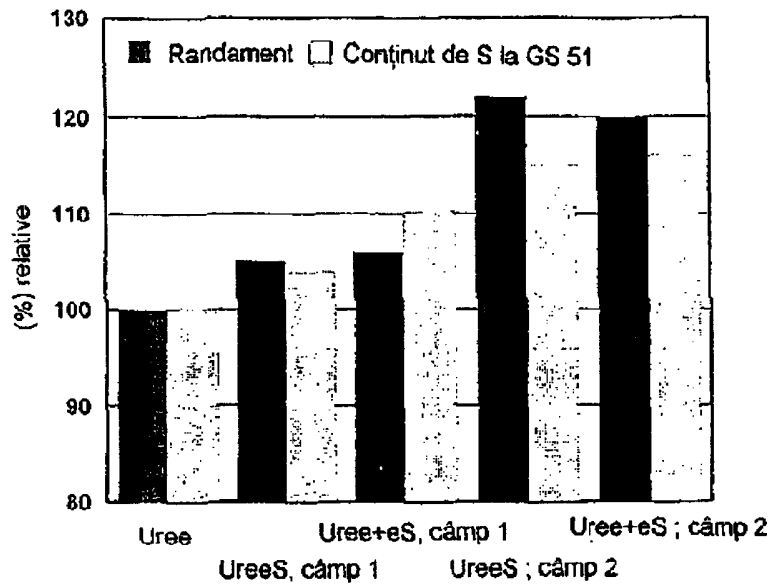


Fig. 1

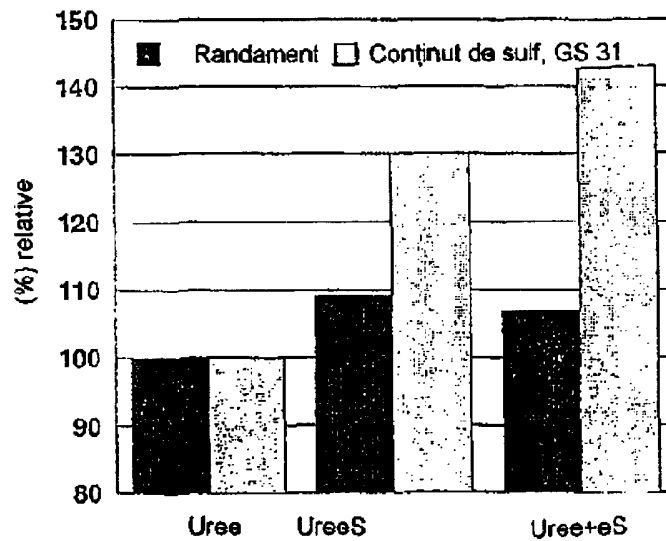


Fig. 2

**Efectul diferitelor produse asupra randamentului rapiței pentru uleiului de sământă de rapiță**

(10 kg S per ha adăugat în tratamentele de sulf adăugat)

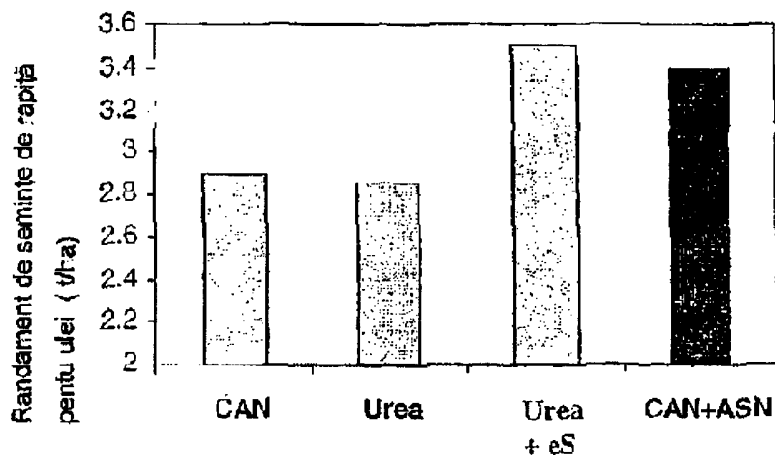


Fig. 3

**Efectul diferitelor produse asupra randamentului de porumb**

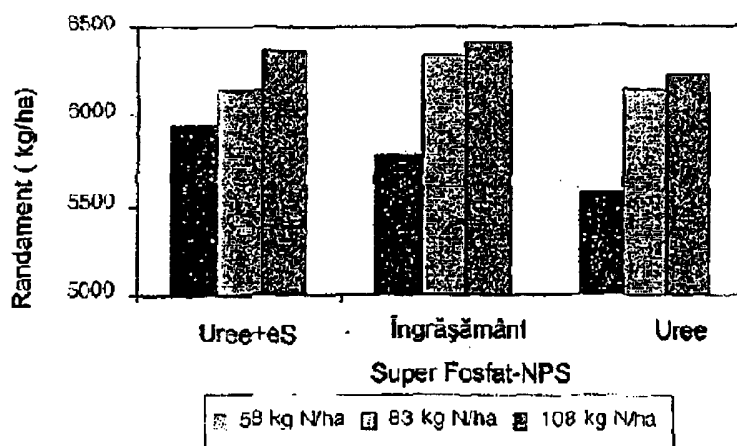


Fig. 4

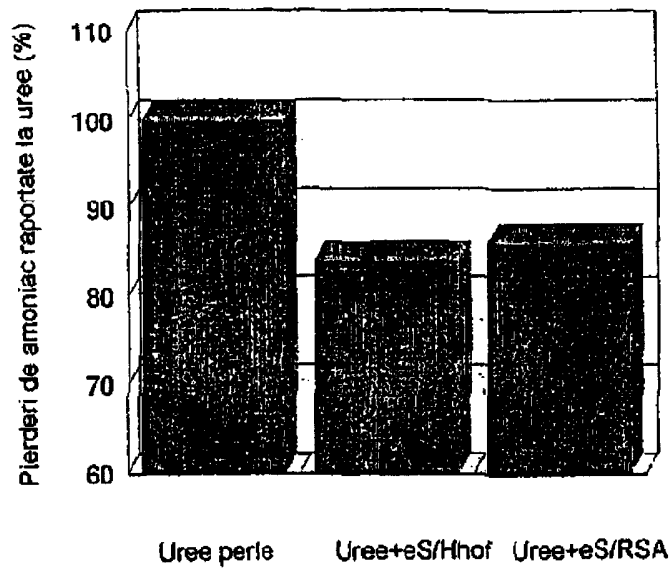


Fig. 5

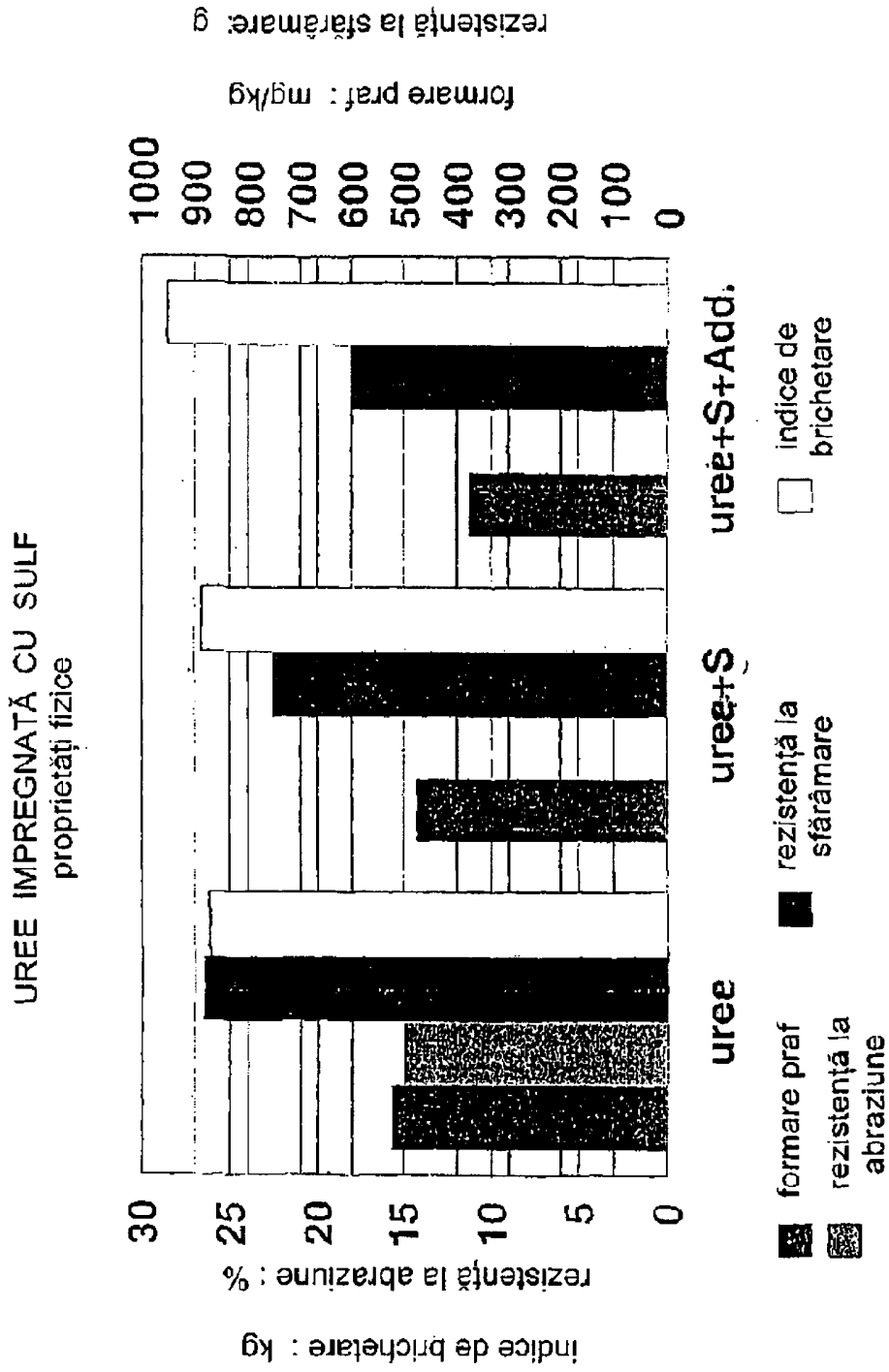


Fig. 6

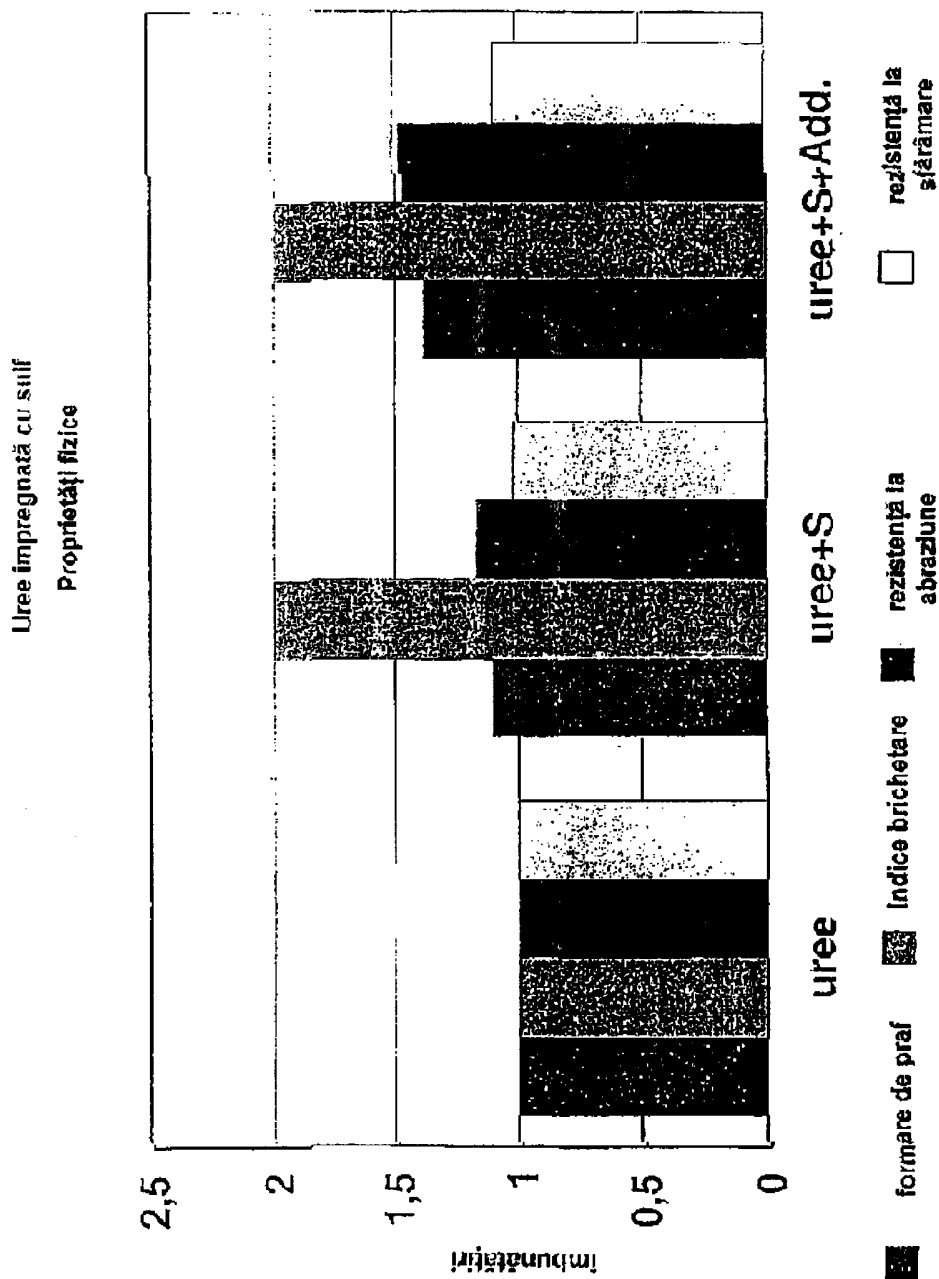


Fig. 7

