

ROMANIA

(19) OFICIUL DE STAT  
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI  
București



(11) Nr. brevet: 111183 B1  
(51) Int.Cl.<sup>6</sup> C 05 B 3/00;  
C 05 D 3/02; C 05 C 5/04

(12)

## BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată  
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: 148402

(22) Data de depozit: 16.09.91

(30) Prioritate:

(41) Data publicării cererii:

BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:  
30.07.96

BOPI nr. 7/96

(45) Data eliberării și publicării brevetului:  
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:  
Nr.

(62) Divizată din cererea:  
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:  
Nr.

(87) Publicare internațională:  
Nr.

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
RO 100152, 108235 B1, 102 372; FR  
2388778 ;  
US 3979199

(71) Solicitant: Centrul de Cercetări pentru Îngrășăminte Chimice Craiova, Ișalnița, județul Dolj, RO

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: Becherescu Cornel, Vasilescu Gabriela, Ilio Gabriela, Golopența Stela, Bucur Ilio,  
Zaharia Ana, Filipescu Laurențiu, Popescu Dan, Voinea Oprea, , RO

Mandatar: -

### (54) Procedeu de utilizare a fosfogipsului, sub formă de îngrășământ chimic

(57) **Rezumat:** Invenția se referă la un procedeu de utilizare a fosfogipsului, sub formă de îngrășământ chimic, de tip N.Ca.S. sau N.K.Ca.S., constând în amestecarea fizică a fosfogipsului cu uree și clorura de potasiu solidă, iar pentru unele sortimente de îngrășăminte cu solubilitate redusă și cu soluție apoasă de formaldehidă, amestecurile rezultate care reprezintă soluții solide ale

ureei cu sărurile duble ale ureei cu sulfatul de calciu fiind răcite și granulate, prin procedee cunoscute. Îngrășămintele astfel obținute pot fi utilizate în fertilizarea de bază, a culturilor agricole.

Revendicări: 3

RO 111183 B1



Invenția se referă la un procedeu de utilizare a fosfogipsului, sub formă de îngrășământ chimic cu conținut de azot, calciu, sulf și eventual potasiu, destinat fertilizării îngrășămintelor complexe fosfatice prin atac sulfuric, pentru fiecare tonă de fosforită prelucrată. Se formează 1,4 ... 1,6 tone de fosfogips.

Întrucât acest produs nu poate înlocui gipsul natural, datorită conținutului ridicat de impurități, numai 20 ... 25 % din întreaga cantitate rezultată și-a găsit aplicații practice și anume : 13% în construcții, 5 % ca întârziator de priză pentru ciment, 2 % fabricarea  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  și 1 % în agricultură.

Este cunoscut faptul că în agricultură fosfogipsul se poate utiliza neprelucrat, ca amendament pentru solurile bazice, sau în amestec cu bălegarul și gunoiul de grajd, pentru micșorarea pierderilor de azot prin volatilizare și levigare în urma captării amoniacului rezultat prin procedeele de fermentare. Fosfogipsul poate fi utilizat, de asemenea, sub formă de îngrășământ azotat de amoniu - sulfat de calciu, asemănător îngrășământului azotat de amoniu - carbonat de calciu cunoscut și sub numele de nitrocalcar.

Dezavantajele acestor procedee constau în conținutul redus de macroelemente - azotat, fosfor și potasiu, în prețul relativ ridicat de producție și în proprietățile fizico-chimice necorespunzătoare ale produselor. Astfel, fosfogipsul și amestecurile fosfogips - bălegar nu conțin de loc sau conțin urme de azot, iar îngrășământul azotat de amoniu - sulfat de calciu conține 28 % N, 6 % Ca și 5 % S. În schimb prețul de producție al acestui îngrășământ crește în raport cu îngrășământul azotat de amoniu - carbonat de calciu cu echivalentul energetic necesar reducerii conținutului de apă al fosfogipsului de la 30 % la maxim 3 %, înaintea fazei de amestecare și omogenizare cu azotatul de amoniu. De asemenea, adaosul de  $\text{CaSO}_4$  reduce mai puțin pericolul de explozie al azotatului de amoniu decât adaosul de  $\text{CaCO}_3$  sau dolomită, iar efectul de acidifiere a solului este mai

mare la azotat de amoniu - sulfat de calciu decât la azotat de amoniu - carbonat de calciu.

În legătură cu utilizarea fosfogipsului în agricultură trebuie menționate suplimentar următoarele aspecte :

- transportul și depozitarea fosfogipsului, cât și întreținerea halelor, reprezintă cheltuieli relativ mari pentru întreprinderile producătoare de îngrășăminte complexe fosfatice ;

- folosirea fosfogipsului numai cu amendament pentru solurile bazice este nerentabilă, cheltuielile de transport și depozitare nefiind acoperite de sporurile de producție ;

- gradul de asimilare de către plante a elementelor nutritive secundare - Ca și S, este cu atât mai mare cu cât ele sunt administrate concomitent cu macroelemente nutritive N, P și K.

Scopul prezentei invenții este utilizarea fosfogipsului, sub formă de îngrășământ complex care să conțină azot, calciu și sulf, eventual potasiu pentru fertilizarea de bază a culturilor agricole.

Problema pe care o rezolvă invenția este utilizarea fosfogipsului într-un mod rentabil, sub formă de îngrășământ care să poată fi fabricat cu costuri mici de producție, prin eliminarea fazei de uscare a fosfogipsului și folosirea în scop productiv a utilajelor existente în instalațiile de îngrășăminte complexe, fără modificări ale proceselor tehnologice, să aibă o rezistență mecanică mare, să nu fie explozive și să nu acidifice solul.

Prezenta invenție elimină dezavantajele procedeelelor cunoscute, prin aceea că pentru obținerea unor îngrășăminte cu conținut ridicat de substanțe active și cu bune proprietăți fizico-mecanice, fosfogipsul umed, cu 30 % umiditate liberă, se amestecă cu uree sub formă de topitură, având temperatura de 140 ... 150°C și o umiditate de 0,2 ... 2 %, iar amestecul fiind omogen rezultat, la care se poate adăuga și cantități variabile de clorură de potasiu, se granulează direct prin procedeele cunoscute sau se tratează în continuare

cu soluție de formaldehidă de minimum 37 % la temperatura de 80 ... 100°C, masa obținută a produselor de reacție fiind în final mărunțită sau granulată.

Ureea formează cu sulfatul de calciu săruri duble cu formulele  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$  și  $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .

Dacă raportul molar  $\text{CaSO}_4$ /uree este cuprins între 1/4 și 1/1 sau mai mic decât 1/4, se formează soluții solide în a căror compoziție intră și cele două săruri duble. Toate aceste amestecuri, cât și amestecurile sulfat de calciu-uree-clorură de potasiu au punctele higroscopice, în orice interval de temperaturi, mai mari decât ale ureei, deci au tendința mai mică de a se umezi decât ureea, având implicit proprietăți de depozitare mai bune, chiar dacă umiditatea lor este mare.

Rezistența mecanică a granulelor este de 2 ... 10 ori mai mare decât a celor corespunzătoare de uree.

După cum se știe, principalul component al fosfogipsului este  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Amestecul fosfogips-uree și fosfogips-uree-clorură de potasiu au față de amestecurile fosfogips-azotat de amoniu o capacitate de acidifiere a solului neglijabilă datorită caracterului bazic al ureei și sunt, de asemenea, complet neexplozive.

Datorită proprietăților fizico-mecanice și agrochimice menționate, cât și conținutului ridicat de azot care poate fi egal cu cel din azotatul de amoniu, dar și conținutului de calciu și sulf ca elemente secundare și eventual potasiu ca macroelement, amestecurile fosfogips-uree și fosfogips-uree-clorură de potasiu pot fi utilizate ca îngrășăminte cu calități superioare îngrășămintelor clasice cu azot-azotat de amoniu, uree, sulfat de amoniu, nitrocalcar.

Pentru transformarea unei tone de dihidrat  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  cu umiditatea de 20 % în semihidrat  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  este necesar un consum termic de 1,44 GJ.

Procedeul de valorificare a fosfogipsului sub formă de îngrășământ, conform invenției, elimină faza de uscare a fosfogipsului consumatoare de energie, reducând în mod corespunzător costurile

de producție ale îngrășămintelor.

Procedeul, conform invenției, poate fi aplicat industrial folosind utilajele existente de granulare și amestecare aferente fabricilor de uree și îngrășăminte NP prin atac sulfuric, fără modificarea proceselor tehnologice de bază.

Prin tratarea amestecurilor de fosfogips-uree sau fosfogips-uree-clorură de potasiu cu soluție de formaldehidă în mediu acid la 80 ... 100°C, o parte din uree se transformă în produse de condensare ureo-formaldehidici care au rol de liant între componentele amestecurilor inițiale și conferă îngrășămintelor rezultate calități superioare legate de solubilizarea lentă, levigarea redusă, eliberarea progresivă a elementelor nutritive și implicit creșterea gradului de valorificare a acestora de către plantele de cultură.

Invenția prezintă următoarele avantaje : folosește ca materie primă fosfogipsul umed, în starea în care se găsește în haldă, conduce la obținerea unor îngrășăminte cu conținut ridicat de N,  $\text{K}_2\text{O}$ , Ca și S care se pot utiliza în fertilizarea agricolă de bază, îngrășăminte care sunt puțin higroscopice, nu sunt explozive, au rezistență mecanică mare și nu acidifiază solul, poate fi aplicat industrial cu cheltuieli mici de investiții prin utilizarea utilajelor și instalațiilor existente în cadrul fabricilor de îngrășăminte complexe fosfatice.

Se dau, în continuare, cinci exemple de realizare a invenției :

**Exemplul 1.** Într-un vas omogenizator prevăzut cu agitator și manta de răcire cu apă se introduce în mod continuu fosfogips cu umiditatea de maximum 30 % la temperatura de 10 ... 35°C, și uree cu umiditatea de maximum 2 % și temperatura de 140 ... 145°C, în raport masic fosfogips/uree = 1/1, corespunzător unui raport molar  $\text{CaSO}_4$ /uree = 1/4. Pe la partea inferioară a vasului se evacuează în mod continuu amestecul produselor de reacție în stare fluidă, cu temperatură de 70 ... 90°C, într-un transportor cu șnec pentru răcire sau într-un utilaj de granulare-

tambur granulator, taler granulator, compactizor etc. alimentat cu retur solid reprezentat de fracțiunea granulometrică mai mică de 1,6 mm a îngrășământului.

Produsul brut, cu temperatura mai mică de 40°C, este sortat într-un utilaj corespunzător, particulele cu diametrul mai mare de 4 mm fiind concasate și recirculate la sortator, iar cele cu diametrul mai mic de 1,6 mm, fiind recirculate la utilajul de granulare sau răcire. Îngrășământul mărunțit în spectrul granulometric 1,6 ... 4 mm, conține sarea dublă  $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  în concentrație de 85 ... 88 % și are următoarea compoziție : 23% N; 8,2 % Ca; 6,5 % S și 12 %  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Exemplul 2.** Într-un vas de omogenizare se introduce în mod continuu fosfogips și uree în condițiile exemplului 1, în raport masic fosfogips/ uree = 1/1,5 corespunzând unui raport molar  $\text{CaSO}_4/\text{uree}=1/6,25$  amestecul fluid rezultat granulându-se în turn, similar granularii ureei sau nitrocalcarului. Îngrășământul rezultat are următoarea compoziție : 28% N; 6,4 % Ca; 5,2 % S și 11 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Acest îngrășământ este superior nitrocalcarului cu 28 % N și 8 % Ca prin conținutul său suplimentar de sulf.

**Exemplul 3.** Se procedează ca în exemplele 1 și 2, cu diferența că materiile prime se amestecă într-un raport masic fosfogips/uree=1/2,8, corespunzător unui raport molar  $\text{CaSO}_4/\text{uree}=1/12,4$ . Rezultă un îngrășământ care conține 34 % N; 4,1 % Ca; 3,2 % S și 6,5 %  $\text{H}_2\text{O}$ .

Acest îngrășământ este neexploziv și neaglomerabil, fiind din acest punct de vedere, cât și datorită conținutului suplimentar de Ca și S, superior azotatului de amoniu, care conține teoretic maximum 35 % N.

**Exemplul 4.** Se procedează ca în exemplul 1, cu deosebirea că vasul omogenizator este alimentat cu fosfogips, uree și clorură de potasiu în raport masic fosfogips/uree/clorură de potasiu = 2/2,6/1, corespunzând la un raport molar  $\text{CaSO}_4/\text{uree}/\text{KCl}=1/5,3/1,7$ , rezultând un îngrășământ care conține

19,5%% N; 10,2 %  $\text{K}_2\text{O}$ ; 6,5% Ca; 5,2% S și 12%  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Exemplul 5.** Într-un malaxor se introduc fosfogips și uree în condițiile exemplului 1, iar după omogenizare se adaugă soluție de formaldehidă cu concentrația de minimum 37% în cantitățile corespunzătoare realizării raportului molar  $\text{CaSO}_4/\text{uree}/\text{CH}_2\text{O}=1/3,4/1,4$ . Temperatura este menținută în intervalul 80 ... 85°C. Masa produselor de reacție poate fi trecută într-un utilaj de uscare în curent de aer, la temperatură obișnuită, datorită punctului higroscopic suficient de ridicat al acestora. Îngrășământul rezultat are următoarea compoziție: 17,5% N; 7,2 % Ca; 5,4 % S; 21%  $\text{H}_2\text{O}$ . Îngrășământul este greu levigabil și are efect nutritiv remanent.

## Revendicări

**1.** Procedeu de utilizare a fosfogipsului sub formă de îngrășământ chimic, **caracterizat prin aceea că** fosfogipsul cu umiditatea de maximum 30 % și temperatura de 10 ... 35°C, se amestecă cu ureea având temperatura de 140 ... 145°C și umiditate de maximum 2 %, în raport masic 1:1 ... 2,8, iar amestecului rezultat îi este eventual adăugată clorură de potasiu și eventual formaldehidă după care, este răcit și granulat sau compactizat prin procedee cunoscute.

**2.** Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** fosfogipsul și ureea cu temperatura și umiditatea prevăzute în revendicarea 1 se amestecă cu clorură de potasiu solidă având temperatura de 10 ... 35°C și umiditatea sub 3 %, în raport masic 2 : 2,6 : 1, iar amestecul rezultat se răcește și granulează sau compactează prin procedee cunoscute.

**3.** Procedeu, conform revendicării 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** amestecurile de fosfogips-uree cu fosfogips-uree-clorură de potasiu, obținute din fosfogips, uree și clorură de potasiu cu temperatura și umiditatea prevăzute în revendicarea 1, se tratează cu soluție apoasă de aldehydă formică cu

# RO 11183 B1

7

concentrația minimă de 37 % și temperatura de 10 ... 25°C, la un raport molar 1 : 3,4 : 1,4 amestecul de reacție menținându-se la temperatura de 80 ... 100°C, timp de 0,1 ... 15 min în funcție

8

de raportul reactanților, iar amestecul rezultat se răcește și se granulează sau compactează prin procedee cunoscute.

Președintele comisiei de examinare: **chim. Ștefan Rodica**  
Examinator: **chim. Iliescu Octavian**