

615.059  
114 G

**UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMIȘOARA**  
**FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI INGINERIA MEDIULUI**

**ing. IOVI CORINA - FLORENTINA**

**STUDII ASUPRA PROCESELOR DE  
OBTINERE A ÎNGRĂȘĂMINTELOR  
COMPLEXE PRIMARE CU MICROELEMENTE  
DE TIPUL FOSFAȚILOR DE  
METAL-AMONIU**

**TEZĂ DE DOCTORAT**

BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMIȘOARA

*Conducător științific,*  
**Prof. dr. ing. AUREL IOVI**

**TIMIȘOARA**

**1995**

## INTRODUCERE

Stadiul actual de dezvoltare a agriculturii impune o atenție deosebită folosirii microelementelor alături de îngrășămintele de bază (N,P,K), în vederea obținerii unor producții superioare cantitativ și calitativ. Prin urmare, îngrășămintele cu microelemente constituie azi un mijloc indispensabil pentru îmbunătățirea recoltelor respectiv asigurarea necesarului de hrană pentru întreaga populație a globului.

Modul de obținere a îngrășămintelor cu microelemente este determinat de două aspecte importante: sursa de microelemente și forma de utilizare a lor (îngrășămintele primare cu microelemente sau îngrășămintele de bază cu microelemente).

În alegerea sursei de microelemente trebuie să se țină seama de doi factori - natural și economic, respectiv disponibilitatea și costul sursei respective. Având în vedere acest lucru, nu este recomandabil utilizarea sărurilor, fiind preferabilă folosirea unor deșeuri industriale (solide, soluții, ape reziduale etc.). Recuperarea și valorificarea acestor deșeuri au efecte benefice, atât economice, cât și de protecție a mediului înconjurător.

Tinând cont de acest aspect, cercetările efectuate s-au axat pe obținerea îngrășămintelor complexe primare cu microelemente de tipul fosfaților de metal-amoniu, folosind ca sursă de microelemente soluții reziduale de clorură de zinc, de sulfat de mangan și sulfat de cupru provenite din industria metalurgică și chimică.

# **PARTEA I**

## ***ÎNGRĂȘĂMINTE CUMICROELEMENTE***

# CAPITOLUL I

## *GENERALITĂȚI*

Pentru creșterea și dezvoltarea normală a plantelor se consideră ca fiind de primă necesitate un număr de 17 elemente: C, H, O, N, P, K, S, Ca, Mg, Fe, Mn, B, Cu, Zn, Mo, Co, Cl [1].

Ultimele 14 elemente minerale nutritive se împart în:

- N,P,K - macroelemente primare;
- Ca,Mg,S - macroelemente secundare;
- Fe,Mn,B,Cu,Zn,Mo,Co,Cl - microelemente.

Plantele asimilează apa și substanțele minerale din sol, iar oxigenul și carbonul din aer. Substanțele minerale nutritive trebuie să se găsească în sol într-o formă ușor asimilabilă. Dacă aceste substanțe sunt insuficiente sau lipsesc ele pot fi completate prin îngrășăminte de bază (N,P,K) și îngrășăminte cu microelemente [2].

Conținutul de microelemente în plante nu depășește 0,01% raportat la substanța uscată [3].

### ***1. Clasificarea îngrășămintelor cu microelemente [1]***

Ingrășămintele cu microelemente se pot clasifica după mai multe criterii:

#### **a. după starea de agregare**

- îngrășăminte solide cu microelemente;
- îngrășăminte lichide cu microelemente.

**b.după modul de obținere și utilizare**

- îngrășăminte primare cu microelemente;
- îngrășăminte de bază cu microelemente (microelementele sunt încorporate în îngrășămintele de bază).

**c.după numărul microelementelor conținute**

- îngrășăminte cu un singur microelement;
- îngrășăminte cu mai multe microelemente sau polimicroelemente.

Ingrășămintele primare cu un singur microelement sunt: săruri (sulfati, cloruri, carbonați, molibdați, borați, chelați organici), oxizi, săruri cu macroelemente (azotați, fosfați, fosfați complecși de metal-amoniu, polifosfați), minereuri, deșeuri industriale.

Ingrășămintele primare cu polimicroelemente pot fi: amestecuri de săruri, de oxizi, de săruri și oxizi, minereuri, deșeuri, zguri industriale, frite.

Ingrășămintele de bază simple și complexe, solide și lichide, pot conține încorporate în ele un singur sau mai multe microelemente.

***2.Rolul microelementelor în metabolismul plantelor [1,3-5].***

Microelementele contribuie la creșterea cantitativă și calitativă a recoltelor, apără plantele și animalele de o serie de boli. Ele joacă un rol important în procesele de antagonism al ionilor, de oxido-reducere și biocatalitice, sunt constituenți ai unor enzime cu rol important în metabolismul plantelor. Microelementele contribuie la îmbunătățirea condițiilor de asimilare de către plante a macroelementelor N,P,K. Eficiența lor este mult mai mare dacă microelementele sunt legate de macroelemente.

**a.Borul [1,5]**

Borul este asimilat de plante ca ion  $H_2BO_3$  sau  $B(OH)_4$ . Participă la procesele de respirație, intervine în metabolismul hidraților de carbon, stimulează activitatea unor enzime ca: dehidrogenaza, zaharaza, pectaza, tirozinaza. Este implicat în sinteza acizilor nucleici, a proteinelor și a lipidelor. El micșorează toxicitatea unor elemente (Cu) și

favorizează o asimilare mai bună a calciului. Favorizează procesul de formare a semințelor [6].

Lipsa sau insuficiența borului provoacă cloroza, răsucirea frunzelor, îngălbenirea organelor vegetative, oprește procesele de creștere și dezvoltare, scade rezistența plantelor la boli. Doza de bor necesară este de 0,25- 1,25 Kg/ha.

#### **b.Zincul [1,5,6]**

Plantele asimilează zincul sub formă de  $Zn^{2+}$ . El este un component al unor enzime cu rol în respirație: aldolaza, carbohidraza, dehidrogenaza și un activator al altor enzime: enolaza, dipeptidaza. Are un rol important în activarea sintezei triptofanului și în sinteza aminoacizilor, a amidonului, a ARN-ului și a proteinelor. Participă la formarea ATP-ului. Participă la procesele de oxido-reducere și mărește rezistența plantelor la secetă și ger.

Insuficiența zincului împiedică procesele de creștere și fructificare a plantelor. Carența apare mai ales când pH-ul solului este mai mic decât 6. Doza de zinc necesară este de 0,5-2 Kg/ha.

#### **c.Manganul [1,5,7]**

Plantele asimilează manganul sub formă de  $Mn^{2+}$ . El este un component al unor enzime cu rol în respirație și un activator al unor enzime oxido-reducătoare: arginaza, decarboxilaza, enolaza, hidrolaza, peptidaza, fosfotrasferaza, fosfomutaza. Impreună cu alte microelemente (Cu, Fe, Zn) activează procesul de formare a clorofilei. Mărește rezistența plantelor la secetă și contribuie la creșterea conținutului în acid ascorbic.

Insuficiența manganului împiedică dezvoltarea plantelor, în special a sistemului reticular. Doza de mangan necesară este de 6 Kg/ha.

#### **d.Fierul [1,5,6]**

Plantele asimilează fierul sub formă de  $Fe^{2+}$ . El este un activator al unor enzime ca: aldolaza, arginaza, dipeptidaza. Are rol în formarea precursorilor clorofilei: catalaza, citocromul a, b, c, ferredoxina, peroxidaza, succinic-dehidrogenaza. Are rol în

metabolismul acizilor nucleici, în respirație, în procesele de oxido-reducere, în fixarea simbiotică a azotului molecular.

Insuficiența fierului se manifestă prin încetinirea creșterii plantelor și prin cloroza frunzelor. Doza de fier necesară este de 0,5- 1 Kg/ha.

#### **e.Cuprul [1,5,6]**

Plantele asimilează cuprul sub formă de  $\text{Cu}^{2+}$ . Este component al unor enzime ca: citocromoxidaza, ascorbicoxidaza, diaminooxidaza, lactaza, polifenoloxidaza și activează enzimele: aldolaza, oxidaza. Împreună cu Fe, Mo, Co participă la procesele de fixare biochimică a azotului molecular. Sporește rezistența plantelor la secetă și la bolile provocate de ciuperci și împreună cu Mn, Zn, Mg mărește rezistența plantelor la ger. Participă la procesele de oxido-reducere, la sinteza clorofilei și la fructificare.

Insuficiența cuprului determină o întârziere a creșterii plantelor și o scădere accentuată a fructificării. Doza de cupru necesară este de 4- 10 kg/ha, la 3-5 ani.

#### **f.Molibdenul [1,5,6]**

Plantele asimilează molibdenul sub formă de  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Este component al unor enzime ca: aldehydoxidaza, xantinoxidaza, nitrogenaza, nitratreductaza. Intensifică activitatea enzimelor din grupa dehidrogenazei. Joacă un rol important în fixarea azotului molecular de către plantele leguminoase.

Insuficiența molibdenului duce la cloroza frunzelor, determină o fructificare scăzută. se reduce mult capacitatea de fixare a azotului molecular. Doza de molibden necesară este de 0. 1-0,8 Kg/ha.

#### **g.Cobaltul [1,4]**

Plantele asimilează cobaltul sub formă de  $\text{Co}^{2+}$ . El activează unele enzime ca: enolaza și ribonucleaza. Mărește intensitatea fotosintezei, conținutul în amidon. Este un component al vitaminei B<sub>12</sub>

Lipsa cobaltului din hrana animalelor provoacă anemie și tulburări ale metabolismului general.

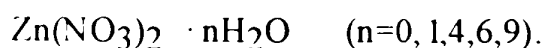
## CAPITOLUL II

### *ÎNGRĂȘĂMINTE PRIMARE CU MACRO ȘI MICROELEMENTE*

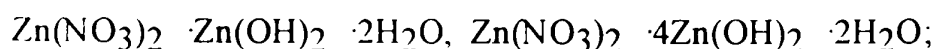
#### A. AZOTAȚI

##### *1. Azotatul de zinc [1]*

Azotatul de zinc se prezintă în formă anhidră și de cristalohidrați:



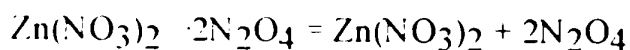
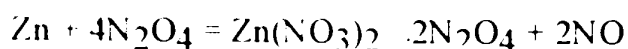
Azotatul de zinc formează săruri bazice:



amoniacați:  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_3$  și săruri duble.

Azotatul de zinc hexahidrat se obține prin evaporarea la temperatură obișnuită a soluției apoase provenite din dizolvarea oxidului, hidroxidului sau carbonatului de zinc în acid azotic diluat [8].

Sarea anhidră se obține prin acțiunea tetroxidului de azot lichid asupra zincului metalic:





Prelucrarea cu acid azotic a deșeurilor de zinc de la fabricarea bateriilor permite obținerea azotatului de zinc cristalizat.

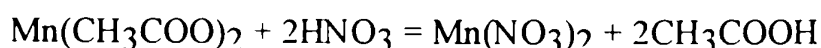
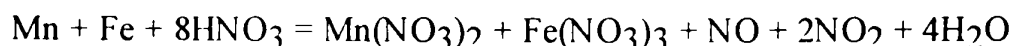
## ***2. Azotatul de mangan [1]***

Azotatul de mangan se prezintă în formă anhidră și de cristalohidrați:  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ( $n=0, 1, 2, 3, 4, 6$ ). Azotatul de mangan formează un azotat bazic:  $\text{MnNO}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; un amoniacat:  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{NH}_3$  și săruri duble.

Azotatul de mangan se obține din carbonat de mangan sau oxid de mangan prin tratare cu acid azotic diluat [9].

Azotatul de mangan se poate obține prin tratarea sulfatului de mangan cu azotat de calciu.

Azotatul de mangan hexahidrat se poate obține plecând de la feromangan (74% Mn), carbonat de mangan și soluție de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ , 50% [10]:



Din soluția obținută cristalizează hexahidratul.

Monohidratul se obține prin cristalizare dintr-o soluție cu peste 81%  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ .

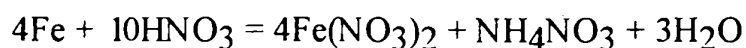
Azotatul de mangan anhidru se poate obține prin deshidratarea monohidratului sau prin încălzirea la temperaturi de 165- 200°C a unui amestec format din azotat de amoniu și bioxid de mangan [11, 12].

## ***3. Azotații defier [1]***

### **a. Azotatul feros**

Azotatul feros se prezintă în formă de cristalohidrați:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ( $n=6, 9$ ).

Azotatul feros se obține prin dizolvarea fierului în acid azotic diluat la rece [13]:



Azotatul feros se separă din soluția obținută prin cristalizare.

### **b. Azotatul feric**

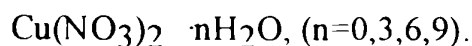
Azotatul feric se prezintă în formă de cristalohidrați:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ( $n=6,9$ ).

Se cunosc azotați bazici:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2\text{OH}$ ,  $\text{FeNO}_3(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}(\text{NO}_3)_4$  și o sare acidă:  $2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{HNO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ .

Azotatul feric se obține prin dizolvarea fierului în acid azotic de 20-30%. După concentrarea soluției până la 45%, prin cristalizare se obține azotatul feric nonahidrat.

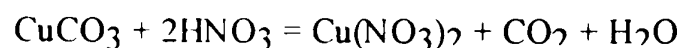
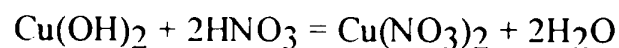
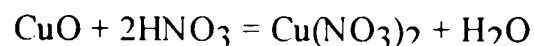
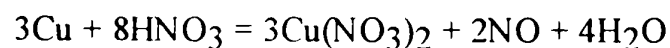
## **4. Azotatul de cupru [1,3]**

Azotatul de cupru se prezintă în formă anhidră și de cristalohidrați:



Se cunoaște azotatul de cupru bazic:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  și o sare complexă:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ .

Azotatul de cupru se obține prin reacția acidului azotic diluat cu cupru, cu oxidul de cupru, cu hidroxidul de cupru sau cu carbonatul de cupru:



Azotatul de cupru se poate obține prin tratarea deșeurilor de cupru cu acid azotic și uree sau cu azotat de uree. Soluția obținută se concentrează și se supune cristalizării. Cristalele de azotat de cupru se separă, iar soluția mamă se recirculă în proces [14].

Azotatul de cupru se poate obține prin tratarea cuprului metalic cu o soluție de 40-65%  $\text{HNO}_3$ , în prezența oxigenului sau a aerului [15].

Azotatul de cupru se obține prin dizolvarea cuprului metalic într-o soluție de acid azotic (65-75 g/l) în prezența oxigenului la 80-90°C [16].

### 5. Azotatul de cobalt [1, 17]

Azotatul de cobalt se prezintă în forma anhidră și de cristalohidrați:



Azotatul de cobalt se obține prin dizolvarea cobaltului, oxidului de cobalt sau carbonatului de cobalt în acid azotic diluat.

### 6. Amestecuri de azotați [18, 19]

Prin prelucrarea cu acid azotic a zgurilor rezultate în procesul de obținere a zincului, se obțin soluții de azotați de zinc, fier și plumb. După separarea plumbului aceste soluții pot fi folosite la obținerea amestecului de azotați de zinc și azotați de fier.

La prelucrarea cu acid azotic a zgurilor de bronz rezultă soluții de azotați de zinc și azotați de cupru, care se prelucresc în produși cristalizați.

## B. FOSFAȚI

### 1. Ortofosfați

#### a. Ortofosfați de zinc [1, 20]

Se cunosc următorii ortofosfați:  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,



Ortofosfații de zinc se pot obține prin cristalizare din soluțiile corespunzătoare mameului  $\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

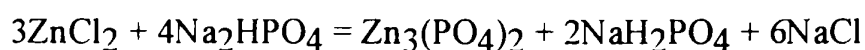
$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  în intervalul 0,435-14,92%  $P_2O_5$ ;

$ZnHPO_4 \cdot 3H_2O$  în intervalul 17,87-26,40%  $P_2O_5$ ;

$ZnHPO_4 \cdot H_2O$  în intervalul 35,50-40,60%  $P_2O_5$ ;

$Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  în intervalul 47,5-55,5%  $P_2O_5$  și 7,2-24,4%  $ZnO$ .

Ortofosfatul de zinc se poate obține prin tratarea sărurilor de zinc în mediu neutru cu o soluție de fosfat disodic:



Ortofosfatul neutru tetrahidrat se poate obține de asemenea prin:

- acțiunea acidului fosforic diluat asupra oxidului de zinc în tub închis, la 160°C, timp de 16 ore;
- acțiunea unei soluții de clorură de zinc asupra unui amestec de acid fosforic și piridină;
- tratarea carbonatului de zinc cu acid fosforic;
- din ape reziduale cu conținut de zinc prin tratarea acestora cu acid fosforic la pH=4-8 [21,22];
- din apele reziduale cu conținut de zinc prin tratare cu acid fosforic și neutralizare cu NaOH la pH=7,35 [23];
- prelucrarea șlamului din procesul de fosfatare (20-30%  $ZnO$ , 10-30%  $Fe_2O_3$ , 30-35%  $P_2O_5$ ) cu acid fosforic (11%  $P_2O_5$ ) și adaus de acetonă, etanol sau izopropanol, ce asigură un grad de separare de 93-97% [24].

Fosfatul de zinc se poate obține prin tratarea zgurii cu acid fosforic (8-12%  $P_2O_5$ ), la raport fază lichidă:solid=(6-8):1 și separarea prealabilă a fosfatului de fier din soluția de fosfat de zinc [25].

### **b.Ortofosfați de mangan [1,20]**

Se cunosc următorii ortofosfați:  $Mn_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ , (n=0, 1,3,7);

$MnHPO_4 \cdot nH_2O$ , (n=0,3);  $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ .

Ortofosfații de mangan se pot obține din soluțiile corespunzătoare sistemului  $\text{MnO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ .

$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  se poate obține din apatită, acid sulfuric și rezidii de mangan.

$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se obține din acid fosforic și sulfat de mangan sau piroluzită redusă.

Prin reacția dintre acidul fosforic (30-70%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) și carbonat bazic de mangan se obține  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  cu un randament maxim [26].

Prin tratarea soluției de sulfat de mangan cu fosfat disodic se obține  $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [11].

Din sulfat de mangan și fosfat trisodic se obține fosfat neutru anhidru.

La tratarea soluțiilor sărurilor de mangan bivalent cu fosfat disodic în exces se obține  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Studiul sistemului  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$  a arătat că prin reacția dintre acetatul de mangan și acidul fosforic, în intervalul de temperatură 10-30°C, se formează ca fază solidă  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [27].

Fosfatul  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  este stabil în timp, iar fosfatul  $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  se transformă în timp în  $\text{Mn}_5(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [28].

Prin tratarea la fierbere a acidului fosforic cu carbonat de mangan se obține  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Ortofosfații de mangan pot fi obținuți prin prelucrarea zgurii de la obținerea feromanganului [29].

### c.Ortofosfații de fier [1,20]

#### -Ortofosfații ferici

Se cunosc următorii ortofosfați ferici:  $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ;  
 $\text{FeH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ .

Ortofosfații ferici se pot obține prin concentrarea amestecului de acid fosforic și clorură ferică, în intervalul de temperatură 70- 100°C, la rapoarte  $P_2O_5:Fe_2O_3$  bine definite.

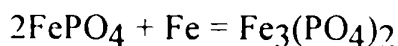
$FePO_4 \cdot 2,5H_2O$  se obține prin reacția fosfaților naturali cu soluții de clorură, azotat sau sulfat feric. De asemenea se poate obține prin reacția fosfaților alcalini cu sulfat feric sau un amestec de sulfat feric și clorură ferică [30].

Prin reacția dintre clorură ferică și acidul fosforic anhidru la temperaturi sub 100°C se formează fosfatul de fier  $Fe(H_2PO_4)_3$  [31].

#### **-Ortofosfații feroși**

Se cunosc următorii ortofosfați:  $Fe_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ , ( $n= 0,4,8$ );  $FeHPO_4 \cdot nH_2O$ , ( $n= 0, 1,2$ );  $Fe(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$ , ( $n=0,2$ ).

Ortofosfații feroși se pot obține prin reducerea ortofosfatului feric cu fier metalic pulbere, la 800°C:



Ortofosfații feroși se pot obține prin cristalizarea din sistemul  $FeO-P_2O_5-H_2O$ , la 70°C:

$FeHPO_4 \cdot 2H_2O$  în intervalul 2,76-5,54% FeO și 7,38- 15, 10%  $P_2O_5$ ;

$Fe(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  în intervalul 10,00-31,5% FeO și 36,38-57,5%  $P_2O_5$ .

#### **d. Ortofosfații de cupru [1,20]**

Se cunosc următorii ortofosfați de cupru:  $Cu(H_2PO_4)_2$ ,  $Cu(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  [32],  $CuHPO_4 \cdot H_2O$ ,  $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $Cu_3(PO_4)_2 \cdot Cu(OH)_2$ ,

$Cu_3(PO_4)_2 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $2Cu_3(PO_4)_2 \cdot 2CuHPO_4 \cdot 7H_2O$ .

Ortofosfații de cupru se pot obține prin cristalizarea din sistemul  $CuO-P_2O_5-H_2O$ :

$Cu(H_2PO_4)_2$  în intervalul 57,86-63,50%  $P_2O_5$ ;

$CuHPO_4 \cdot H_2O$  în intervalul 17,03-53,90%  $P_2O_5$ ;

$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$  în intervalul 1,65- 16,04%  $P_2O_5$ ;

$Cu_3(PO_4)_2 \cdot Cu(OH)_2$  la aciditate redusă.

Prin interacțiunea azotatului de cupru cu acid fosforic și fosfat monocalcic se obține  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [33].

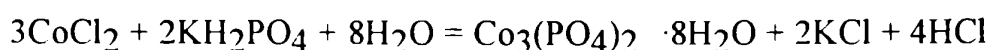
Prin reacția dintre acid fosforic și hidroxid de cupru se formează  $2\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{CuHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Fosfatul bazic de cupru se poate obține prin interacțiunea carbonatului bazic de cupru cu acidul fosforic [34].

### **e. Ortofosfații de cobalt [1,20]**

Se cunosc următorii ortofosfați de cobalt:  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ( $n=0,2,4,8$ );  $\text{CoHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Co}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [35-37].

Ortofosfatul  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  se obține prin adăugarea unei soluții de sare de cobalt la soluție rece de fosfat disodic sau prin amestecarea soluției de cobalt cu fosfat monopotasic [38].



Ortofosfatul  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  se obține prin adăugarea unei soluții de sare de cobalt la soluția fierbinte de fosfat disodic.

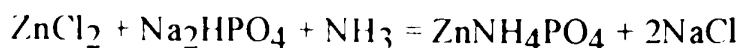
Ortofosfatul de  $\text{CoHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  se obține dintr-o soluție de săruri de cobalt și o soluție de acid fosforic în piridină.

## **2. Ortofosfați de metal-amoniu [1,2,20]**

### **a. Ortofosfatul de zinc-amoniu**

Ortofosfatul de zinc-amoniu se prezintă în formă anhidră  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$ .

Se obține prin tratarea soluțiilor sărurilor de zinc cu o soluție de fosfat disodic în mediu slab amoniacal și în prezența sărurilor de amoniu:



El poate fi obținut prin prelucrarea cu fosfat diamoniacal și amoniac a soluțiilor de clorură de zinc, respectiv a soluțiilor reziduale de clorură de zinc cu conținut de clorură de

fier [39-41]. Produsul obținut în acest proces corespunde fosfatului de zinc-amoniu  $ZnNH_4PO_4$ , iar fierul aflat în produs se găsește în formă de fosfat de fier amoniu  $Fe(NH_4)_2H(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ .

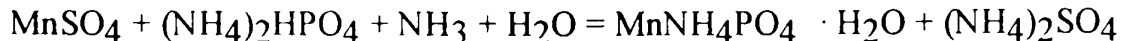
Fosfatul de zinc-amoniu se poate obține prin tratarea soluțiilor de amoniacați de zinc cu acid fosforic [42].

### **b. Ortofosfatul de mangan-amoniu [1,2,20]**

Ortofosfatul de mangan-amoniu se prezintă în formă de monohidrat  $MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$ .

Se obține prin adaos de sulfat de mangan în soluții de acid fosforic și neutralizare cu amoniac [43].

El poate fi obținut prin prelucrarea soluțiilor de sulfat de mangan cu fosfat diamoniacal și amoniac [44]:



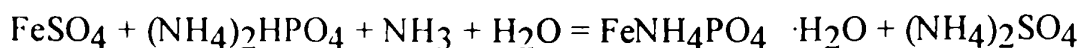
Prin acest proces se realizează un grad înaintat de purificare de mangan a soluțiilor (sub 1 mg/l).

### **c. Ortofosfații de fier-amoniu [1,2,20]**

#### **- Ortofosfatul amoniaco-feros**

-Ortofosfatul amoniaco-feros se prezintă ca monohidrat  $FeNH_4PO_4 \cdot H_2O$ .

Se obține dintr-o sare feroasă, fosfat diamoniacal și amoniac [45]:



#### **- Ortofosfații amoniaco-ferici**

Se cunosc următorii ortofosfați amoniaco-ferici:  $NH_4H_8Fe_3(PO_4)_6 \cdot 6H_2O$ ;

$NH_4H_2Fe(PO_4)_2 \cdot 0,5H_2O$ ;  $NH_4H_2Fe_3(PO_4)_4 \cdot 0,5H_2O$  și

$NH_4Fe_2OH(PO_4)_2 \cdot 2,5H_2O$ .

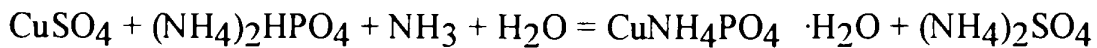
Ei se pot obține la 80°C, prin cristalizare, din soluțiile sistemului  $NH_3-Fe_2O_3-P_2O_5-H_2O$ , de compoziție bine definită.



**d. Ortofosfatul de cupru-amoniu [1,2,20]**

Ortofosfatul de cupru-amoniu se prezintă ca monohidrat  $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Se obține prin prelucrarea cu fosfat diamoniacal și amoniac a soluțiilor de sulfat de cupru [46,47]:



Fosfatul de cupru-amoniu se poate obține prin tratarea soluțiilor de sulfat de cupru cu acid fosforic și neutralizare cu amoniac.

El poate fi obținut din oxid de cupru, acid fosforic și amoniac gazos [48-49].

**e. Ortofosfatul de cobalt-amoniu [1,2,20]**

Ortofosfatul de cobalt amoniu se prezintă în formă de cristalohidrați:  $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ( $n=1,6$ ).

Hexahidratul se obține prin adaosul soluției de clorură de cobalt la soluție de fosfat diamoniacal, la temperatură obișnuită, iar la temperaturi mai mari de  $80^\circ\text{C}$  se formează monohidratul.

**f. Ortofosfați de metal-amoniu în amestec**

Ortofosfații de metal-amoniu se pot obține prin amestecarea soluțiilor obținute la descompunerea rocilor fosfatice cu acid azotic, cu sulfat de amoniu și sulfatii microelementelor. Sulfatul de calciu se separă, iar prin neutralizarea cu amoniac se depun fosfații de metal-amoniu [50].

Prin prelucrarea cu acid fosforic a zgurilor de oțelărie și neutralizarea cu amoniac a soluțiilor obținute se pot obține fosfații de mangan-amoniu și fier-amoniu [1].

**3. Ortofosfați dubli [1,20]**

Prin reacția acidului fosforic cu hidroxicarbonat de magneziu și hidroxicarbonați ai microelementelor se obțin ortofosfați dubli de tipul [51]:

$Mg_{1-x}Me_x(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ , în care:

- Me = Mn, Zn, Co

- x = 0-1

respectiv  $Co_{3-x}Mg_x(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ , unde x=0-1 [52].

Prin tratarea soluțiilor de cloruri de magneziu și zinc cu fosfat disodic se obține fosfatul dublu de zinc-magneziu [53].

Ortofosfatul de zinc și potasiu  $ZnKPO_4$  se obține din soluțiile de clorură de zinc și soluție de fosfat dipotasic.

Ortofosfatul de mangan și potasiu  $MnKPO_4$  se obține prin topirea ortofosfatului de potasiu cu oxid manganos în prezența clorurii de potasiu [1].

Ortofosfații de fier și potasiu  $KFe_2(PO_4)_2OH \cdot nH_2O$ , (n = 0, 1, 2) se obțin prin prelucrarea fosfaților de fier cu o soluție fierbinte de fosfat de potasiu la pH = 3.

Prin adăugarea pulpei de ortofosfat feric la soluție de fosfat monopotasic se obține:  $KFeHg(PO_4)_6 \cdot 6H_2O$ .

Ortofosfatul de cupru și potasiu  $CuKPO_4$  se obține prin topirea ortofosfatului de cupru cu ortofosfat acid de potasiu în exces.

Ortofosfatul de cobalt și potasiu  $CoKPO_4$  se obține dintr-o soluție de clorură de cobalt și o soluție de ortofosfat dipotasic.

## C. MOLIBDAȚI [1]

### 1. Molibdați de amoniu

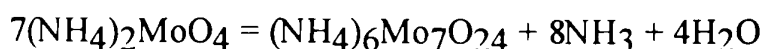
Se cunosc următorii molibdați: molibdatul de amoniu  $(NH_4)_2MoO_4$ , bimolibdatul de amoniu  $(NH_4)_2Mo_2O_7 \cdot H_2O$ , trimolibdatul de amoniu  $(NH_4)_2Mo_3O_{10} \cdot 2H_2O$ ,

tetramolibdatul de amoniu  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  și paramolibdatul de amoniu  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Prin dizolvarea trioxidului de molibden într-o soluție de  $\text{NH}_4\text{OH}$  10-20%, la 40-80°C, se obține o soluție de molibdat de amoniu, din care prin cristalizare se obține molibdat de amoniu [54].

Prin acidularea soluțiilor de molibdat de amoniu (pH=2-3, 50-70°C) cristalizează tetramolibdatul de amoniu [55].

Paramolibdatul de amoniu se obține din soluțiile de molibdat de amoniu, la concentrarea acestora, când o parte din amoniac se elimină:



Soluțiile de molibdat de amoniu se supun în prealabil purificării.

Pentru îndepărtarea impurităților aflate în formă anionică (Si, P, As) cea mai bună este metoda coprecipitării cu hidroxid feric, iar pentru purificarea de metale di și trivalente metode cu schimbători de ioni [56].

La amestecarea soluțiilor apoase de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  cu  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  la 70°C se depune un precipitat de  $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{MoO}_4)_2$ . La evaporarea soluției de  $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{MoO}_4)_2$  în hidroxid de amoniu se formează  $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{MoO}_4)_2 \cdot \text{NH}_3$  [57].

## 2. Molibdați de potasiu [1]

Se cunosc următorii molibdați: molibdatul de potasiu  $\text{K}_2\text{MoO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ( $n= 0,5$ ); bimolibdatul de potasiu  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ , trimolibdatul de potasiu  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , tetramolibdatul de potasiu  $\text{K}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  și paramolibdatul de potasiu  $\text{K}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Molibdatul de potasiu se obține prin topirea trioxidului de molibden cu carbonat de potasiu în exces.

Bimolibdatul de potasiu se obține prin evaporarea soluțiilor ce conțin un raport  $\text{MoO}_3:\text{K}_2\text{O}=2:1$ .

Trimolibdatul de potasiu se obține prin evaporarea la cald a unei soluții cu raport  $\text{MoO}_3:\text{K}_2\text{O}=7:3-3:1$ .

Tetramolibdatul de potasiu cristalizează din soluții cu raport  $\text{MoO}_3:\text{K}_2\text{O}=4:1$ .

Paramolibdatul de potasiu se poate obține dintr-o soluție cu raport  $\text{MoO}_3:\text{K}_2\text{O}=7:3$ .

## **D.CLORURI DE ZINC-AMONIAAC**

Clorura de zinc cu amoniacul formează combinații stabile de tipul  $\text{ZnCl}_2 \cdot n\text{NH}_3$  ( $n= 1/6, 1/2, 1, 1,5, 2$ ) [1].

Prin prelucrarea cu amoniac a soluțiilor de clorură de zinc tehnică se obține clorura de zinc-amoniac de tipul  $\text{ZnCl}_2 \cdot 1,5\text{NH}_3$  [58], iar în cazul soluțiilor reziduale de clorură de zinc cu conținut de fier rezultă clorură de zinc-amoniac de tipul  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  [59-61].

## **CAPITOLUL III**

### **ÎNGRĂȘĂMINTE COMPLEXE DE BAZĂ CU MICROELEMENTE**

Incorporarea microelementelor în îngrășămintele solide granulate se poate realiza prin următoarele procedee:

- amestecarea uscată cu îngrășămintele granulate sau amestecare în vrac;
- acoperirea granulelor îngrășămintelor de bază cu îngrășămintele primare ce conțin microelemente;
- încorporarea îngrășămintelor primare cu microelemente pe parcursul procesului de fabricare a îngrășămintelor de bază.

#### ***1. Nitrofosfați cu microelemente [1]***

Îngrășămintele complexe-nitrofosfați cu microelemente se pot obține prin încorporarea îngrășămintelor primare cu microelemente pe parcursul procesului tehnologic de obținere a îngrășămintelor NP sau NPK (în faza de atac nitric a rocilor fosfatice, în faza de neutralizare cu amoniac a soluțiilor NP, în clorura de potasiu sau în topitură înainte de granulare).

Prin introducerea în topitura NP, înainte de granulare, a sulfatului de magneziu, de cupru și a boraxului se pot obține nitrofosfați cu bor sau cu bor și cupru.

Prin încorporarea sulfatului de zinc în topitură, înainte de granulare, se pot obține îngrășăminte NP și NPK cu 0,5% Zn. În cazul utilizării șlamului de mină îngrășămintele NP și NPK pe lângă elementul Zn mai conțin și microelementele Mn, Fe și Cu. Prin încorporarea unei surse de zinc în îngrășămintele complexe nu se modifică compoziția de fază a îngrășământului, zincul legându-se doar într-o anumită proporție sub formă de ortofosfat de zinc-amoniu, produs solubil în citrat de amoniu și asimilabil de către plante [62, 63].

Ingrășăminte NP și NPK cu zinc se pot obține prin acoperirea îngrășămintelor complexe de bază cu un amestec de oxid și sulfat de zinc.

Nitrofosfați cu zinc și molibden se obțin prin încorporarea soluțiilor ce conțin zinc și molibden (40%) în masa de reacție, înainte de granulare [64].

Prin încorporarea zgurii de turnătorie (10-11%Mn) în topitura NP sau NPK înainte de granulare rezultă îngrășăminte complexe cu mangan (0,1-0,3% Mn), care mai conțin și microelementele Fe, Zn și Cu. Introducerea în topitură a zgurii de turnătorie și a molibdatului de amoniu permite să se obțină îngrășăminte NP și NPK cu mangan (0,1-0,3% Mn) și molibden (0,005% Mo), care mai conțin și Fe, Zn, Cu [65, 66]. În aceste îngrășăminte manganul se leagă parțial în formă de  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , produs solubil în citrat de amoniu și asimilabil de către plante.

Se pot obține îngrășăminte complexe NP și NPK cu 0,3% B folosind ca îngrășământ primar cu bor, acid boric sau deșeuri cu conținut de bor (5% B), prin încorporarea acestora în topitură înainte de granulare [67]. În aceste îngrășăminte borul se află legat sub formă de metaborat de amoniu și metaborat de calciu ușor asimilabile de către plante.

Prin descompunerea rocii fosfatice cu acid azotic în prezența fosfatului de amoniu și adăugarea de clorură de potasiu și microelemente (B, Mn, Cu, Fe, Zn, Mo, Co) se obțin îngrășăminte NPK cu microelemente.

Ingrășăminte NPK cu Zn se obțin prin adaosul de sulfat de zinc, oxid de zinc sau chelați în topitură NPK, înainte de granulare [68].

Un îngrășământ complex N:P:K= 16:16:16 cu 0,2% Zn se obține prin încorporarea în topitură a catalizatorului epuizat ce conține cca. 8% Zn [69].

## *2. Ortofosfați de amoniu cu microelemente [1]*

Introducerea microelementelor Mn, Zn, Cu sub formă de sulfati și azotați în faza de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac permite obținerea ortofosfaților de amoniu cu microelemente. Microelementele trec parțial în ortofosfați de metal- amoniu.

Introducerea zgurii obținute la retopirea zgurii de cupru în faza de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac permite obținerea ortofosfaților de amoniu cu cupru cu proprietăți agrochimice bune [70]. Folosirea reziduurilor neutralizate de la fabricarea acidului sulfuric în proporție de 2-4% în faza de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac determină obținerea ortofosfaților de amoniu cu 0,4% Zn; 0,25% Mn; 0,3% Cu, produși cu proprietăți agrochimice îmbunătățite [71].

Prin adaosul de deșuri (catalizatori pe bază de zinc de la conversia oxidului de carbon) în procesul de obținere a ortofosfaților de amoniu rezultă ortofosfați de amoniu cu microelementele Zn și Cu [72].

Adaosul de azotat de cobalt, sulfat de cupru sau sulfat de cobalt în procesul de obținere al ortofosfaților de amoniu permite obținerea ortofosfaților de amoniu cu microelemente, produși cu proprietăți agrochimice îmbunătățite [73].

Ortofosfați cu conținut de cupru se pot obține prin adaosul naftenatului de cupru (0,01-0,75% față de ortofosfatul uscat) în faza de granulare [74].

În acidul fosforic se adaugă un reziduu ce conține zinc de la fabricarea mătăsii artificiale, se amonizează până la pH=5, se usucă la 90°C, când rezultă un îngrășământ NP cu Zn 1% [75].

### ***3. Polifosfați de amoniu cu microelemente [1]***

Prin reacția acidului polifosforic cu compuși ai zincului și neutralizare cu amoniac, rezultă îngrășăminte granulate NP cu zinc, cu proprietăți agrochimice îmbunătățite [76].

Prin amestecarea topiturii de polifosfați de amoniu cu o soluție de săruri de zinc și granulare în strat fluidizat se obține un polifosfat de amoniu cu 1,8% Zn.

Prin adăugarea de oxizi metalici (deșeuri) la topitura de polifosfați de amoniu se obțin îngrășăminte NP cu microelemente, solubile în apă. Conținutul microelementelor în îngrășăminte poate fi de 0,05-0,9%.

### ***4. Ingrășăminte mixte cu microelemente [1]***

Ingrășământul PK cu bor se obține prin amestecarea superfosfatului simplu sau concentrat cu clorură de potasiu, cu combinații ale borului și fosfat de calciu.

Prin amestecarea fosfatului monoamoniacal, azotatului de potasiu și ureei se obține un îngrășământ ce conține Zn 0,02%; Mn 0,1%; Cu 0,04%; B 0,05%; (Mo+Co) 0,05%.

Ingrășăminte mixte cu polimicroelemente se obțin prin amestecarea sulfatului de magneziu, sulfatului de potasiu, fosfatului diamoniacal, clorurii de potasiu, azotatului de amoniu, boraxului și microelementelor. Un îngrășământ mixt cu acțiune lentă se poate obține prin amestecarea fosfaților de magneziu-amoniu și de potasiu-magneziu, la care se adaugă microelemente (Mn, Co, Cu, Zn) sub formă de fosfați dubli.

Un îngrășământ mixt cu fier se obține prin amestecarea sulfatului de amoniu, clorurii de potasiu, fosfatului de calciu și carbonatului de calciu [77].

Prin amestecarea ureei cu clorură de potasiu, fosfat diamoniacal, azotat de amoniu, turbă, polietilenă și săruri de Cu, Zn, Mn, Co ale acidului  $\alpha$ -amino- $\beta$ -metil tiobutiric în proporție de 0,01-3% se obțin îngrășăminte mixte cu polimicroelemente [78].



Îngrășământul mixt format din carbamidă și oxamidă cu un conținut de Cu 0,2% și Co 0,2% prezintă, în formă granulată, proprietăți agrochimice superioare [79,80].

Topitura de fosfat de amoniu, azotat de amoniu și clorură de potasiu se amestecă cu acid boric sau datolit, iar prin granulare se obține îngrășământul mixt cu bor [81].

Prin neutralizarea unui amestec de acid sulfuric, acid azotic și acid molibdenic cu amoniac se obține un îngrășământ mixt cu Mo 0,03% [82].

Amestecul format din fosfat de amoniu, uree, clorură sau sulfat de potasiu și adaos de microelemente (B, Cu, Mo, Co, Mn), prin granulare la 90-105°C, pe granulator taler, formează îngrășăminte mixte ce conțin 53,3-56,2% substanță activă, respectiv microelemente: 0,5%B + 0,02%Mo + 0,01%Co; 0,3%Cu + 0,05%B; 0,3%Cu + 0,05%B + 0,2%Mn [83].

Prin amestecarea superfosfatului simplu și concentrat cu azotat de amoniu, la care se adaugă borax, sulfat de zinc, sulfat de mangan, azotat de cobalt, în proporție de 1-3%, rezultă îngrășăminte mixte cu microelemente [84].

## 5. Sticle fosfatice

Sticlele fosfatice sunt îngrășăminte cu microelemente, cu acțiune lentă.

Un astfel de îngrășământ cu proprietăți agrochimice bune are compoziția:

20-80%  $P_2O_5$ ; 10-27% CaO; 7,5-3 1,5%  $K_2O$ ; 1-15%  $Al_2O_3$ ; 0-5%  $B_2O_3$ ; 0,4-5% ZnO; 0,3-0,5% CuO; 0,3-3% CoO [85].

Un alt tip de îngrășământ pe bază de sticlă fosfatatică are compoziția: 20-40%  $P_2O_5$ ; 0,15-2%  $Na_2O$ ; 1-20% CaO; 0,5-1% MgO; 0,3-1%  $Fe_2O_3$ ; 0,1-1%  $Mn_2O_3$ ; 0,03-0,1% CuO; 0,05-0,2%  $B_2O_3$ ; 0,09-0,3% Zn; 0,025-0,1% Mo și restul  $K_2O$  [86].

Îngrășăminte de tipul sticlei fosfatice, obținute la 1000-1100°C, au compoziția: 30%  $P_2O_5$ ; 38%  $Na_2O$ ; 4% MgO; 12% CaO; 7,9% CuO; 0,1% MnO [87].

## **6. Ingrășăminte lichide compuse cu microelemente [1]**

### **a. Ingrășăminte lichide complexe cu microelemente [1]**

Ingrășămintele lichide complexe cu microelemente prezintă interes datorită simplității procesului tehnologic de obținere și posibilității aplicării foliare.

Materiile prime folosite la obținerea ingrășămintelor lichide complexe cu microelemente sunt: acidul fosforic, amoniacul, azotatul de amoniu, ureea, amoniacații, sărurile de potasiu și compuşii solubili cu microelemente (chelații organici sau anorganici).

Acidul fosforic poate fi înlocuit cu fosfați de amoniu [2] sau cu soluție NP, rezultată în urma procesului de descompunere a fosfaților naturali cu acid azotic și separarea totală a calciului din sistem [88]. Soluția NP se neutralizează cu carbonat de potasiu și amoniac obținându-se soluția de bază NPK [89], care se folosește la obținerea ingrășămintelor lichide complexe cu microelemente.

Sărurile solubile de cupru, fier, zinc, mangan și cobalt reacționează cu fosfații de amoniu din sistem formând fosfați de metal-amoniu greu solubili. Pentru a evita acest lucru și a asigura conținutul corespunzător în ingrășământul complex lichid, microelementele se introduc în formă de chelați.

La soluția PK, obținută prin neutralizarea acidului fosforic cu carbonat de potasiu, se adaugă azotat de amoniu, uree și soluție de chelați ai microelementelor, când se obține ingrășământul lichid complex (12-6-8) cu microelemente [90].

La soluția PK se adaugă azotat de potasiu, uree, se neutralizează cu hidroxid de potasiu sau amoniac (pH=6,5-7,5) și se amestecă cu o soluție de chelați ai microelementelor, obținându-se ingrășăminte lichide complexe cu microelemente [91].

Ingrășăminte lichide complexe cu microelemente se pot obține plecând de la acid fosforic, hidroxid de potasiu și uree, la care se adaugă microelementele cupru, zinc, cobalt și mangan în formă de chelați, iar molibdenul și borul sub formă de săruri [92].

### **b. Ingrășăminte lichide complexe concentrate cu microelemente [1]**

Obținerea îngrășămintelor complexe concentrate cu microelemente folosește ca materie primă acidul superfosforic prin neutralizarea căruia se obțin soluțiile de bază 10-34-0 și 11-37-0 [93]. Prezența polifosfaților de amoniu în soluțiile de bază asigură chelatizarea microelementelor (fier, cupru, mangan, zinc, cobalt) și deci obținerea îngrășămintelor lichide complexe cu microelemente.

Ingrășămintele complexe concentrate se pot obține prin amestecarea soluției de bază cu apă și sărurile corespunzătoare cu azot, potasiu și microelemente.

Prin adăugarea de săruri de amoniu, uree, săruri de potasiu și oxizi ai microelementelor în acidul fosforic sau hidroxid de potasiu, azotați sau sulfați ai microelementelor se obțin îngrășămintele complexe concentrate cu microelemente [94].

Ingrășămintele lichide complexe concentrate se obțin prin adaosul la soluția 10-34-0 a sărurilor microelementelor, ureei și clorurii de potasiu [95].

### **c. Ingrășăminte lichide în suspensie cu microelemente [1]**

Aceste îngrășăminte se caracterizează prin faptul că în soluție saturată o anumită cantitate din elementele nutritive sub formă microcristalină sau coloidală este susținută în suspensie, folosind în acest scop un agent de suspendare (argilă sau bentonită) [2].

Ele se pot obține prin adaosul sărurilor microelementelor la îngrășămintele lichide complexe în suspensie. Prin amestecarea acidului fosforic cu oxid de mangan, oxid de bor și oxid de magneziu rezultă îngrășămintele lichide în suspensie [96].

Pe bază de îngrășământ lichid 14-34-0, uree, clorură de potasiu, superfosfat concentrat și săruri solubile ale microelementelor se pot obține diferite sorturi de îngrășăminte lichide în suspensie cu microelemente.

## **PARTEA II**

### ***CERCETĂRI EXPERIMENTALE***

## CAPITOLUL IV

# STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBȚINERE A FOSFATULUI DE ZINC-AMONIU

### *A. GENERALITĂȚI*

Fosfatul de zinc-amoniu prezintă importanță atât ca îngrășământ primar cu microelementul zinc [1], cât și ca fosfat tehnic [2].

La obținerea fosfatului de zinc-amoniu trebuie avută în vedere sursa de zinc. În industria metalurgică, precum și la prelucrarea deșeurilor de zinc cu acid clorhidric rezultă soluții reziduale concentrate de clorură de zinc din care zincul poate fi valorificat ca fosfat de zinc-amoniu. Pentru aceasta este necesar să se cunoască condițiile optime ale procesului de valorificare a zincului din soluțiile de clorură de zinc, cu un randament maxim, sub formă de fosfat de zinc-amoniu.

În lucrarea de față se prezintă studiile de laborator asupra procesului de obținere a fosfatului de zinc-amoniu, prin prelucrarea cu fosfat diamoniacal și amoniac a soluțiilor de clorură tehnică și a soluțiilor industriale reziduale de clorură de zinc cu conținut de clorură de fier.

## ***B. MODUL DE LUCRU [39,40]***

La soluția de clorură de zinc de o anumită concentrație s-a adăugat fosfat diamoniacal pur (solid sau soluție saturată) în astfel de proporție încât să se realizeze un raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Zn}^{2+}$  bine definit. Soluției obținute i s-a determinat pH-ul. În continuare soluția s-a neutralizat cu amoniac (în soluție), sub continuă agitare, la temperatură constantă.

Masei de reacție i s-a determinat pH-ul la diferite rapoarte  $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$ , luându-se în considerare numai amoniacul adăugat în soluție. Produsul precipitat, separat din soluție prin filtrare la vid și spălat, s-a uscat în etuvă la 50°C.

În filtrat s-a determinat conținutul de zinc sau de zinc și fier rezidual, iar produsele solide s-au supus unui studiu complex (analiză chimică, analiză röntgenografică, analiză IR și analiză termogravimetrică).

Pentru determinarea pH-ului masei de reacție s-a utilizat un pH-metru OP-201/1 RADELKIS.

Conținutul în zinc s-a determinat prin metoda complexometrică în prezență de eriocrom T și prin spectrofotometrie de absorbție atomică, folosind un spectrofotometru SP-800.

Conținutul în azot, pentaoxid de fosfor și clor s-a determinat prin metode clasice [98]. Fierul s-a determinat spectrofotometric [99].

Spectrele de raze X s-au înregistrat la un difractometru TUR M-61 cu radiație  $K\alpha_{\text{Cu}}$ .

Spectrele IR s-au înregistrat la un spectrometru SPECORD IR- 75 în intervalul de frecvență 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ , folosind metoda pastilării cu KBr [99].

Curbele termice s-au înregistrat la un derivatograf MOM Paulik-Paulik-Erdely Budapesta.

## ***C.STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBȚINERE A FOSFATULUI DE ZINC-AMONIU DIN SOLUȚII DE CLORURĂ TEHNICĂ***

Fosfatul de zinc-amoniu s-a obținut prin tratarea soluțiilor de clorură de zinc cu fosfat diamoniacal și amoniac, conform reacției:



### ***1.Studii asupra procesului de separare a zincului din soluție [39,40]***

#### **a.pH-ul masei de reacție [39,40]**

Separarea zincului sub formă de fosfat de zinc-amoniu din soluțiile de clorură de zinc necesită, pe lângă adaosul de fosfat diamoniacal, o neutralizare suplimentară cu amoniac.

Parametrul de control al procesului de neutralizare cu amoniac a soluțiilor de clorură de zinc fiind pH-ul masei de reacție, cercetările de laborator efectuate au urmărit dependența pH-ului masei de reacție de raportul  $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$  (masic și molar).

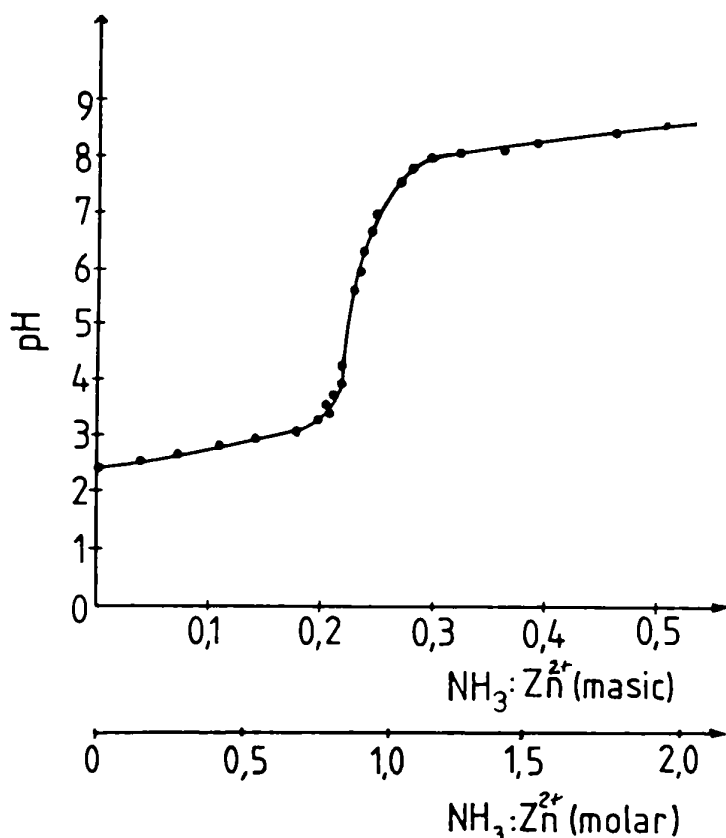
Datele experimentale obținute sunt prezentate în tabelul 1 și figura 1.

La adaosul amoniacului în sistem, pH-ul masei de reacție variază odată cu mărirea cantității de amoniac introduse, respectiv cu raportul  $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$  din masa de reacție. Există o dependență bine definită între pH-ul masei de reacție și raportul masic  $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$  (figura 1). Până la  $\text{pH}=3,5$  creșterea pH-ului odată cu mărirea raportului  $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$  este lentă. Intre  $\text{pH}=3,5$  și  $\text{pH}=8$  creșterea pH-ului este bruscă.

**Tabelul 1.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul  $\text{NH}_3 : \text{Zn}^{2+}$ (masic și molar), pentru o soluție cu 5 10 g / l  $\text{ZnCl}_2$ , la raport molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 : \text{Zn}^{2+} = 1:1$ , la 25°C.

Nr. crt.	pH	$\text{NH}_3 : \text{Zn}^{2+}$			
		NH <sub>3</sub> adăugat		NH <sub>3</sub> total	
		molar	masic	molar	masic
1	2,45	0	0	2,000	0,527
2	2,53	0,150	0,040	2,150	0,567
3	2,64	0,270	0,070	2,270	0,597
4	2,73	0,420	0,110	2,420	0,637
5	2,93	0,540	0,140	2,540	0,667
6	3,07	0,690	0,180	2,690	0,707
7	3,32	0,760	0,200	2,760	0,727
8	3,73	0,800	0,210	2,800	0,737
9	3,77	0,800	0,210	2,800	0,737
10	4,08	0,830	0,220	2,830	0,747
11	4,26	0,830	0,220	2,830	0,747
12	5,70	0,880	0,230	2,880	0,757
13	6,00	0,910	0,240	2,910	0,767
14	6,22	0,910	0,240	2,910	0,767
15	6,70	0,950	0,250	2,950	0,777
16	6,95	0,950	0,250	2,950	0,787
17	7,52	1,040	0,270	3,040	0,797
18	7,81	1,080	0,280	3,080	0,807
19	7,96	1,150	0,300	3,150	0,827
20	8,00	1,230	0,320	3,230	0,847
21	8,11	1,380	0,360	3,380	0,887
22	8,25	1,500	0,390	3,500	0,917
23	8,44	1,770	0,460	3,770	0,987
24	8,70	1,920	0,500	3,920	1,027





**Figura 1.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul  $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$  (masic și molar), pentru o soluție cu  $5\ 10\ \text{g/l ZnCl}_2$ , la raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Zn}^{2+} = 1:1$ , la  $25^\circ\text{C}$ .

La  $\text{pH} > 8$  din nou creșterea este lentă. Cercetările experimentale au arătat că alura curbei nu este influențată de concentrația în clorură de zinc a soluțiilor.

La  $\text{pH} > 8$  mărirea raportului  $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$  determină ridicarea presiunii parțiale a amoniacului deasupra sistemului și deci pierderi însemnate de amoniac, fără să influențeze esențial valoarea pH-ului masei de reacție. Probabil valoarea acestuia este influențată de sistemul tampon din soluție  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3$ .

### b. Gradul de separare a zincului din soluție

Pentru stabilirea condițiilor optime de separare a zincului din soluțiile de clorură de zinc sub formă de fosfat de zinc- amoniu s-a studiat influența anumitor factori ( pH-ul final al masei de reacție, concentrația soluției de clorură de zinc, temperatură, raportul  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Zn}^{2+}$  etc.) asupra gradului de separare a zincului.

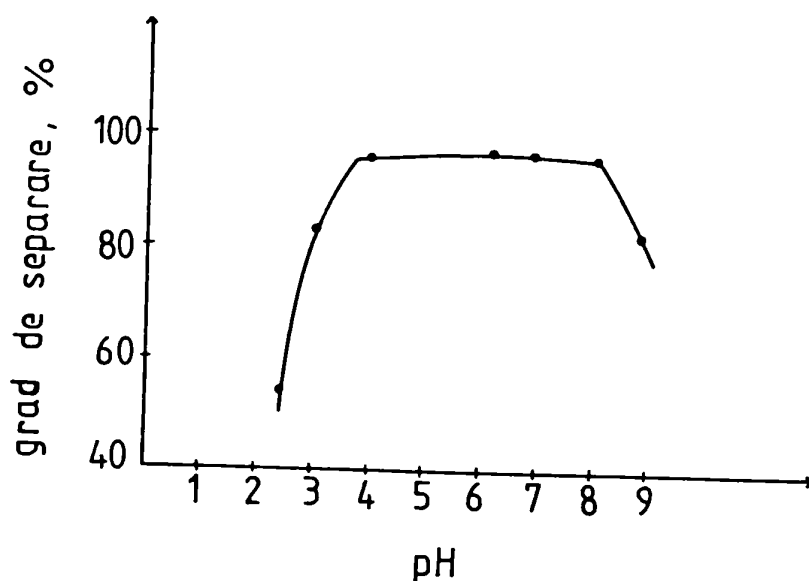
- pH-ul masei de reacție [39,40]

Gradul de separare a zincului din soluția de clorură de zinc depinde de pH-ul final al masei de reacție (tabelul 2 și figura 2).

**Tabelul 2.** Dependența gradului de separare ( $\alpha$ ) a zincului din soluția cu 5 10 g / l  $\text{ZnCl}_2$  de pH-ul final al masei de reacție, respectiv raportul  $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$ , la raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Zn}^{2+} = 1:1$ , la 25°C.

Nr. crt.	$\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$		pH	$\alpha$ , %
	molar	masic		
1	0	0	2,95	54
2	0,55	0,14	2,99	83
3	0,84	0,22	3,96	96
4	0,91	0,24	6,22	97
5	0,99	0,26	6,92	97
6	1,14	0,30	7,96	96
7	1,91	0,50	8,83	82

Gradul de separare a zincului crește odată cu mărirea pH- ului până la pH=4, rămâne practic constant la valoarea maximă între pH=4 și pH=8, iar apoi se micșorează. Gradul maxim de separare a zincului din soluție corespunde domeniului de pH=4-8, respectiv unei variații restrânse a raportului  $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$  (tabelul 2 și figura 3).



**Figura 2.** Dependenta gradului de separare ( $\alpha$ ) a zincului de pH-ul final al masei de reacție, la raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Zn}^{2+} = 1:1$ , la  $25^\circ\text{C}$ .

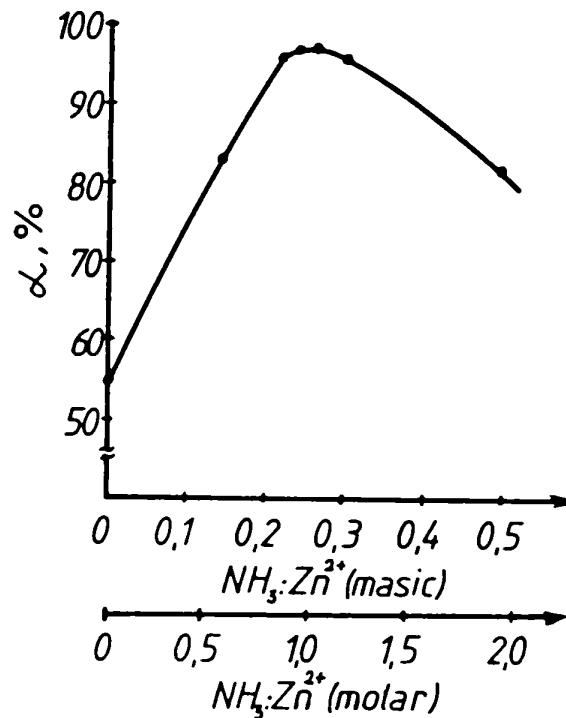
Se poate considera că valoarea optimă a pH-ului final al masei de reacție este  $\text{pH}=6-7$ , condiții ce determină formarea unui precipitat de fosfat de zinc-amoniu, ușor de filtrat și spălat.

**- Concentrația soluțiilor de clorură de zinc [39,40]**

Datele experimentale privind influența concentrației soluției de clorură de zinc asupra gradului de separare a zincului ( $\alpha$ ), în condiții optime de pH, sunt redată în tabelul 3.

**Tabelul 3.** Dependenta gradului de separare a zincului ( $\alpha$ ) de concentrația inițială a soluției de clorură de zinc, la raport masic  $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+} = 0,24:1$ , la raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Zn}^{2+} = 1:1$ , la pH optim, la  $25^\circ\text{C}$  [39,40].

Concentrația $\text{ZnCl}_2$ , g/l	313	407	510	597	734
pH	6,50	6,15	6,22	6,15	6,70
$\alpha$ , %	98,2	98,0	98,0	98,3	98,9



**Figura 3.** Dependența gradului de separare ( $\alpha$ ) a zincului de raportul  $NH_3:Zn^{2+}$  (masic și molar), la un raport molar  $(NH_4)_2HPO_4:Zn^{2+} = 1:1$ , la  $25^\circ C$ .

Din aceste date rezultă că în condițiile optime de pH gradul de separare a zincului practic nu depinde de concentrația inițială a soluțiilor de clorură de zinc.

#### - Temperatura [40]

Datele experimentale asupra dependenței gradului de separare a zincului ( $\alpha$ ) de temperatură, în condiții optime de pH sunt redate în tabelul 4.

Din aceste date rezultă că, în condiții optime de pH, gradul de separare a zincului din soluțiile de clorură de zinc nu este influențat practic de temperatură în limitele studiate. Din studiul efectuat rezultă că temperatura optimă pentru desfășurarea procesului de obținere a fosfatului de zinc-amoniu se situează în jurul valorii de  $65^\circ C$ .

**Tabelul 4.** Dependența gradului de separare a zincului ( $\alpha$ ) de temperatură pentru o soluție de 5 10 g / l  $\text{ZnCl}_2$ , la raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Zn}^{2+} = 1:1$ , la pH optim [40].

Temperatura, °C	20	35	55	65	80
pH	7,2	7,4	7,3	6,6	6,6
$\alpha$ , %	97,6	97,1	97,1	96,9	97,1

În aceste condiții rezultă un precipitat de fosfat de zinc-amoniu ușor de decantat, de filtrat și de spălat.

**- Raportul molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Zn}^{2+}$  [40]**

Datele experimentale privind influența raportului molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Zn}^{2+}$  asupra gradului de separare a zincului ( $\alpha$ ), în condiții optime de pH sunt redată în tabelul 5.

**Tabelul 5.** Dependența gradului de separare a zincului ( $\alpha$ ) de raportul molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Zn}^{2+}$ , pentru o soluție de 5 10 g / l  $\text{ZnCl}_2$ , la pH optim, la 65°C [40].

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Zn}^{2+}$	1	1,025	1,050	1,100
pH	6,6	7,2	7,3	7,3
$\alpha$ , %	96,9	97,6	97,8	99,0

Din aceste date rezultă că, în condiții optime de pH, gradul de separare a zincului din soluțiile de clorură de zinc este influențat de raportul  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Zn}^{2+}$ , crescând cu mărirea acestuia. Din considerente economice raportul ce poate fi folosit practic este  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Zn}^{2+} = 1,025:1$ .

**- Durata procesului [40]**

Din datele experimentale rezultă că pentru obținerea unui precipitat de fosfat de zinc-amoniu ușor de decantat, de filtrat și spălat este necesară o durată a procesului de 45-60 minute.

— // —

Condițiile optime ale procesului ce determină un grad maxim de separare a zincului ( $\alpha=98\%$ ), respectiv formarea unui precipitat de fosfat de zinc-amoniu ușor de decantat, filtrat și spălat sunt: pH=6-7, raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Zn}^{2+} = 1,025:1$ , temperatura aproximativ  $65^\circ\text{C}$  și durata procesului 45-60 min.

**2. Studii asupra compoziției chimice a produselor obținute**

[39,40]

Datele experimentale asupra compoziției chimice a unor produși obținuți la tratarea soluțiilor de clorură de zinc cu fosfat diamoniacal și neutralizare cu amoniac, în funcție de parametrii studiați, sunt prezentate în tabelele 6-9.

**Tabelul 6.** Compoziția chimică a produselor obținute la neutralizarea cu amoniac a soluției cu  $5,10 \text{ g/l ZnCl}_2$ , la diferite valori ale pH-ului masei de reacție, la raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Zn}^{2+} = 1:1$ , la  $25^\circ\text{C}$  [39].

Nr. crt.	pH	Conținutul, %		
		N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Zn
1	2,45	7,54	39,48	36,92
2	2,99	7,98	39,00	36,00
3	3,96	7,86	39,39	36,82
4	6,22	7,76	39,67	36,48
5	6,90	7,65	39,26	36,40
6	7,96	7,50	39,22	36,90
7	8,83	7,77	39,00	36,84

**Tabelul 7.** Compoziția chimică a produselor obținute la neutralizarea cu amoniac a soluției de clorură de zinc de diferite concentrații, la raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Zn}^{2+} = 1:1$ , la pH optim, la 25°C [39].

Nr. crt.	Concentrația, g/l	pH	Conținutul, %		
			N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Zn
1	3 13	6,50	7,64	39,10	36,00
2	407	6,15	7,64	39,00	36,60
3	5 10	6,22	7,76	39,57	36,50
4	597	6,15	7,95	39,58	36,25
5	775	6,75	8,30	39,13	36,23

**Tabelul 8.** Compoziția chimică a produselor obținute la neutralizarea cu amoniac a soluției cu 5 10 g / l ZnCl<sub>2</sub>, la diferite temperaturi, la raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Zn}^{2+} = 1:1$ , la pH optim [40].

Nr. crt.	Temperatura, °C	pH	Conținutul, %		
			N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Zn
1	20	7,2	7,54	39,85	36,51
2	35	7,4	7,98	39,50	36,43
3	55	7,3	7,86	39,60	36,33
4	65	6,6	7,76	39,02	37,20
5	80	6,6	7,65	39,40	36,90

**Tabelul 9.** Compoziția chimică a produselor obținute la neutralizarea cu amoniac a soluției cu 5 10 g / l  $ZnCl_2$ , la diferite rapoarte molare  $(NH_4)_2HPO_4 : Zn^{2+}$ , la pH optim, la 65°C [40].

Nr. crt.	$(NH_4)_2HPO_4 : Zn^{2+}$	pH	Conținutul, %		
			N	$P_2O_5$	Zn
1	1	6,6	7,76	39,02	37,20
2	1,025	7,2	7,77	39,06	37,05
3	1,050	7,3	7,64	39,60	36,76
4	1,100	7,3	7,76	39,90	36,90

Din aceste date rezultă că, compoziția produsilor obținuți, în limita erorilor experimentale, coincide cu cea a fosfatului de zinc-amoniu  $ZnNH_4PO_4$ .

### 3. Studii röntgenografice [39,40]

Produsele obținute la prelucrarea soluțiilor de clorură de zinc cu fosfat diamoniacal și amoniac au fost supuse analizei röntgenografice. Difractogramele obținute sunt asemănătoare pentru toate produsele (figura 4), indicând aceeași compoziție de fază și structură, corespunzătoare fosfatului de zinc-amoniu  $ZnNH_4PO_4$ , ceea ce este în concordanță cu datele din literatură [100, 101].

Diagrama de raze X, construită pe baza difractogramelor produselor obținute (tabelele 6-9), este redată în figura 5.



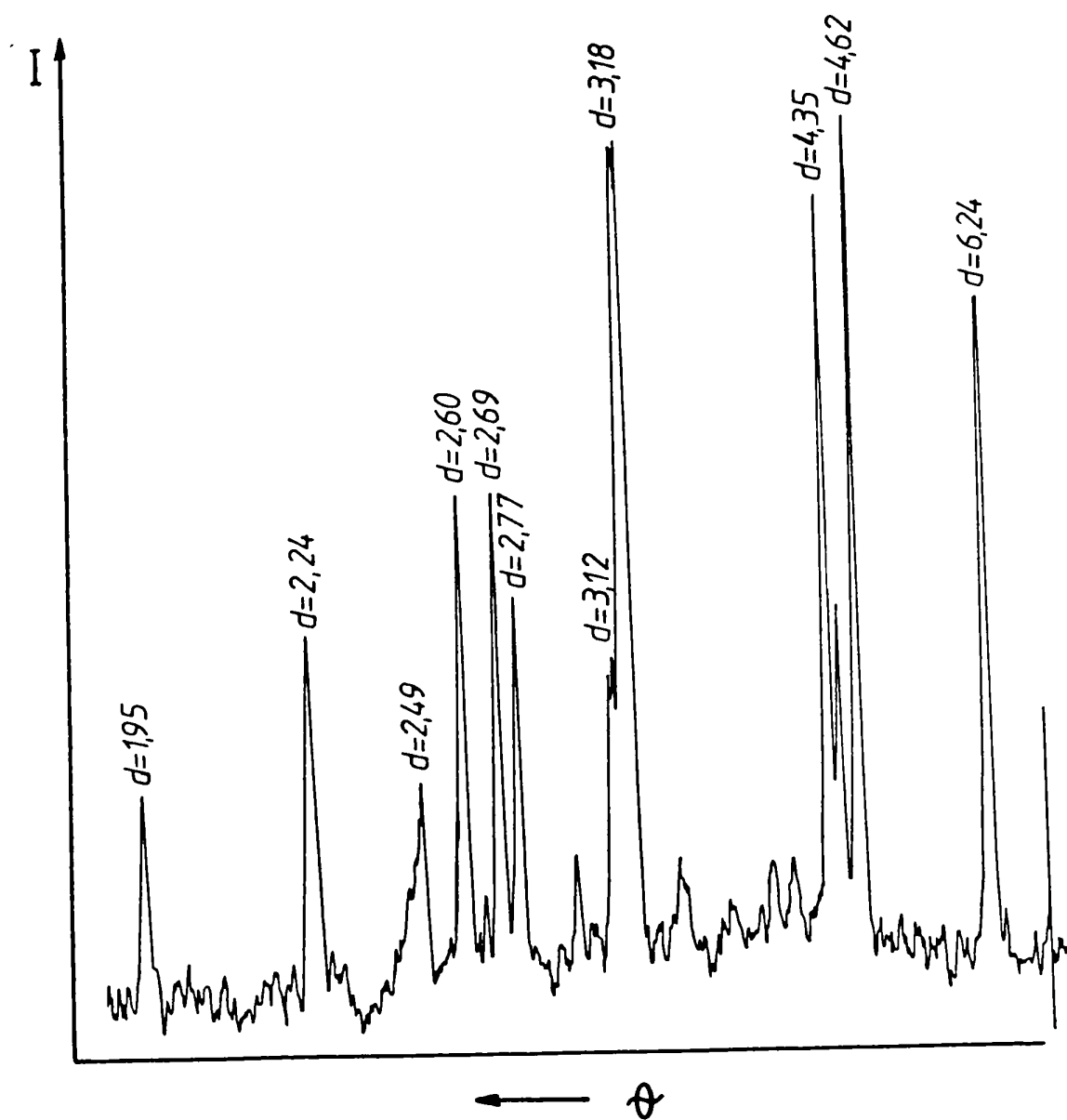


Figura 4. Difractograma de raze X pentru produsul obținut la pH=6,6 și 65°C.

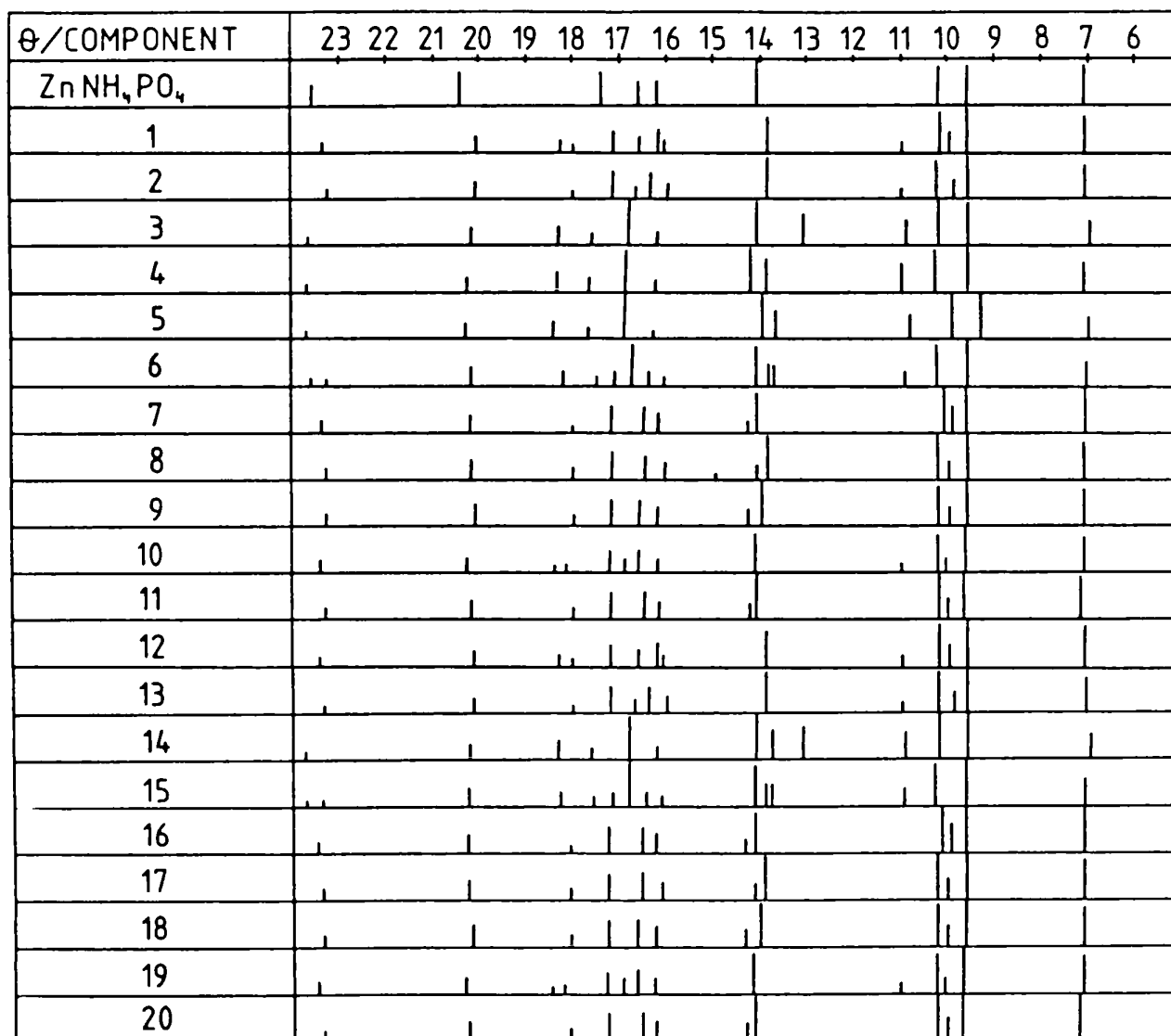


Figura 5. Diagrama de raze X pentru produsele obținute.

#### 4. Studii IR

Produsele solide obținute experimental au fost supuse analizei spectrofotometrice de absorbție în infraroșu (IR). Spectrele IR sunt asemănătoare pentru toate produsele (figura 6).

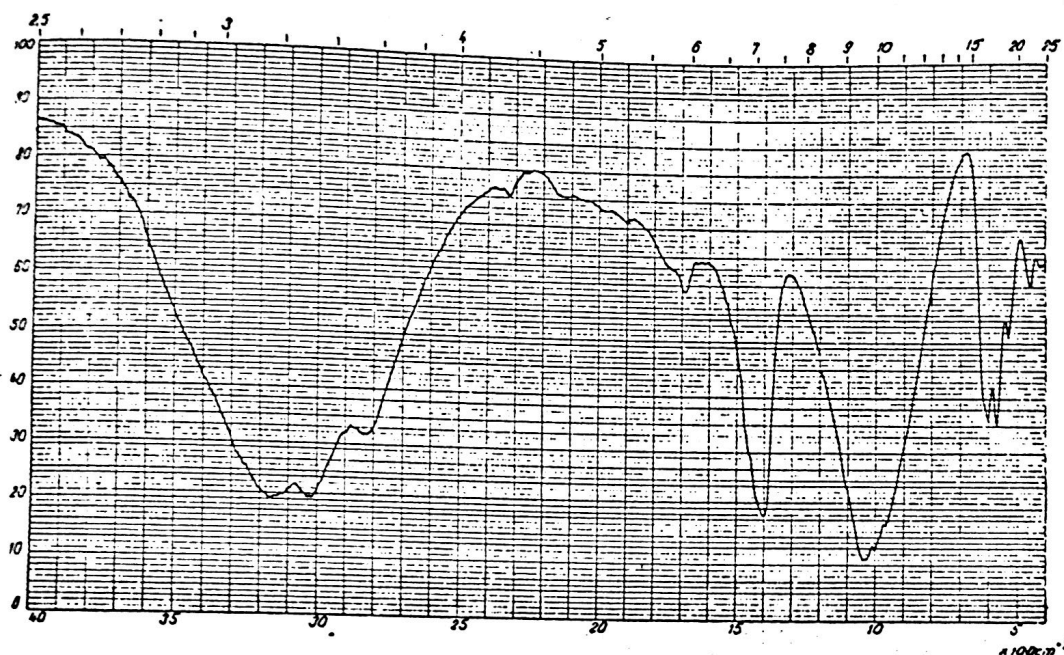


Figura 6. Spectrul IR pentru produsul obținut la pH=6,6 și 65°C.

Cu ajutorul spectrului IR s-au stabilit domeniile de frecvență a unor benzi caracteristice (tabelul 10).

**Tabelul 10.** Domeniile de frecvență a benzilor caracteristice din spectrul IR (figura 6).

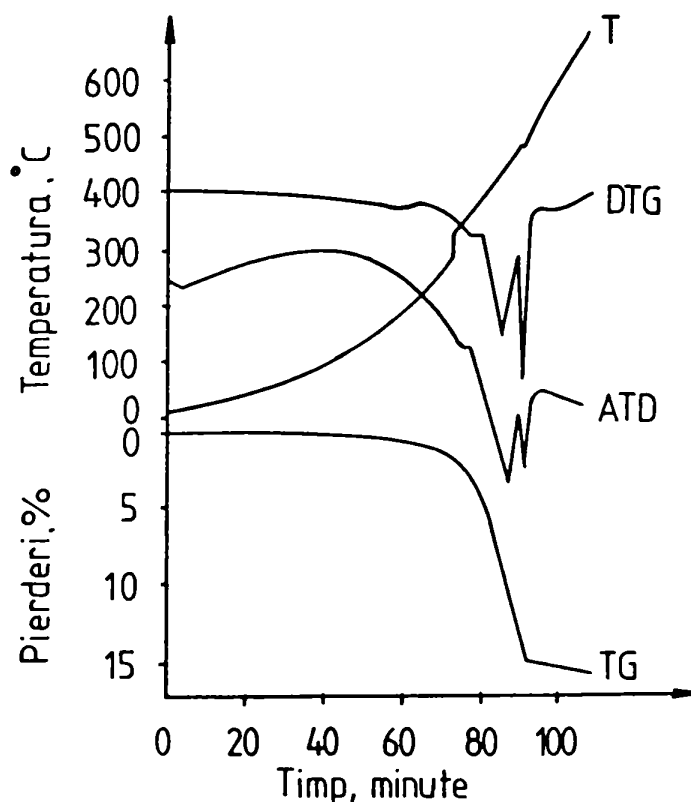
Gruparea	Domeniul de frecvență, $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{PO}_4^{3-}$	1040, 600-520
$\text{NH}_4^+$	3 180-3030, 1400

Aceste date sunt în concordanță cu cele din literatura de specialitate [100, 102- 104].

Ele arată că în procesul de prelucrare a soluțiilor de clorură de zinc tehnică cu fosfat diamoniacal și amoniac se formează produse al căror component principal este fosfatul de zinc-amoniu  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$ .

### 5. Studii termogravimetrice și termodiferențiale [39,40]

În vederea determinării stabilității termice și a compoziției, produsele obținute au fost supuse unui studiu termogravimetric și termodiferențial. Curbele termogravimetrice și termodiferențiale sunt asemănătoare pentru toate produsele studiate (figura 7).



**Figura 7.** Curbele T, TG, ATD și DTG pentru fosfatul de zinc-amoniu obținut la pH=6,6 și temperatura de 65°C.

Din termograme se constată că procesul de descompunere termică decurge în trei etape.

Prima etapă, în intervalul de temperatură 100-380°C, este caracterizată prin pierderi de masă relativ mici (curba TG), determinate de eliminarea umidității și a unei părți din amoniacul conținut în fosfatul de zinc-amoniu.

A doua etapă, în intervalul de temperatură 380-480°C, este caracterizată printr-o viteză mare a procesului de descompunere și pierderi de masă însemnate (~15%). În această etapă are loc eliminarea totală a amoniacului din produs și începe procesul de transformare a fosfatului în pirofosfat.

A treia etapă, în intervalul 480-600°C, se caracterizează printr-o viteză mică a procesului de descompunere determinată de definitivarea formării pirofosfatului de zinc.

Efectele termice ce apar la 380°C, 440°C și 475°C corespund eliminării amoniacului și transformării fosfatului de zinc-amoniu în pirofosfat. Studiile termogravimetrice și termodiferențiale arată că produsele obținute la tratarea soluțiilor de clorură de zinc cu fosfat diamoniacal și amoniac corespund fosfatului de zinc-amoniu  $ZnNH_4PO_4$ , ceea ce corespunde cu datele din literatură [100].

## 6. Concluzii

Din studiile efectuate rezultă că prin prelucrarea soluțiilor de clorură de zinc tehnică cu fosfat diamoniacal și amoniac se poate obține fosfat de zinc-amoniu.

Datele experimentale arată că între raportul  $NH_3/Zn^{2+}$  și pH-ul masei de reacție există o interdependență bine definită.

Cercetările de laborator au permis să se stabilească condițiile optime ale procesului de obținere a fosfatului de zinc-amoniu.

Studiile privitoare la compoziția chimică și de fază, termogravimetrice și termodiferențiale au arătat că produsele obținute în procesul de prelucrare a soluțiilor de clorură de zinc cu fosfat diamoniacal și amoniac corespund fosfatului de zinc-amoniu  $ZnNH_4PO_4$ .

## ***D.STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBȚINERE A FOSFATULUI DE ZINC-AMONIU DIN SOLUȚII REZIDUALE DE CLORURĂ DE ZINC [41]***

### ***1. Studii asupra procesului de separare a zincului din soluție [41]***

#### **a.pH-ul masei de reacție**

Soluția reziduală de clorură de zinc cu conținut de clorură de fier s-a tratat cu fosfat diamoniacal la un raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) = 1,025:1$  și apoi s-a neutralizat cu amoniac.

La prelucrarea cu amoniac a masei de reacție s-a urmărit dependența pH-ului masei de reacție de raportul  $\text{NH}_3:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ , întrucât pH-ul este parametrul de control al procesului.

Datele experimentale obținute sunt redată în tabelele 11 și 12, respectiv figura 8.

După adăosul fosfatului diamoniacal masa de reacție are  $\text{pH}=3$ , acesta reprezentând punctul de plecare al neutralizării cu amoniac. Se observă o dependență bine definită între pH-ul masei de reacție și raportul  $\text{NH}_3:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ . Odată cu mărirea raportului  $\text{NH}_3:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$  se constată o creștere lentă a pH-ului până la  $\text{pH}=3,5$  și la  $\text{pH}>8$ , iar în intervalul de  $\text{pH}=3,5-8$  creșterea acestuia este bruscă. La  $\text{pH}>8$ , mărirea raportului  $\text{NH}_3:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$  determină creșterea presiunii parțiale a amoniacului deasupra sistemului, ceea ce duce la pierderi însemnate de amoniac.

#### **b. Gradul de separare a zincului din soluție**

Pentru stabilirea condițiilor optime de separare a zincului din soluțiile reziduale de clorură de zinc sub formă de fosfat de zinc-amoniu, s-a studiat influența anumitor factori

(pH-ul final al masei de reacție, concentrația clorurii ferice, temperatura, durata procesului) asupra gradului de separare a zincului.

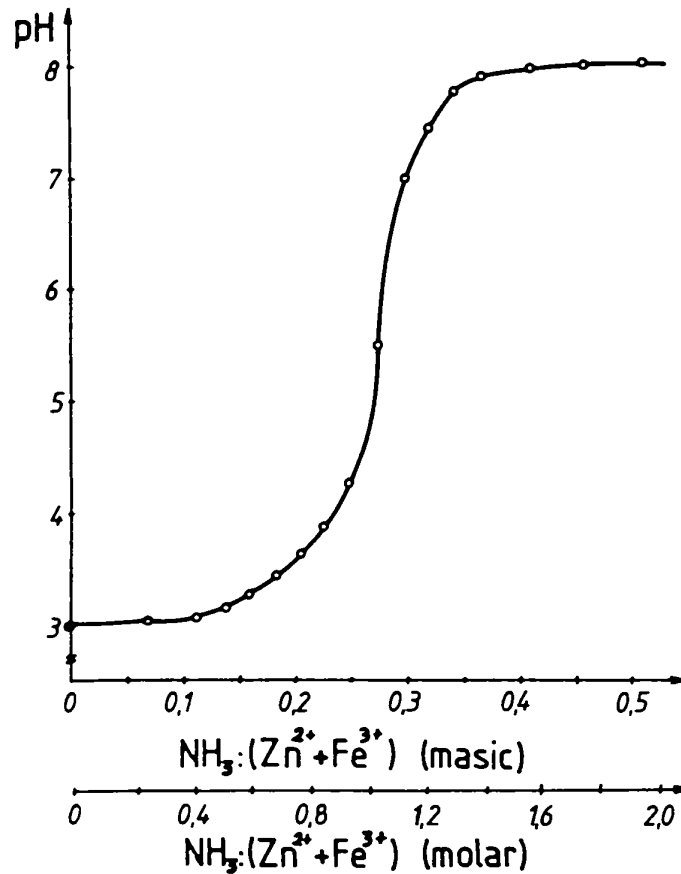
**Tabelul 11.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul  $\text{NH}_3:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$  (molar și masic) pentru o soluție cu un conținut de 528 g / l  $\text{ZnCl}_2$  și 53 g / l  $\text{FeCl}_3$  la raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) = 1,025:1$  (soluție saturată de fosfat diamoniacal), la 25°C.

Nr. crt.	pH	$\text{NH}_3:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$			
		$\text{NH}_3$ adăugat		$\text{NH}_3$ total	
		molar	masic	molar	masic
1	3,00	0	0	2,197	0,580
2	3,01	0,257	0,068	2,455	0,647
3	3,08	0,429	0,114	2,626	0,693
4	3,15	0,515	0,137	2,712	0,715
5	3,26	0,601	0,160	2,798	0,738
6	3,41	0,686	0,182	2,883	0,760
7	3,61	0,772	0,205	2,969	0,783
8	3,88	0,858	0,228	3,055	0,806
9	4,27	0,994	0,251	3,141	0,828
10	5,54	1,029	0,274	3,226	0,851
11	7,00	1,115	0,296	3,312	0,874
12	7,46	1,201	0,319	3,398	0,896
13	7,75	1,287	0,342	3,484	0,919
14	7,84	1,373	0,365	3,570	0,952
15	8,00	1,544	0,410	3,741	0,987
16	8,03	1,716	0,456	3,913	1,032
17	8,19	1,887	0,501	4,084	1,077

**Tabelul 12.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul  $\text{NH}_3:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$  (molar și masic) pentru o soluție cu un conținut de 528 g / l  $\text{ZnCl}_2$  și 53 g / l  $\text{FeCl}_3$  la raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) = 1,025:1$  (fosfat diamoniacal solid), la 25°C.

Nr. crt.	pH	$\text{NH}_3:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$			
		NH <sub>3</sub> adăugat		NH <sub>3</sub> total	
		molar	masic	molar	masic
1	2,76	0	0	0	0
2	2,79	0,179	0,046	2,370	0,625
3	2,85	0,346	0,091	2,543	0,671
4	3,00	0,518	0,139	2,715	0,716
5	3,55	0,691	0,183	2,888	0,762
6	4,21	0,744	0,196	2,940	0,775
7	4,47	0,778	0,205	2,975	0,785
8	5,20	0,864	0,228	3,095	0,816
9	5,73	0,917	0,242	3,112	0,821
10	5,75	0,951	0,251	3,149	0,830
11	6,00	1,003	0,264	3,199	0,844
12	6,08	1,037	0,273	3,234	0,853
13	6,92	1,124	0,296	3,321	0,876
14	6,96	1,089	0,287	3,285	0,866
15	7,69	1,210	0,319	3,407	0,898
16	7,71	1,176	0,310	3,372	0,889
17	8,00	1,263	0,333	3,458	0,912
18	8,19	1,556	0,410	3,753	0,990
19	8,27	1,728	0,456	3,925	1,035
20	8,31	1,901	0,502	4,098	1,081





**Figura 8.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul  $\text{NH}_3:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$  (molar și masic) pentru o soluție cu un conținut de 528 g / l  $\text{ZnCl}_2$  și 53 g / l  $\text{FeCl}_3$ , la raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) = 1,025:1$  (soluție saturată de fosfat diamoniacal), la 25°C.

**- pH-ul masei de reacție**

Datele experimentale privind influența pH-ului masei de reacție asupra gradului de separare a zincului din soluție sunt redate în tabelul 13 și figura 9.

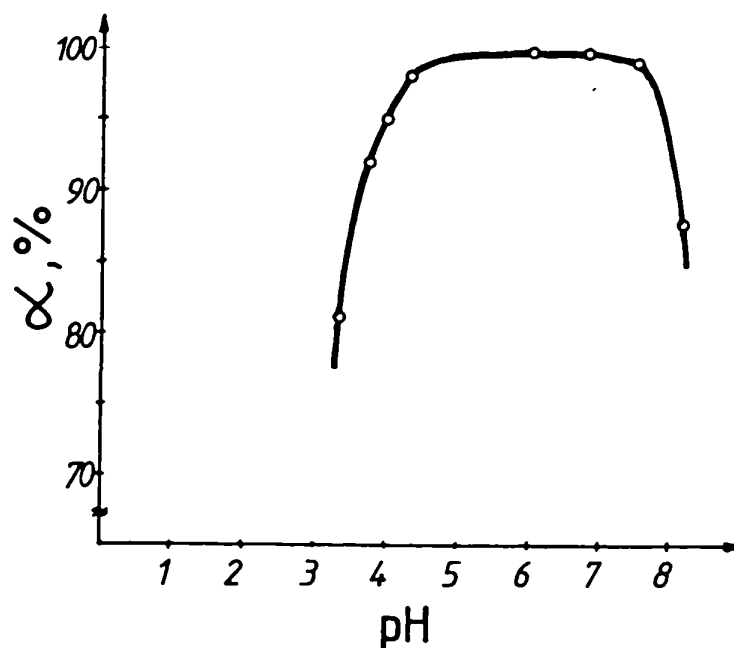
**Tabelul 13.** Dependența gradului de separare a zincului ( $\alpha$ ) de pH-ul final al masei de reacție, respectiv de raportul  $\text{NH}_3:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$  (molar și masic) pentru o soluție cu un conținut de 528 g / l  $\text{ZnCl}_2$  și 53 g / l  $\text{FeCl}_3$ , la raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) = 1,025:1$ , la 25°C.

Nr. crt.	$\text{NH}_3:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$		pH	$\alpha, \%$
	molar	masic		
1	0,675	0,178	3,39	81,10
2	0,815	0,215	3,72	92,17
3	0,900	0,237	4,03	94,98
4	0,955	0,255	4,36	98,31
5	1,040	0,280	6,07	99,93
6	1,095	0,295	6,81	99,88
7	1,230	0,328	7,57	99,35
8	1,887	0,501	8,19	87,96

Gradul de separare crește odată cu mărirea pH-ului masei de reacție până la pH=5, rămâne practic constant ( $\alpha \approx 99,9\%$ ) în intervalul de pH=5-7 și apoi scade. Scăderea gradului de separare a zincului la pH>7 al masei de reacție este cauzată de procesul de dizolvare a fosfatului de zinc-amoniu în prezența excesului de amoniac cu formare de complecși. Gradul maxim de separare al zincului corespunde domeniului de pH=5-7, respectiv unei variații restrânse a raportului  $\text{NH}_3:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$  (figura 10).

Fierul din soluție formează fosfați complecși de fier-amoniu care, până la pH=7, trec complet în precipitat. La pH>7, fosfații complecși apar în formă coloidală de tipul  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [20].

În domeniul pH-ului optim se formează un precipitat ușor de decantat, filtrat și spălat.



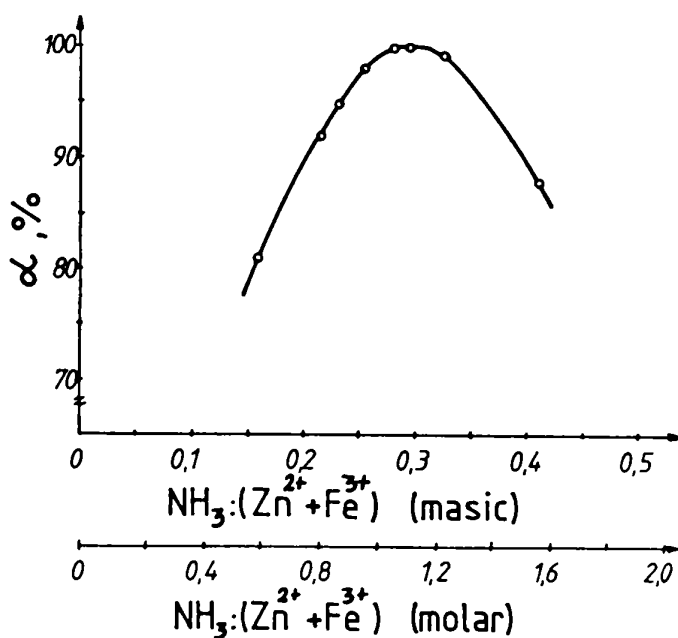
**Figura 9.** Dependența gradului de separare a zincului ( $\alpha$ ) de pH-ul final al masei de reacție pentru o soluție cu un conținut de 528 g / l  $\text{ZnCl}_2$  și 53 g / l  $\text{FeCl}_3$ , la raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) = 1,025:1$ , la 25°C.

#### - Concentrația clorurii ferice

Datele experimentale, privind influența concentrației clorurii ferice asupra gradului de separare a zincului ( $\alpha$ ) din soluție, sunt redată în tabelul 14.

**Tabelul 14.** Dependența gradului de separare a zincului ( $\alpha$ ) din soluție de conținutul de  $\text{Fe}^{3+}$ , pentru o soluție cu un conținut de 528 g / l  $\text{ZnCl}_2$ , la raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) = 1,025:1$ , la pH=6,2 și 25°C.

$\text{Fe}^{3+}, \text{g/l}$	1,12	5,15	10,08	14,67	18,14
$\alpha, \%$	99,90	99,91	99,92	99,93	99,93



**Figura 10.** Dependența gradului de separare a zincului ( $\alpha$ ) de raportul  $\text{NH}_3:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$  (molar și masic) pentru o soluție cu un conținut de 528 g / l  $\text{ZnCl}_2$  și 53 g / l  $\text{FeCl}_3$ , la raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) = 1,025:1$ , la 25°C.

Se constată că la pH-ul optim gradul de separare a zincului din soluție nu depinde practic de concentrația clorurii ferice din soluție.

#### - Temperatura

Datele experimentale privind influența temperaturii asupra gradului de separare a zincului din soluție sunt redată în tabelul 15.

**Tabelul 15.** Dependența gradului de separare a zincului ( $\alpha$ ) de temperatură, pentru o soluție cu un conținut de 528 g / l  $\text{ZnCl}_2$  și 53 g / l  $\text{FeCl}_3$ , la un raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) = 1,025:1$ , la  $\text{pH}=6,2$ .

Temperatura, °C	25	35	45	55
$\alpha$ , %	99,93	99,93	99,93	99,93

Se constată că, la pH-ul optim, gradul de separare al zincului din soluție practic nu depinde de temperatură. Se consideră temperatura optimă 55°C întrucât se obține un precipitat ușor de decantat, filtrat și spălat.

#### - Durata procesului

Din datele experimentale rezultă că pentru obținerea unui precipitat ușor de decantat, filtrat și spălat este necesară o durată a procesului de 45-60 minute.

--- // ---

Condițiile optime ale procesului ce determină un grad maxim de separare a zincului ( $\alpha \approx 99,9\%$ ), respectiv formarea unui precipitat ușor de decantat, filtrat și spălat, sunt: raportul molar  $\text{NH}_3:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) = 1,025:1$  [40],  $\text{pH}=5-7$ , temperatura 55°C și durata procesului 45-60 minute.

## 2. Studii asupra compoziției chimice a produselor obținute [41]

Datele experimentale asupra compoziției chimice a unor produse obținute la tratarea soluțiilor industriale de clorură de zinc cu fosfat diamoniacal și neutralizare cu  $\text{NH}_3$ , în funcție de parametrii studiați, sunt redată în tabelele 16-20.

**Tabelul 16.** Compoziția chimică a produselor în funcție de pH-ul masei de reacție, la raport molar  $\text{NH}_3:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) = 1,025:1$ , la  $25^\circ\text{C}$ .

Nr. crt.	pH	Compoziția, %				
		N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl	Zn	Fe
1	3,40	12,27	31,34	14,85	19,43	2,09
2	6,20	12,76	30,60	13,72	20,14	2,00
3	8,19	11,03	35,16	11,10	21,80	1,94

**Tabelul 17.** Compoziția chimică a produselor în funcție de conținutul de fier al soluției de clorură de zinc, la raport molar  $\text{NH}_3:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) = 1,025:1$ , la pH=6,2 și la  $25^\circ\text{C}$ .

Nr. crt.	C <sub>Fe<sup>3+</sup></sub> , g/l	Compoziția, %				
		N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl	Zn	Fe
1	1,12	11,03	38,52	9,18	28,08	0,25
2	5,15	10,79	37,59	8,81	26,67	0,72
3	10,08	11,36	29,11	13,46	22,50	1,12
4	14,67	11,53	31,58	13,21	22,79	1,48
5	18,14	12,76	30,60	13,72	20,14	2,00

Din aceste date rezultă că produsele obținute din precipitatul spălat au o compoziție asemănătoare fosfaților complecși de zinc-amoniu  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$  și de fier-amoniu  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{H}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ceea ce coincide cu datele din literatură [20].

Produsele obținute din precipitatul nespălat conțin în proporție relativ mare și clorură de amoniu, ceea ce nu deranjează în cazul folosirii lor ca îngrășăminte.

**Tabelul 18.** Compoziția chimică a produselor în funcție de temperatură, la raport molar  $\text{NH}_3:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) = 1,025:1$ , la  $\text{pH}=6,2$ .

Nr. crt.	t, °C	Compoziția, %				
		N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl	Zn	Fe
1	25	12,76	30,60	13,72	20,14	2,00
2	35	11,28	35,04	12,93	20,93	1,89
3	45	12,11	22,59	12,94	21,25	1,88
4	55	12,27	30,18	14,48	19,89	1,87

**Tabelul 19.** Compoziția chimică a produselor în funcție de pH-ul masei de reacție și modul de utilizare a fosfatului diamoniacal (solid\* sau soluție saturată\*\*), la raport molar  $\text{NH}_3:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) = 1,025:1$ , la 25°C.

Nr. crt.	pH		Compoziția, %				
			N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl	Zn	Fe
1	6,2	**	12,76	30,60	13,72	20,14	2,00
2	6,2	*	11,40	24,20	21,80	16,50	1,49
3	8,2	**	11,03	35,16	11,10	21,80	1,4
4	8,3	*	15,36	30,60	22,65	16,47	1,48

**Tabelul 20.** Compoziția chimică a produselor obținute din soluții cu conținut de 528 g / l  $ZnCl_2$  și 52 g / l  $FeCl_3$ , la diferite temperaturi, la raport molar  $NH_3:(Zn^{2+} + Fe^{3+}) = 1,025:1$ , la pH=6,2.

Nr. crt.	n	t, °C	Compoziția, %				
			N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl	Zn	Fe
1	0	25	12,76	30,60	13,72	20,14	2,00
2	4:1	25	7,85	39,01	0,35	29,53	2,24
3	0	55	12,27	30,18	14,48	19,89	1,87
4	1:1	55	8,56	41,23	1,72	28,45	2,15

n = raportul dintre volumul apei de spălare și volumul masei de reacție.

### 3. Studii röntgenografice [41]

Produsele obținute au fost supuse analizei röntgenografice. Difractogramele obținute sunt asemănătoare pentru toate produsele (figura 11), indicând aceeași compoziție de fază și structură corespunzătoare componentului de bază, fosfat de zinc-amoniu, ceea ce coincide cu datele din literatură [10].

În figura 12 este redată diagrama de raze X, construită pe baza a două produse, unul obținut din precipitatul spălat (1), iar celălalt din precipitatul nespălat (2).



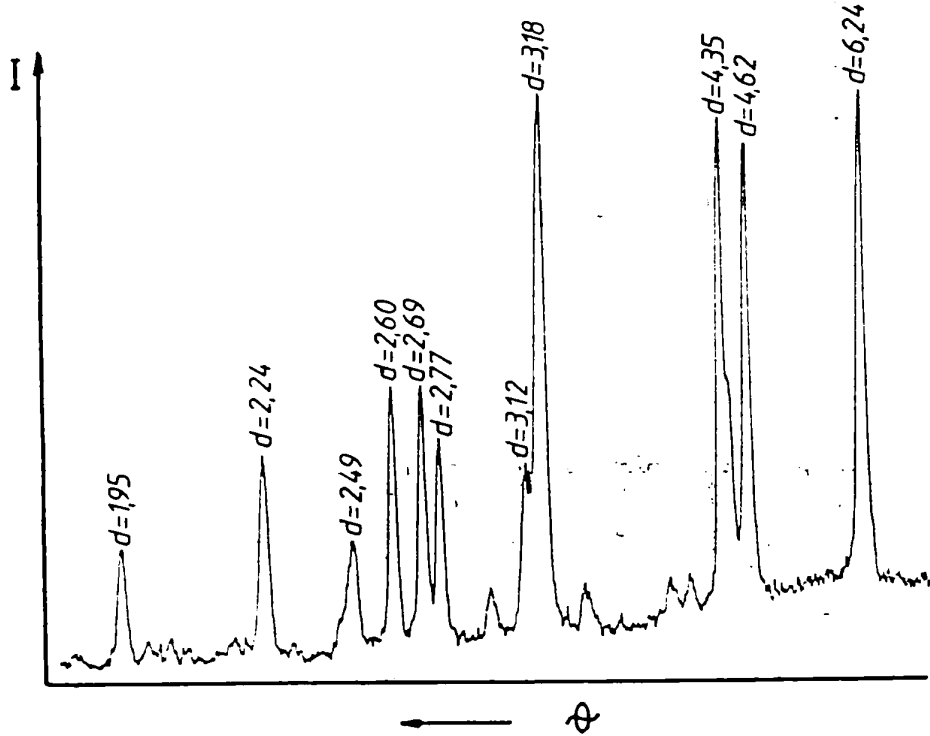


Figura 11. Difractograma produsului spălat obținut la pH=6,2.

$\theta$ / Component	20	19	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7
ZnNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>														
1														
2														

Figura 12. Diagrama de raze X pentru produsele obținute (probele 1 și 2 din tabelul 20).

#### 4. Studii IR

Produsele obținute experimental au fost supuse analizei spectrofotometrice de absorbție în infraroșu (IR). Spectrele IR sunt asemănătoare (figura 13).

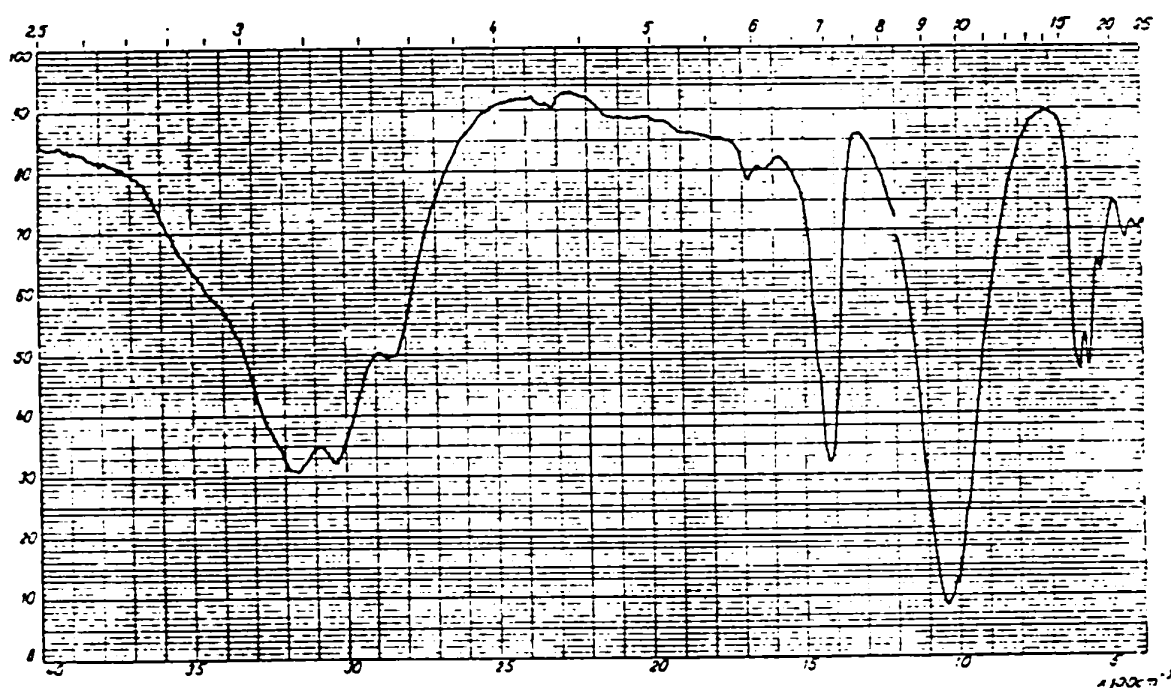


Figura 13. Spectrul IR pentru produsul obținut la pH=6,2, la 55°C.

Cu ajutorul spectrului IR s-au stabilit domeniile de frecvență a unor benzi caracteristice (tabelul 21).

**Tabelul 21.** Domeniile de frecvență a benzilor caracteristice din spectrul IR (figura 13).

Gruparea	Domeniul de frecvență, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$
$\text{PO}_4^{3-}$	1040, 6 10-540
$\text{NH}_4^+$	1420, 3 180-3040

Aceste date sunt în concordanță cu cele din literatura de specialitate [62, 100, 102-104]. Ele confirmă că în procesul de prelucrare a soluțiilor reziduale de clorură de zinc cu conținut de clorură de fier, cu fosfat diamoniacal și amoniac, rezultă produse, al căror component de bază este fosfatul de zinc-amoniu  $ZnNH_4PO_4$ .

### 5. Studii termogravimetrice și termodiferențiale

În vederea determinării stabilității termice și a compoziției lor, produsele obținute au fost supuse unui studiu termogravimetric și termodiferențial. Curbele termogravimetrice și termodiferențiale sunt asemănătoare pentru toate produsele studiate (figura 14).

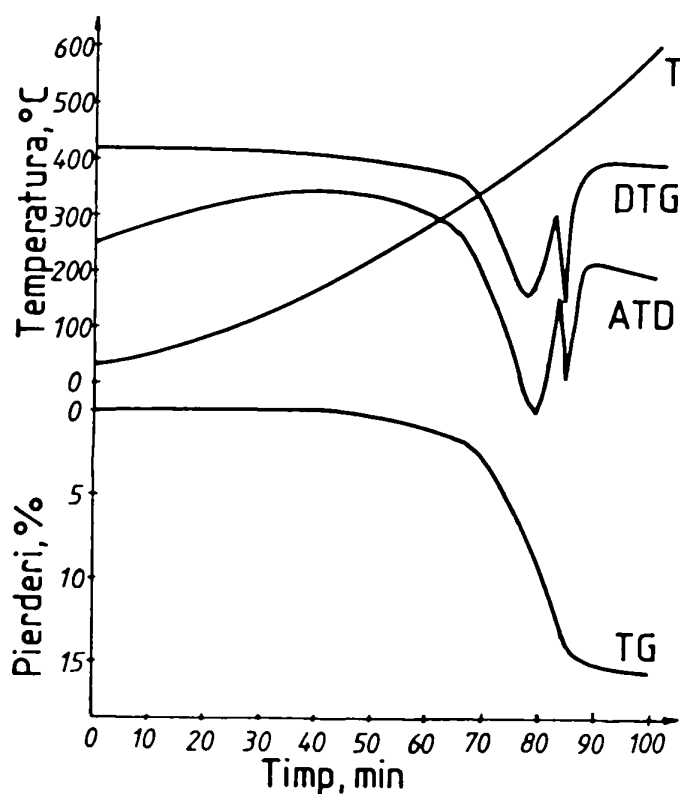


Figura 14. Curbele T, TG, ATD și DTG pentru produsul obținut.

Din termogramă se constată că procesul decurge în trei etape.

Prima etapă, în intervalul 100-320°C, este caracterizată prin pierderi relativ mici (curba TG), determinate de eliminarea umidității și a unei părți din amoniacul conținut în produs.

A doua etapă, în intervalul de temperatură 320-450°C, este caracterizată printr-o viteză mare a procesului de descompunere și pierderi de masă însemnate ( $\approx 15\%$ ). În această etapă se elimină total amoniacul din produs și începe procesul de transformare a fosfatului în pirofosfat.

A treia etapă, în intervalul 475-600°C, se caracterizează printr-o viteză mică a procesului de descompunere, determinată de continuarea procesului de formare a pirofosfatului de zinc.

Efectele termice, ce apar la 390°C și 450°C, corespund eliminării amoniacului și transformării fosfatului în pirofosfat [39, 40, 100].

Studiile termogravimetrice și termodiferențiale arată că produsele obținute la tratarea soluțiilor reziduale de clorură de zinc cu fosfat diamoniacal și amoniac au ca și component principal fosfatul de zinc-amoniu  $ZnNH_4PO_4$ .

## 6. Concluzii

Prin prelucrarea cu fosfat diamoniacal și amoniac a soluțiilor reziduale de clorură de zinc se pot obține produse a căror component principal este fosfatul de zinc-amoniu.

Datele experimentale arată că între raportul  $NH_3:(Zn^{2+} + Fe^{3+})$  și pH-ul masei de reacție există o dependență bine definită.

Cercetările experimentale privind influența diferiților factori asupra gradului de separare a zincului din soluțiile reziduale de clorură de zinc, au permis să se stabilească condițiile optime ale procesului de obținere a fosfatului de zinc-amoniu.

Studiile întreprinse asupra compoziției chimice și de fază, studiile termogravimetrice și termodiferențiale arată că produsele obținute în procesul de

prelucrare cu fosfat diamoniacal și amoniac a soluțiilor reziduale de clorură de zinc cu conținut de clorură de fier corespund fosfatului de zinc-amoniu  $ZnNH_4PO_4$ , iar fierul este conținut în produse sub formă de fosfat de fier- amoniu  $Fe(NH_4)_2H(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ .

# CAPITOLUL V

## STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBȚINERE A FOSFATULUI DE MANGAN-AMONIU [44]

### *1. Generalități*

Fosfatul de mangan-amoniu poate fi utilizat ca îngrășământ complex primar cu microelementul mangan [1,2] în care manganul este legat chimic de macroelementele azot și fosfor, ceea ce determină o eficiență sporită a procesului de asimilare a îngrășămintelor de către plante. Fosfatul de mangan-amoniu poate fi folosit la obținerea îngrășămintelor solide cu microelementul mangan [1,2] și ca fosfat tehnic [20].

Fosfatul de mangan-amoniu se poate obține prin tratarea soluțiilor de acid fosforic cu sulfat de mangan și neutralizare cu amoniac [1].

Unele deșeuri industriale sau soluții reziduale cu conținut de mangan pot fi folosite la obținerea fosfatului de mangan-amoniu. În procesul de obținere a bioxidului de mangan depolarizant rezultă ca produs secundar soluții de sulfat de mangan [1,105]. Aceste soluții pot fi folosite la obținerea fosfatului de mangan-amoniu.

În lucrarea de față se prezintă cercetările de laborator asupra procesului de obținere a fosfatului de mangan-amoniu prin prelucrarea cu fosfat diamoniacal și amoniac a soluțiilor de sulfat de mangan.

## 2. Modul de lucru

La un volum bine determinat de soluție de sulfat de mangan de o anumită concentrație s-a adăugat soluție saturată de fosfat diamoniacal pentru realizarea unui raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Mn}^{2+}=1,02:1$ . Masa de reacție rezultată s-a prelucrat cu amoniac (în soluție), sub continuă agitare, la temperatură constantă și la o valoare bine definită a pH-ului.

Masei de reacție i s-a determinat pH-ul la diferite rapoarte  $\text{NH}_3:\text{Mn}^{2+}$ , luându-se în considerare amoniacul adăugat în soluție.

Produsul precipitat separat de soluție prin filtrare a fost uscat în etuvă, la  $50^\circ\text{C}$ .

În soluție și în filtrat s-a determinat concentrația manganului, iar produsul solid a fost supus unui studiu complex (analiză chimică, analiză roentgenografică, analiză IR, analiză termogravimetrică și termodiferențială). Conținutul de mangan în soluție și în filtrat s-a determinat prin metoda complexonometrică, în prezență de eriocrom T [106] și spectrofotometric [99].

Conținutul de azot și pentoxid de fosfor s-a determinat prin metode volumetrice clasice [98].

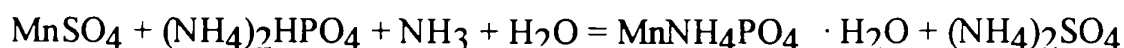
Spectrele de raze X s-au înregistrat la un difractometru TUR-M-61 cu radiație  $K\alpha_{\text{Cu}}$ .

Spectrele IR s-au înregistrat la un spectrofotometru SPECORD IR-75, în intervalul de frecvență  $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ , folosind metoda pastilării în bromură de potasiu [99].

Curbele termice și termogravimetrice s-au înregistrat la un derivatograf MOM-Paulik-Paulik-Erdely, Budapesta.

### ***3. Studii asupra procesului de separare a manganului din soluție***

Procesul de obținere a fosfatului de mangan-amoniu prin prelucrarea cu fosfat diamoniacal și amoniac a soluțiilor de sulfat de mangan are la bază reacția:



Cercetările de laborator au urmărit stabilirea condițiilor optime ale procesului de obținere a fosfatului de mangan-amoniu prin prelucrare cu fosfat diamoniacal și amoniac a soluțiilor de sulfat de mangan în vederea realizării unui grad maxim de separare a manganului din soluție.

#### **a. pH-ul masei de reacție**

Intrucât pH-ul masei de reacție constituie parametrul de control al procesului de neutralizare cu amoniac a acesteia s-a determinat dependența pH-ului de raportul  $\text{NH}_3:\text{Mn}^{2+}$ . Datele experimentale obținute sunt prezentate în tabelul 22 și figura 15.

După adăugarea fosfatului diamoniacal, masa de reacție are  $\text{pH}=4$ . Acesta reprezintă punctul de plecare al procesului de neutralizare cu amoniac.

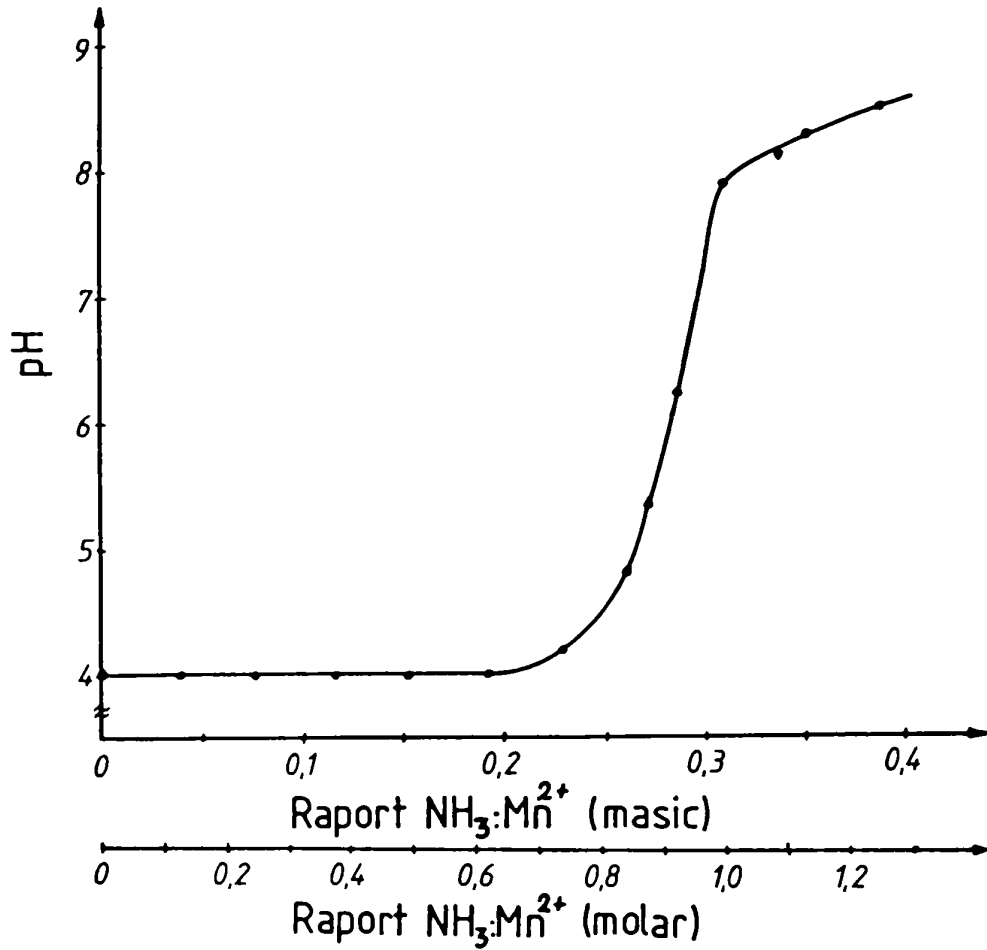
Datele experimentale arată o dependență bine definită între pH-ul masei de reacție și raportul  $\text{NH}_3:\text{Mn}^{2+}$ . Curba dependenței prezintă patru domenii. Până la raportul molar  $\text{NH}_3:\text{Mn}^{2+}=0.65:1$  pH-ul masei de reacție rămâne constant ( $\text{pH}=4$ ). La raport molar  $\text{NH}_3:\text{Mn}^{2+}=(0.65-0.85):1$  se constată o creștere lentă a pH-ului. La raport molar  $\text{NH}_3:\text{Mn}^{2+}=(0.85-1):1$  creșterea pH-ului este bruscă. La raport molar  $\text{NH}_3:\text{Mn}^{2+}>1$  creșterea pH-ului este lentă. În acest domeniu crește presiunea parțială a amoniacului deasupra sistemului, ceea ce duce la pierderi însemnate de amoniac.

Pe baza datelor experimentale anterioare [40] s-a admis în cercetările de laborator un exces de 2% a fosfatului diamoniacal față de cantitatea stoichiometrică necesară procesului.



**Tabelul 22.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul  $\text{NH}_3:\text{Mn}^{2+}$ , pentru o soluție cu un conținut de 15 lg / l  $\text{MnSO}_4$ , la raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Mn}^{2+} = 1,02:1$ , la 25°C.

Nr. crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{Mn}^{2+}$			
		$\text{NH}_3$ adăugat		$\text{NH}_3$ total	
		molar	masic	molar	masic
1	4	0	0	2,040	0,631
2	4	0,124	0,038	2,164	0,699
3	4	0,248	0,077	2,228	0,707
4	4	0,372	0,115	2,412	0,746
5	4	0,496	0,153	2,536	0,784
6	4	0,620	0,192	2,660	0,822
7	4,2	0,744	0,230	2,784	0,861
8	4,8	0,843	0,261	2,883	0,891
9	5,4	0,868	0,268	2,908	0,899
10	6,3	0,917	0,283	2,957	0,914
11	6,4	0,923	0,285	2,963	0,916
12	7,9	0,992	0,307	3,032	0,937
13	8,1	1,084	0,335	3,124	0,966
14	8,3	1,116	0,345	3,156	0,975
15	8,5	1,240	0,383	3,280	1,014



**Figura 15.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul  $\text{NH}_3:\text{Mn}^{2+}$  (masic și molar) pentru o soluție cu un conținut de 15 g / l  $\text{MnSO}_4$ , la raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Mn}^{2+} = 1,02:1$ , la 25°C.

### **b. Gradul de separare al manganului din soluție**

Pentru stabilirea condițiilor optime ale procesului de obținere a fosfatului de mangan-amoniu din soluțiile de sulfat de mangan prin prelucrare cu fosfat diamoniacal și amoniac s-a studiat influența anumitor factori (pH-ul final al masei de reacție, temperatura, concentrația sulfatului de mangan, durata procesului) asupra gradului de separare a manganului.

#### **- pH-ul masei de reacție**

Datele experimentale privind influența pH-ului masei de reacție asupra gradului de separare a manganului din soluție sunt redate în tabelul 23 și figura 16.

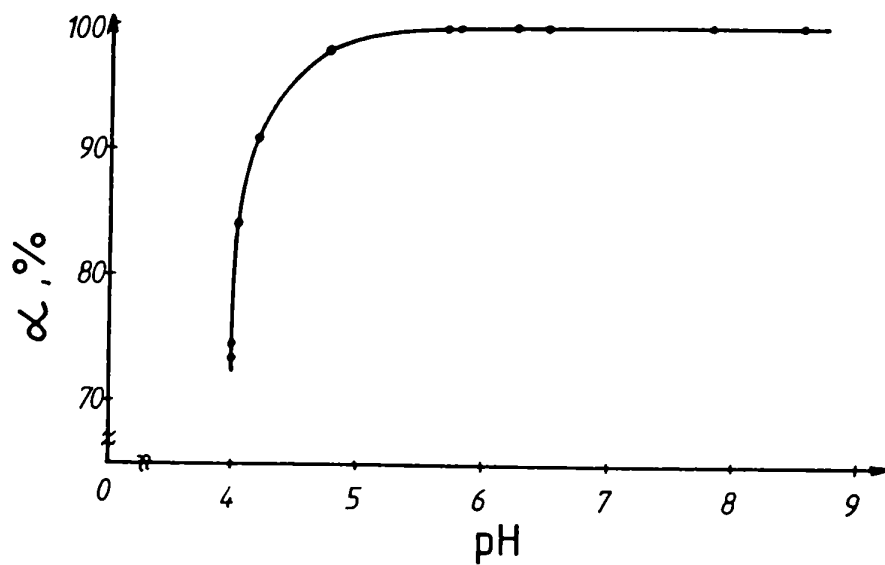
Până la un pH=5 gradul de separare a manganului din soluție crește brusc. La pH=5-6.5 creșterea gradului de separare este lentă și atinge valoarea maximă ( $\alpha \approx 100\%$ ) la pH $\geq$ 6.5. Gradul maxim de separare ( $\alpha \approx 100\%$ ) corespunde unui raport molar  $\text{NH}_3:\text{Mn}^{2+} \geq 1:1$  (figura 17).

Gradul de separare a manganului din soluție după adăugarea fosfatului diamoniacal este  $\alpha=72\%$ . La temperatura de 25°C, în aceste condiții, se formează un precipitat microcristalin care înglobează întreaga fază lichidă și este foarte greu de filtrat și spălat. La temperatura de 60°C se obține un precipitat microcristalin, care se decantează și se filtrează ușor.

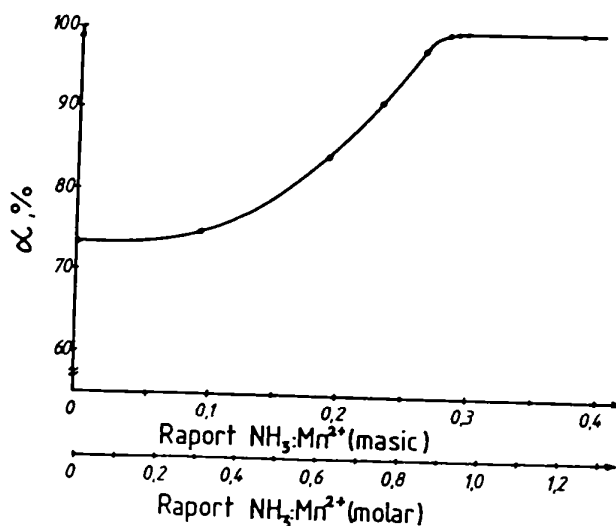
Neutralizarea cu amoniac a masei de reacție determină formarea unor precipitate ușor decantabile, respectiv ușor de filtrat și spălat.

**Tabelul 23.** Dependența gradului de separare ( $\alpha$ ) a manganului din soluție de pH-ul masei de reacție, respectiv de raportul  $\text{NH}_3:\text{Mn}^{2+}$  (molar și masic), pentru o soluție cu un conținut de 15 g / l  $\text{MnSO}_4$ , la raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Mn}^{2+}=1,02:1$ , la 25°C.

Nr. crt.	$\text{NH}_3:\text{Mn}^{2+}$		pH	$\alpha$ , %
	molar	masic		
1	0	0	4	73,00
2	0,310	0,096	4	74,70
3	0,620	0,192	4,05	84,13
4	0,744	0,230	4,22	91,10
5	0,845	0,262	4,77	97,40
6	0,890	0,277	5,70	99,70
7	0,900	0,279	5,80	99,90
8	0,917	0,283	6,25	99,90
9	0,942	0,291	6,50	100
10	0,992	0,307	7,80	100
11	1,240	0,383	8,50	100



**Figura 16.** Dependența gradului de separare ( $\alpha$ ) a manganului din soluție de pH-ul masei de reacție, pentru o soluție cu un conținut de 15 g / l  $\text{MnSO}_4$ , la raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Mn}^{2+} = 1,02:1$ , la 25°C.



**Figura 17.** Dependența gradului de separare ( $\alpha$ ) a manganului de raportul  $\text{NH}_3:\text{Mn}^{2+}$  (masic și molar), pentru o soluție cu un conținut de 151 g / l  $\text{MnSO}_4$ , la raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Mn}^{2+}=1,02:1$ , la 25°C.

#### - Concentrația sulfatului de mangan

Datele experimentale privind influența concentrației sulfatului de mangan din soluție asupra gradului de separare a manganului sunt redate în tabelul 24.

**Tabelul 24.** Dependența gradului de separare a manganului de concentrația sulfatului de mangan din soluția inițială, la raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Mn}^{2+}=1,02:1$  și  $\text{pH}=6,8$ , la 60°C.

$\text{MnSO}_4$ , g / l	1	10	30	70	100	151
$\alpha$ , %	100	100	100	100	100	100
$\text{Mn}^{2+}$ rezidual, mg / l	2	1	1	1	1	1

Se constată că la pH-ul optim ( $\text{pH}\approx 6,8$ ) și temperatura de 60°C, gradul de separare a manganului din soluție este practic  $\alpha=100\%$ , indiferent de concentrația sulfatului de

mangan. Indiferent de concentrația soluției inițiale, conținutul rezidual al manganului în soluția reziduală finală este de cca. 1 mg/l.

#### - Temperatura

Datele experimentale privind influența temperaturii asupra gradului de separare a manganului din soluție sunt prezentate în tabelul 25.

**Tabelul 25.** Dependența gradului de separare a manganului din soluție de temperatură pentru o soluție cu un conținut de 15 g / l  $\text{MnSO}_4$ , la raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Mn}^{2+} = 1,02:1$  și  $\text{pH} = 6,8$ .

Temperatura, °C	25	40	50	60
$\alpha$ , %	100	100	100	100

Din aceste date rezultă că în condiții optime de pH se realizează un grad maxim de separare a manganului din soluție ( $\alpha = 100\%$ ), indiferent de temperatură. Se consideră însă temperatura optimă de 60°C deoarece, în aceste condiții, se obține un precipitat cristalin care se decantează, se filtrează și se spală foarte ușor.

#### - Durata procesului

Din datele experimentale rezultă că în condiții optime de pH pentru obținerea unui precipitat ușor de decantat, filtrat și spălat este necesară o durată a procesului de cca. 60 minute.

—// —

Condițiile optime ale procesului de prelucrare a soluțiilor de sulfat de mangan cu fosfat diamoniacal și amoniac, ce determină un grad maxim de separare a manganului ( $\alpha = 100\%$ ), respectiv formarea unui precipitat cristalin ce se decantează, se filtrează și se spală foarte ușor sunt : raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Mn}^{2+} = 1,02:1$ ,  $\text{pH} = 6,5$ , temperatura de 60°C și durata procesului de 60 minute.

#### 4. Studii asupra compoziției chimice a produselor obținute

Datele experimentale asupra compoziției chimice a unor produse obținute la tratarea soluțiilor de sulfat de mangan cu fosfat diamoniacal și neutralizare cu amoniac sunt redată în tabelul 26.

**Tabelul 26.** Compoziția chimică a produselor obținute din soluții cu un conținut de 151 g / l  $\text{MnSO}_4$ , la diferite temperaturi, rapoarte molare  $\text{NH}_3:\text{Mn}^{2+}$  și valori ale pH-ului, la raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Mn}^{2+}=1,02:1$ .

Nr. probei	t, °C	$\text{NH}_3:\text{Mn}^{2+}$	pH final	probă spălată	Compoziția, %		
					Mn	N	$\text{P}_2\text{O}_5$
1	25	0,94	6,40	--	22,72	9,92	30,47
2	25	1,05	6,80	Da	26,57	8,56	35,67
3	40	0,99	6,50	--	26,71	7,89	35,79
4	60	1,00	6,60	--	27,94	7,54	37,73
5	60	1,05	6,70	Da	28,16	7,80	38,17
6	25	0,62	4,05	--	25,43	8,35	33,11
7	25	1,25	8,50	--	25,09	8,73	33,43

Din aceste date rezultă că produsele obținute la temperatura de 25°C, pe lângă fosfatul de mangan-amoniu mai conțin și sulfat de amoniu. Acest lucru nu deranjează când produsele se folosesc ca îngrășăminte primare cu mangan sau la obținerea îngrășămintelor complexe cu microelementul mangan. Ele pot fi utilizate fără a fi spălate.

Produsele obținute la temperaturi de 60°C corespund compoziției fosfatului de mangan-amoniu.

În condiții optime se obțin produse formate practic din fosfat de mangan-amoniu  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



## 5. Studii röntgenografice

Produsele obținute au fost supuse analizei röntgenografice. Difractogramele obținute sunt asemănătoare pentru toate produsele (figura 18) și indică aceeași compoziție de fază și structură. Compararea acestor difractograme cu cele din literatură [100, 101], confirmă că produsele obținute corespund fosfatului de mangan-amoniu  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . În figura 19 este redată diagrama de raze X construită pe baza difractogramelor produselor obținute (tabelul 26).

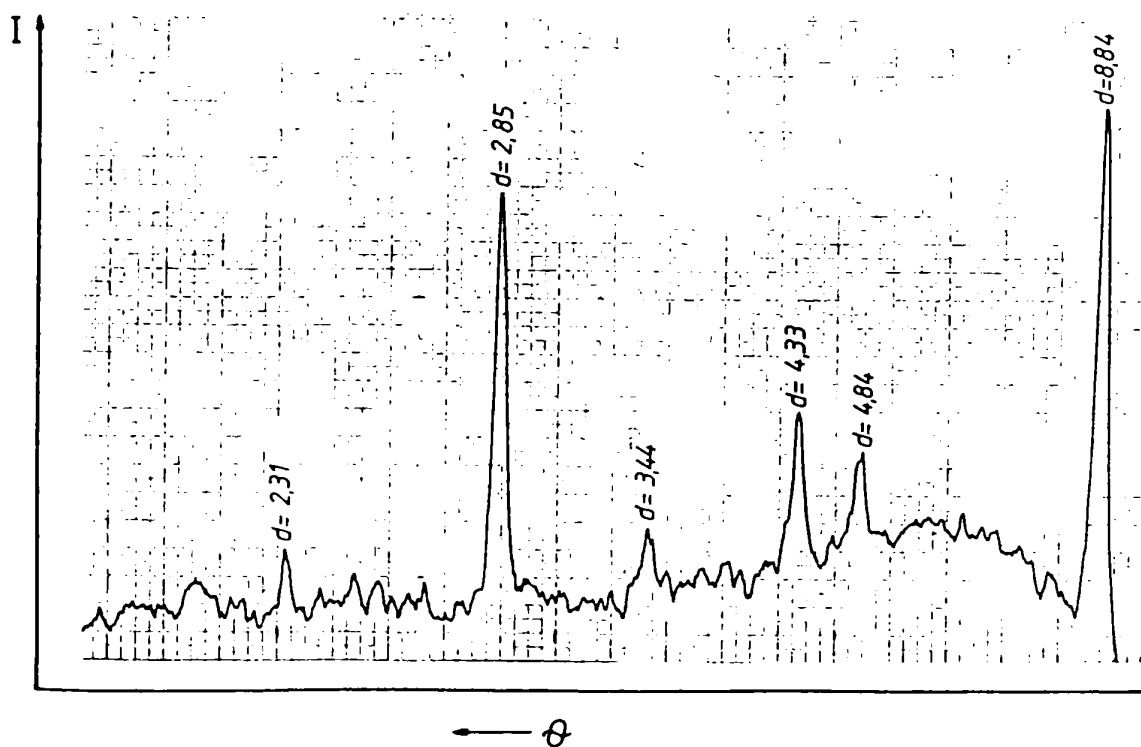


Figura 18. Difractograma fosfatului de mangan-amoniu obținut la pH=6,5 și 60°C.

Component	$\theta$	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
MnNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O																				
1																				
2																				
3																				
4																				
5																				
6																				
7																				

Figura 19. Diagrama de raze X pentru produsele obținute în condiții date.

### 6. Studii IR.

Produsele solide obținute au fost supuse analizei spectrofotometrice de absorbție în infraroșu IR. Spectrele IR obținute sunt asemănătoare pentru toate produsele (figura 20).

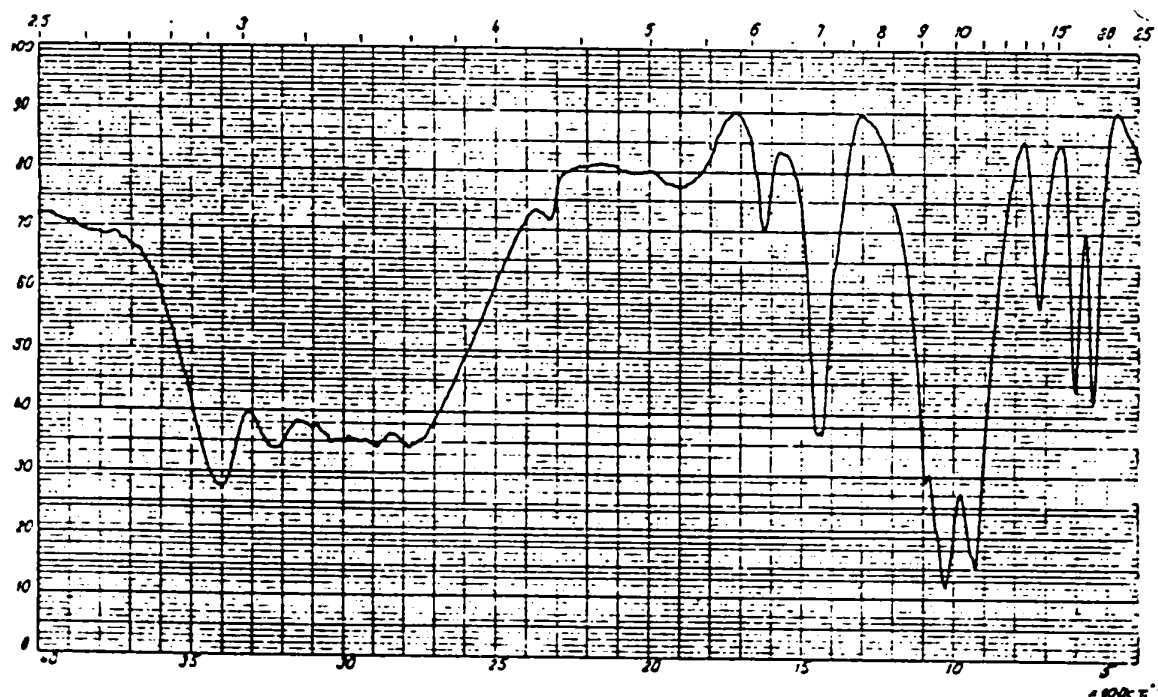


Figura 20. Spectrul IR pentru produsul spălat, obținut la pH=6,7 și 60°C.

Cu ajutorul spectrului IR s-au stabilit domeniile de frecvență a unor benzi caracteristice unor grupări ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) (tabelul 27).

**Tabelul 27.** Domeniile de frecvență a benzilor caracteristice din spectrul IR (figura 20).

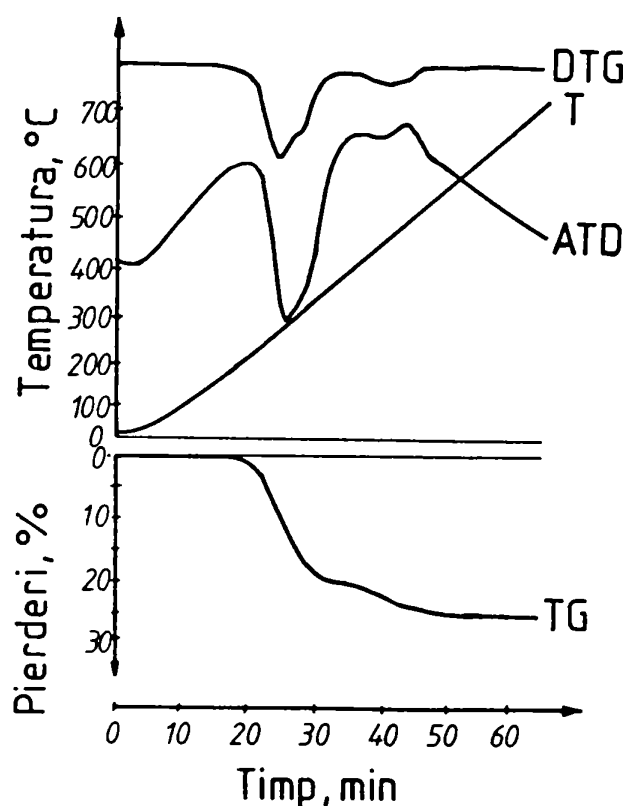
Gruparea	Domeniul de frecvență, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$
$\text{PO}_4^{3-}$	1030, 930, 720, 610-550
$\text{NH}_4^+$	3230-3050, 1450-1430
$\text{H}_2\text{O}$	3400-2780, 1620

Datele obținute arată că produsele rezultate în procesul de prelucrare a soluțiilor de sulfat de mangan cu fosfat diamoniacal și amoniac corespund fosfatului de mangan-amoniu  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Aceste date sunt în concordanță cu cele existente în literatura de specialitate [100, 102-104].

### *7. Studii termogravimetrice și termodiferențiale*

Pentru determinarea stabilității termice și a compoziției lor, produsele obținute au fost supuse unui studiu termogravimetric și termodiferențial. Termogramele sunt asemănătoare pentru toate produsele studiate (figura 21).

Din derivatograme se constată că procesul decurge în trei etape. Prima etapă, în intervalul de temperatură 210-340 °C, este caracterizată prin pierderi de masă relativ mari (cca. 19%), determinate de eliminarea apei de cristalizare și a celei mai mari părți din amoniacul conținut în fosfatul de mangan-amoniu.



**Figura 21.** Curbele T, TG, ATD, DTG pentru fosfatul de mangan-amoniu obținut la pH=6,5 și 60°C.

A doua etapă, în intervalul de temperatură 340-400 °C, este caracterizată prin pierderi de masă neînsemnate (cca. 1%) determinate de eliminarea restului de amoniac.

A treia etapă, în intervalul de temperatură 400-500 °C, este caracterizată prin pierderi de masă de cca. 5% determinate de eliminarea apei de constituție la transformarea fosfatului de mangan în pirofosfat de mangan. Efectele termice ce apar la 280 °C și 480 °C corespund eliminării apei de cristalizare și amoniacului din fosfatul de mangan-amoniu, respectiv transformării fosfatului de mangan în pirofosfat de mangan.

Prin urmare, studiile termogravimetrice și termice arată că produsele obținute la tratarea soluțiilor de sulfat de mangan cu fosfat diamoniacal și amoniac corespund fosfatului de mangan-amoniu  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

## **8. Concluzii**

Prin prelucrarea cu fosfat diamoniacal și amoniac a soluțiilor de sulfat de mangan se poate obține fosfatul de mangan-amoniu.

Între raportul  $\text{NH}_3:\text{Mn}^{2+}$  și pH-ul masei de reacție există o dependență bine definită.

Cercetările experimentale privind influența diferiților factori asupra gradului de separare a manganului din soluțiile de sulfat de mangan au permis să se stabilească condițiile optime ale procesului de obținere a fosfatului de mangan-amoniu.

Studiile efectuate asupra compoziției chimice și de fază, studiile termogravimetrice și termice, arată că produsele obținute în procesul de prelucrare a soluțiilor de sulfat de mangan cu fosfat diamoniacal și amoniac corespund fosfatului de mangan-amoniu  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

## CAPITOLUL VI

### *STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBȚINERE A FOSFATULUI DE CUPRU-AMONIU*

#### *1. Generalități [1]*

Fosfatul de cupru-amoniu poate fi folosit ca îngrășământ complex primar cu microelementul cupru, la obținerea îngrășămintelor solide cu microelementul cupru [1,2] și ca fosfat tehnic [20]. Fosfatul de cupru-amoniu conține cuprul legat chimic de macroelementele azot și fosfor, ceea ce determină o eficiență sporită a procesului de asimilare a îngrășămintelor de către plante.

Pentru obținerea fosfatului de cupru-amoniu ca sursă de cupru se pot utiliza deșeuri industriale sau soluții reziduale.

În lucrarea de față se prezintă cercetările de laborator asupra procesului de obținere a fosfatului de cupru-amoniu prin prelucrarea soluțiilor de sulfat de cupru cu fosfat diamoniacal și amoniac.

#### *2. Modul de lucru [46, 47]*

La un volum bine determinat de soluție de sulfat de cupru, de o anumită concentrație, sub continuă agitare, s-a adăugat soluție saturată de fosfat diamoniacal pentru realizarea unui raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Cu}^{2+} = 1,02:1$  [40]. Masa de reacție

rezultată s-a neutralizat cu amoniac (în soluție), sub continuă agitare, la temperatură constantă și la o valoare bine definită a pH-ului masei de reacție.

Masei de reacție i s-a determinat pH-ul la diferite rapoarte  $\text{NH}_3:\text{Cu}^{2+}$ , ținând seama de amoniacul adăugat.

Produsul precipitat, separat de soluție prin filtrare s-a uscat în etuvă la  $70^\circ\text{C}$ .

În filtrat s-a determinat conținutul de cupru rezidual, iar produsele solide au fost supuse unui studiu complex (analiză chimică, analiză röntgenografică, analiză IR și analiză termogravimetrică).

Pentru determinarea pH-ului masei de reacție s-a utilizat pH-metrul OP-20 I/1 Radelkis.

Conținutul de cupru în soluție, în filtrat și în produsul finit s-a determinat prin metoda complexometrică, în prezență de eriocrom T [106].

Conținutul de azot și pentoxid de fosfor s-a determinat prin metode volumetrice clasice [98].

Spectrele de raze X s-au înregistrat la un difractometru TUR M-61 cu radiație  $K_{\alpha}\text{Cu}$ .

Spectrele IR s-au înregistrat la un spectrofotometru SPECORD IR-75 în intervalul de frecvență  $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , folosind metoda pastilării în KBr [99].

Curbele termice și termogravimetrice s-au înregistrat la un derivatograf MOM Paulik-Paulik-Erdely-Budapesta.

### ***3. Studii asupra procesului de separare a cuprului din soluție***

*[46, 47]*

Procesul de obținere a fosfatului de cupru-amoniu, prin prelucrarea soluțiilor de sulfat de cupru cu fosfat diamoniacal și amoniac, are la bază reacția:

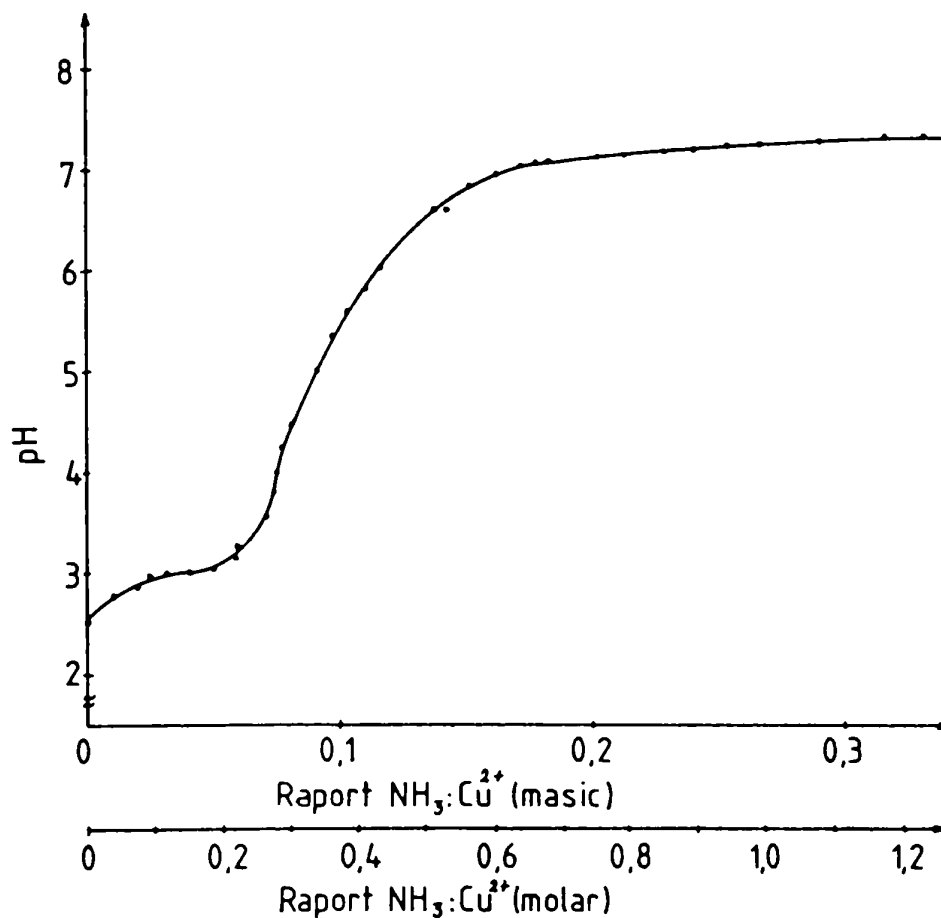


Cercetările de laborator au urmărit stabilirea condițiilor optime ale procesului de

obținere a fosfatului de cupru-amoniu prin prelucrarea cu fosfat diamoniacal și amoniac a soluțiilor de sulfat de cupru, în vederea realizării unui grad maxim de separare a cuprului din soluție.

### a. pH-ul masei de reacție

Deoarece pH-ul masei de reacție reprezintă parametrul de control al procesului de neutralizare cu amoniac a acesteia, s-a determinat dependența pH-ului de raportul  $\text{NH}_3 : \text{Cu}^{2+}$ . Datele experimentale obținute sunt redate în tabelul 28 și figura 22.



**Figura 22.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul  $\text{NH}_3 : \text{Cu}^{2+}$  (masic și molar) pentru o soluție cu un conținut de  $63\text{g} / \text{l} \text{Cu}^{2+}$ , la raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 : \text{Cu}^{2+} = 1,02 : 1$ , la  $25^\circ\text{C}$ .



**Tabelul 28.** Dependența pH-ului masei de reacție de raportul  $\text{NH}_3:\text{Mn}^{2+}$  (molar și masic), pentru o soluție cu un conținut de 63  $\text{Cu}^{2+}$  g / l, la raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Cu}^{2+} = 1,02:1$ , la 25°C.

Nr probei	pH	$\text{NH}_3, \text{Cu}^{2+}$			
		$\text{NH}_3$ adăugat		$\text{NH}_3$ total	
		molar	masic	molar	masic
1	2,55	0	0	2,040	0,546
2	2,60	0,038	0,010	2,078	0,556
3	2,73	0,075	0,020	2,115	0,566
4	2,85	0,094	0,025	2,134	0,571
5	3,00	0,113	0,030	2,153	0,576
6	3,00	0,151	0,040	2,191	0,586
7	3,13	0,188	0,050	2,228	0,596
8	3,25	0,226	0,060	2,266	0,606
9	3,55	0,264	0,071	2,304	0,617
10	3,78	0,282	0,075	2,322	0,621
11	4,00	0,282	0,075	2,322	0,621
12	4,52	0,301	0,081	2,341	0,627
13	5,04	0,339	0,091	2,379	0,637
14	5,40	0,357	0,096	2,397	0,642
15	5,65	0,376	0,101	2,416	0,647
16	5,89	0,414	0,111	2,454	0,657
17	6,00	0,432	0,116	2,472	0,662
18	6,18	0,471	0,126	2,511	0,672
19	6,63	0,508	0,136	2,548	0,682
20	6,81	0,565	0,151	2,605	0,687
21	7,00	0,602	0,161	2,642	0,697
22	7,05	0,640	0,171	2,680	0,707
23	7,10	0,659	0,176	2,699	0,712
24	7,13	0,677	0,181	2,717	0,717
25	7,14	0,715	0,191	2,755	0,727
26	7,15	0,753	0,202	2,793	0,738
27	7,16	0,797	0,213	2,837	0,749
28	7,18	0,847	0,227	2,887	0,763
29	7,20	0,890	0,238	2,930	0,774
30	7,23	0,941	0,252	2,981	0,788
31	7,25	0,986	0,264	3,026	0,800
32	7,31	1,034	0,277	3,074	0,813
33	7,33	1,081	0,289	3,121	0,825
34	7,35	1,176	0,315	3,216	0,851
35	7,36	1,233	0,330	3,273	0,866

După adăugarea fosfatului diamoniacal, masa de reacție are  $\text{pH} \approx 2,6$ . Acesta reprezintă punctul de începere al procesului de neutralizare cu amoniac al masei de reacție.

Datele experimentale arată că între pH-ul masei de reacție și raportul  $\text{NH}_3 : \text{Cu}^{2+}$  există o dependență bine definită. Curba rezultată indică trei domenii.

Primul domeniu, până la raport molar  $\text{NH}_3 : \text{Cu}^{2+} = 0,25 : 1$ , corespunde unei creșteri lente a pH-ului ( $\text{pH} = 2,6 \div 3,5$ ).

În cel de al doilea domeniu, cuprins între raportul molar  $\text{NH}_3 : \text{Cu}^{2+} = (0,25 \div 0,50) : 1$  are loc o creștere bruscă a pH-ului ( $\text{pH} = 3,5 \div 6,6$ ).

În ultimul domeniu, la raport molar  $\text{NH}_3 : \text{Cu}^{2+} > 0,5 : 1$ , pH-ul crește lent către o valoare constantă. În acest domeniu crește presiunea parțială a amoniacului deasupra sistemului, ceea ce duce la pierderi de amoniac.

### **b. Gradul de separare a cuprului din soluție**

Pentru stabilirea condițiilor optime ale procesului de obținere a fosfatului de cupru-amoniu din soluțiile de sulfat de cupru, prin prelucrare cu fosfat diamoniacal și amoniac s-a studiat influența anumitor factori (pH-ul final al masei de reacție, temperatura, concentrația sulfatului de cupru, durata procesului) asupra gradului de separare a cuprului.

#### **- pH-ul masei de reacție.**

Datele experimentale privind influența pH-ului masei de reacție asupra gradului de separare a Cu din soluție sunt prezentate în tabelul 29 și figura 23.

Gradul de separare a cuprului din soluție după adăugarea fosfatului diamoniacal este  $\alpha = 82\%$ .

Până la  $\text{pH} = 4,5$  gradul de separare a cuprului din soluție crește brusc.

La  $\text{pH} = 4,5 \div 6,5$  gradul de separare atinge valoare maximă ( $\alpha = 100\%$ ). La  $\text{pH} > 6,5$  gradul de separare se micșorează brusc.

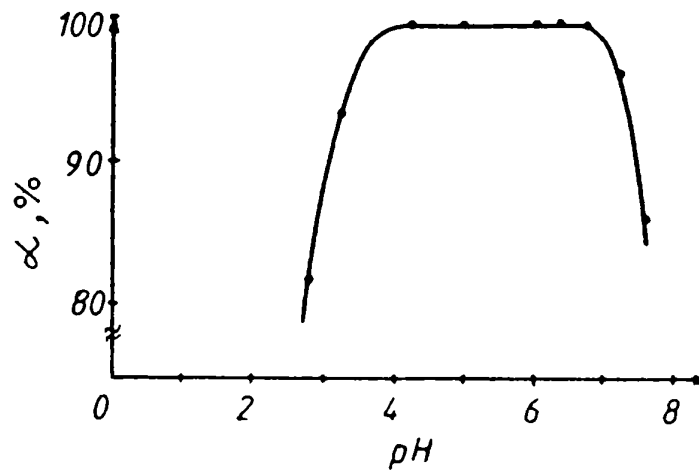
**Tabelul 29.** Dependența gradului de separare a cuprului ( $\alpha$ ) de pH-ul masei de reacție, pentru o soluție cu un conținut de 63 g / l  $\text{Cu}^{2+}$ , la raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Cu}^{2+} = 1,02:1$ , la 35°C.

pH	$\alpha$ , %	pH	$\alpha$ , %	pH	$\alpha$ , %
2,60	82,00	5,00	100	6,75	99,70
3,13	93,60	6,00	100	7,25	96,50
4,30	99,63	6,30	100	7,36	86,20

Gradul maxim de separare corespunde unui raport molar  $\text{NH}_3:\text{Cu}^{2+} = (0,3\div 0,75):1$  (tabelul 30 și figura 24).

**Tabelul 30.** Dependența gradului de separare a cuprului ( $\alpha$ ) de raportul  $\text{NH}_3:\text{Cu}^{2+}$  (masic și molar), pentru o soluție cu un conținut de 63 g / l  $\text{Cu}^{2+}$ , la raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Cu}^{2+} = 1,02:1$ , la 35°C.

$\text{NH}_3:\text{Cu}^{2+}$		$\alpha$ , %	$\text{NH}_3:\text{Cu}^{2+}$		$\alpha$ , %
masic	molar		masic	molar	
0	0	82,00	0,151	0,565	100,00
0,050	0,188	93,60	0,202	0,753	99,70
0,075	0,282	99,63	0,250	0,941	96,50
0,101	0,376	100,00	0,315	1,176	86,20



**Figura 23.** Dependența gradului de separare ( $\alpha$ ) a cuprului din soluție de pH-ul masei de reacție, pentru o soluție cu conținut de  $63 \text{ g/l Cu}^{2+}$ , la raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 : \text{Cu}^{2+} = 1,02:1$ , la  $35^\circ\text{C}$ .

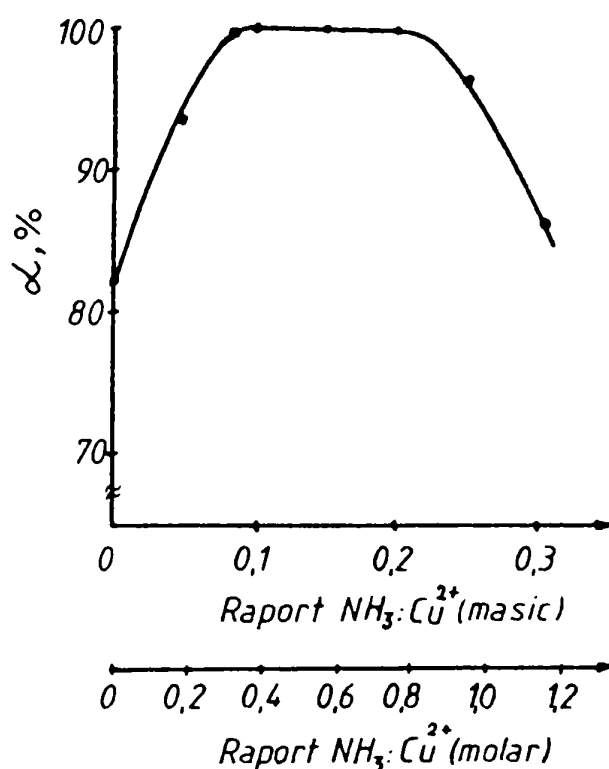
**- Concentrația cuprului.**

Datele experimentale, privind influența concentrației  $\text{Cu}^{2+}$  din soluție asupra gradului de separare a cuprului, sunt redată în tabelul 31.

**Tabelul 31.** Dependența gradului de separare a cuprului ( $\alpha$ ) de concentrația cuprului din soluție, la raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 : \text{Cu}^{2+} = 1,02:1$ , la  $35^\circ\text{C}$ , la pH optim.

Concentrația $\text{Cu}^{2+}$ , g/l	6,30	15,75	31,50	47,25	63,00
$\alpha$ , %	~ 100	~ 100	~ 100	~ 100	~ 100
pH	6,25	6,30	6,00	6,10	6,00

Datele experimentale arată că la pH-ul optim (pH=6) și temperatura de 35°C, gradul de separare a cuprului din soluție este practic  $\alpha = 100\%$ , indiferent de concentrația cuprului din soluție (în limitele studiate). Conținutul rezidual al cuprului în soluție după separarea precipitatului este sub 10 mg/l.



**Figura 24.** Dependența gradului de separare ( $\alpha$ ) a cuprului de raportul  $\text{NH}_3:\text{Cu}^{2+}$  (masic și molar) pentru o soluție cu un conținut de 63 g / l  $\text{Cu}^{2+}$ , la raport molar.  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Cu}^{2+} = 1,02:1$ , la 35°C

**- Temperatura.**

Datele experimentale privind influența temperaturii asupra gradului de separare a cuprului din soluție sunt redată în tabelul 32.

**Tabelul 32.** Dependența gradului de separare a cuprului ( $\alpha$ ) de temperatură, pentru o soluție cu un conținut de 63 g / l  $\text{Cu}^{2+}$ , la raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Cu}^{2+} = 1,02:1$ , la pH optim.

Temperatura, °C	20	35	45	55	65
$\alpha$ , %	100	100	100	100	100
pH	6,00	6,30	6,35	6,30	6,10

Din aceste date rezultă că la pH-ul optim gradul de separare a cuprului este maxim și nu depinde de temperatură (în limitele studiate) Se consideră temperatura optimă de 35°C, deoarece la această temperatură se obține un precipitat cristalin care se decantează și se filtrează ușor.

**- Durata procesului.**

Cercetările au arătat că în condițiile optime de pH pentru obținerea unui precipitat cristalin, ușor de filtrat, este necesară o durată a procesului de cca. 45 minute.

---- // ----

Condițiile optime ale procesului de prelucrare a soluțiilor de sulfat de cupru cu fosfat diamoniacal și amoniac, ce determină un grad maxim de separare a cuprului ( $\alpha \approx 100\%$ ), respectiv formarea unui precipitat cristalin ce se decantează și se filtrează ușor, sunt: raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Cu}^{2+} = 1,02:1$ , pH-ul masei de reacție  $\text{pH} \approx 6$ , temperatura 35°C, durata procesului 45 minute.

#### **4. Studii asupra compoziției chimice a produselor obținute. [46]**

Datele experimentale asupra compoziției chimice a unor produse obținute la tratarea soluțiilor de sulfat de cupru cu fosfat diamoniacal și neutralizare cu amoniac sunt redate în tabelul 33.

**Tabelul 33.** Compoziția produselor obținute din soluții cu un conținut de 63 g / l  $\text{Cu}^{2+}$ , la 35°C, la raport molar  $\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Cu}^{2+}=1,02:1$  și diferite valori ale pH-ului masei de reacție (fără spălare).

Nr. probei	pH-ul final	Compoziție, %		
		Cu	N	$\text{P}_2\text{O}_5$
1	2,80	32,65	5,03	34,10
2	4,30	28,40	6,89	31,43
3	5,00	27,56	7,82	30,73
4	6,00	26,63	8,41	31,40
5	6,00*	31,49	6,01	34,46
6	6,86	28,64	6,75	31,17
7	7,54	32,30	5,85	32,52

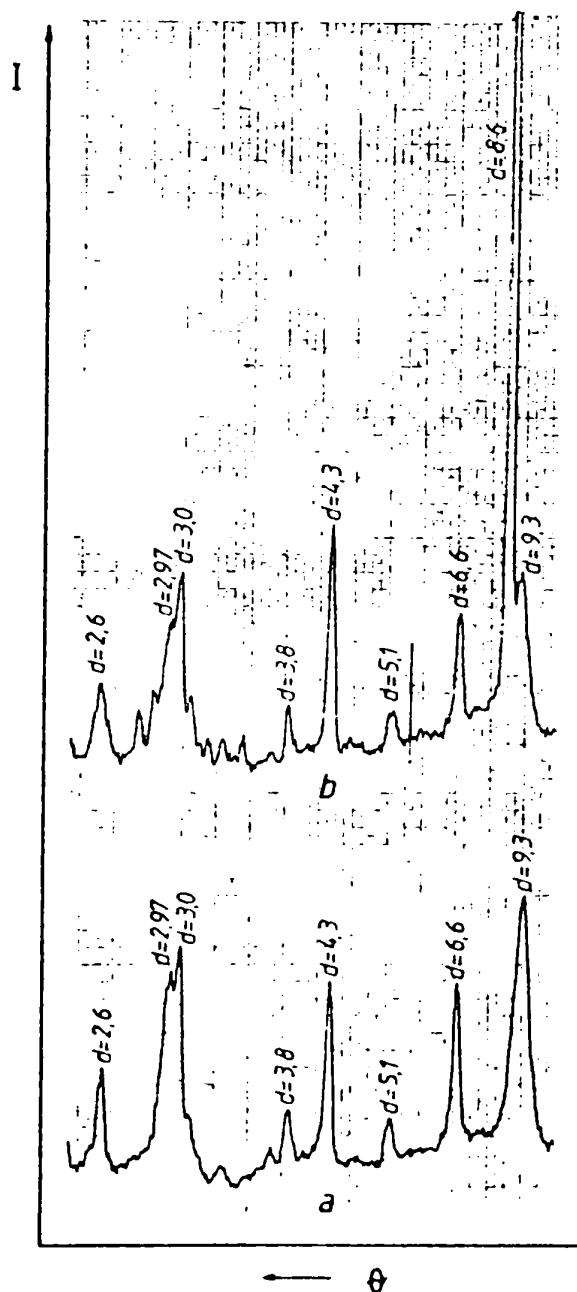
\* t= 65°C

Din aceste date rezultă că produsele obținute în procesul de prelucrare a soluțiilor de sulfat de cupru cu fosfat diamoniacal și amoniac au drept component de bază fosfatul de cupru-amoniu  $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Conținutul de azot în produse crește până la pH =6 și apoi se micșorează. Produsele nespălate, obținute în domeniul optim de pH (pH =4,5-6), conțin și sulfat de amoniu, ceea ce nu deranjează în cazul utilizării lor ca îngrășăminte complexe primare cu microelementul cupru.

### 5. Studii röntgenografice [46]

Produsele obținute au fost supuse analizei röntgenografice. Difractogramele sunt asemănătoare pentru toate produsele obținute la pH < 6 (figura 25a) respectiv pentru produsele obținute la pH ≥ 6 (figura 25b). Ele indică aceeași compoziție de fază și

structură. Pe baza difractogramelor s-a întocmit diagrama de raze X, (figura 26) a produselor (tabelul 33).



**Figura 25.** Difractogramele fosfatului de cupru-amoniu obținut la  $35^{\circ}\text{C}$ , la diferite valori ale pH-ului. ( **a.** - 4,3; **b.** - 6,0)



Compararea acestor difractograme cu cele din literatură [107] confirmă că produsele obținute au drept component principal fosfatul de cupru-amoniu  $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

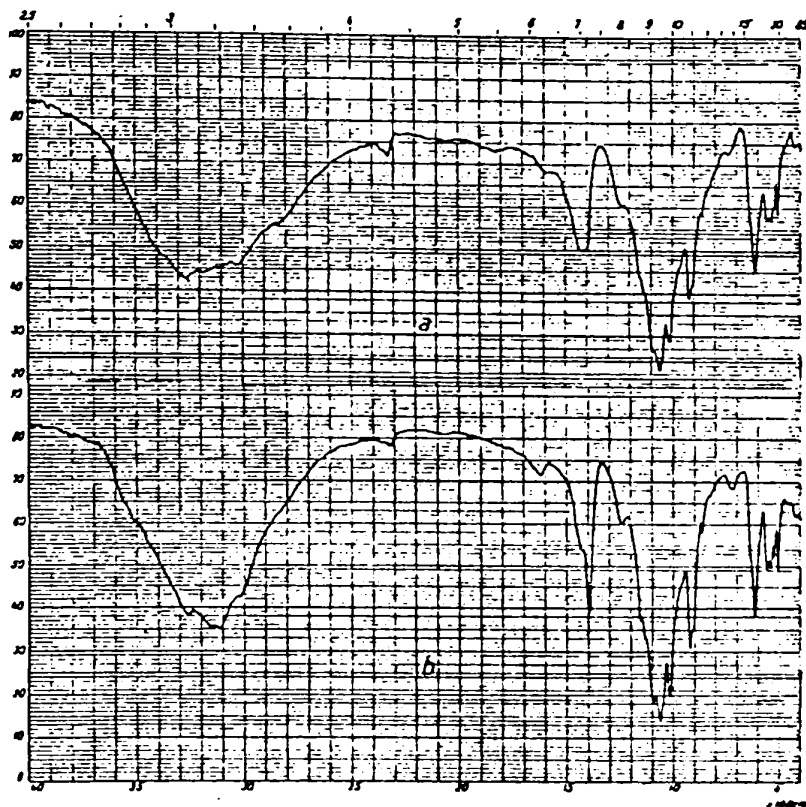
COMPONENT \ $\theta$	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
$\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -A														
$\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -B														
1														
2														
3														
4														
5														
6														
7														

Figura 26. Diagrama de raze X pentru produsele obținute în condiții date (tabelul 33).

## 6. Studii IR.

Produsele obținute experimental au fost supuse analizei spectrofotometrice de absorbție în infraroșu (IR). Spectrele IR obținute sunt asemănătoare pentru toate produsele (figura 27).

Cu ajutorul spectrelor IR s-au stabilit domeniile de frecvență a unor benzi caracteristice grupărilor ionice ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) (tabelul 34).



**Figura 27.** Spectrul IR pentru produsul obținut la pH=6,0 și diferite temperaturi.

a - 35°C; b - 65°C.

**Tabelul 34.** Domeniile de frecvență a benzilor caracteristice din spectrul IR

(figura 27).

Gruparea	Proba	Domeniul de frecvență, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$
$\text{PO}_4^{3-}$	a	1070- 10 10, 940, 6 10-500
	b	1100- 10 10, 940, 6 10-500
$\text{NH}_4^+$	a	3030, 1400- 1430
	b	3030, 1400
$\text{H}_2\text{O}$	a	3270-3 100, 1600
	b	3270-3 130, 1620

Compararea datelor obținute referitoare la spectrul IR cu cele din literatura de specialitate [100, 102-104], confirmă că produsele, rezultate în procesul de prelucrare a soluțiilor de sulfat de cupru cu fosfat diamoniacal și amoniac, corespund fosfatului de cupru-amoniu  $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

### ***7. Studii termogravimetrice și termodiferențiale [46]***

Pentru determinarea stabilității termice și a compoziției, produsele obținute au fost supuse unor studii termice și termogravimetrice. Termogramele sunt similare pentru produsele studiate (figura 28).

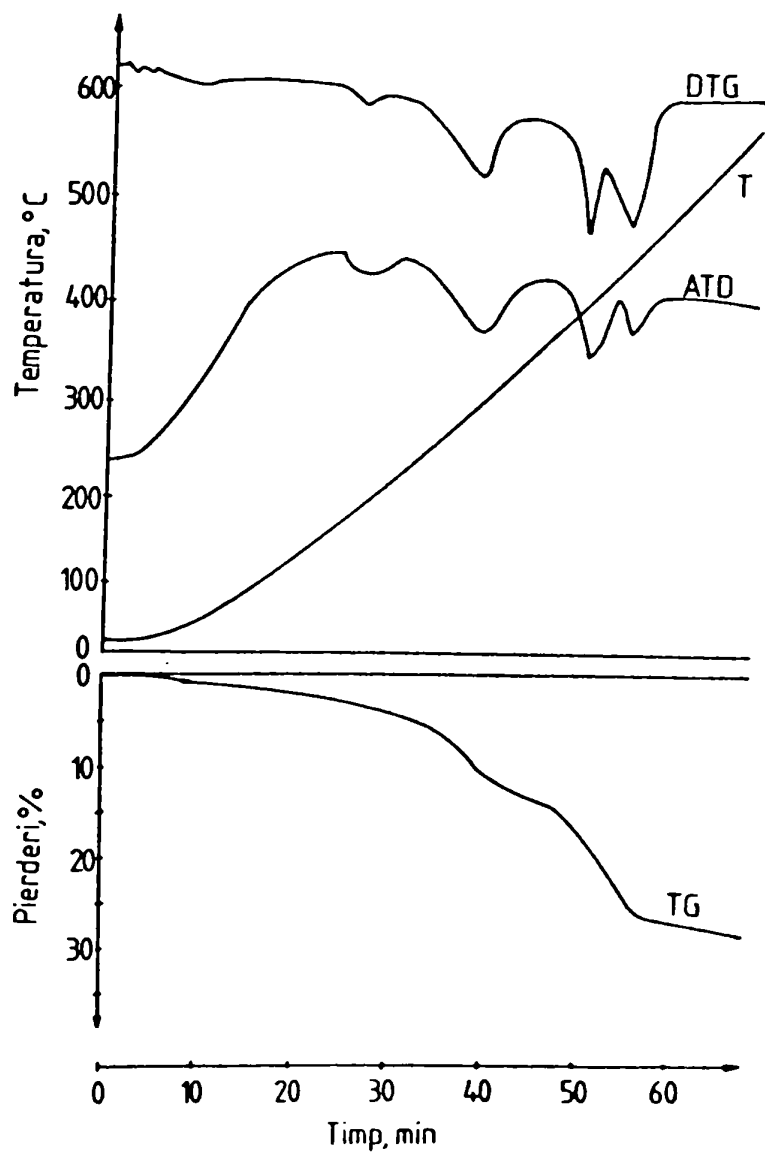
Din derivatograme rezultă că procesul decurge în trei etape.

Prima etapă, în intervalul de temperatură 205-340°C, este caracterizată prin pierderi de masă de cca 9% determinate de eliminarea apei de cristalizare din produse.

A doua etapă, în intervalul de temperatură 340-420°C, este caracterizată prin pierderi de masă de cca 9% determinate de eliminarea amoniacului.

A treia etapă, în intervalul de temperatură 420-480°C, este caracterizată prin pierderi de masă de cca 5%, determinate de eliminarea apei de constituție la transformarea fosfatului de cupru în pirofosfatul de cupru.

Efectele termice ce apar la 300°C, 400°C și 440°C corespund eliminării apei de cristalizare, a amoniacului din fosfatul de cupru-amoniu, respectiv transformării fosfatului de cupru în pirofosfat de cupru. Prin urmare studiile termogravimetrice și termice arată că produsele obținute la tratarea soluțiilor de sulfat de cupru cu fosfat diamoniacal și amoniac corespund fosfatului de cupru-amoniu  $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 28.** Curbele T, TG, ATD, DTG, pentru fosfatul de cupru-amoniu obținut la pH=4,5 și 35°C.

## 8. Concluzii

Fosfatul de cupru-amoniu se poate obține prin prelucrarea cu fosfat diamoniacal și amoniac a soluțiilor de sulfat de cupru. Între raportul  $\text{NH}_3:\text{Cu}^{2+}$  și pH-ul masei de reacție există o dependență bine definită.

Cercetările experimentale privind influența diferiților factori asupra gradului de separare a cuprului din soluțiile de sulfat de cupru au permis să se stabilească condițiile optime ale procesului de obținere a fosfatului de cupru-amoniu.

Studiile efectuate asupra compoziției chimice și de fază, studiile termogravimetrice și termice, arată că produsele obținute în procesul de prelucrare a soluțiilor de sulfat de cupru cu fosfat diamoniacal și amoniac corespund fosfatului de cupru-amoniu  $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Prin acest proces se poate valorifica cuprul din soluții, respectiv din ape reziduale în produsul util fosfat de cupru-amoniu.

## CAPITOLUL VII

### PROCESUL TEHNOLOGIC

Pe baza datelor experimentale obținute se propune procesul tehnologic de obținere a fosfaților de metal-amoniu ( $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$ ,  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) prin prelucrarea soluțiilor de săruri corespunzătoare ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{MnSO}_4$  sau  $\text{CuSO}_4$ ) cu fosfat diamoniacal și neutralizare cu amoniac (figura 29).

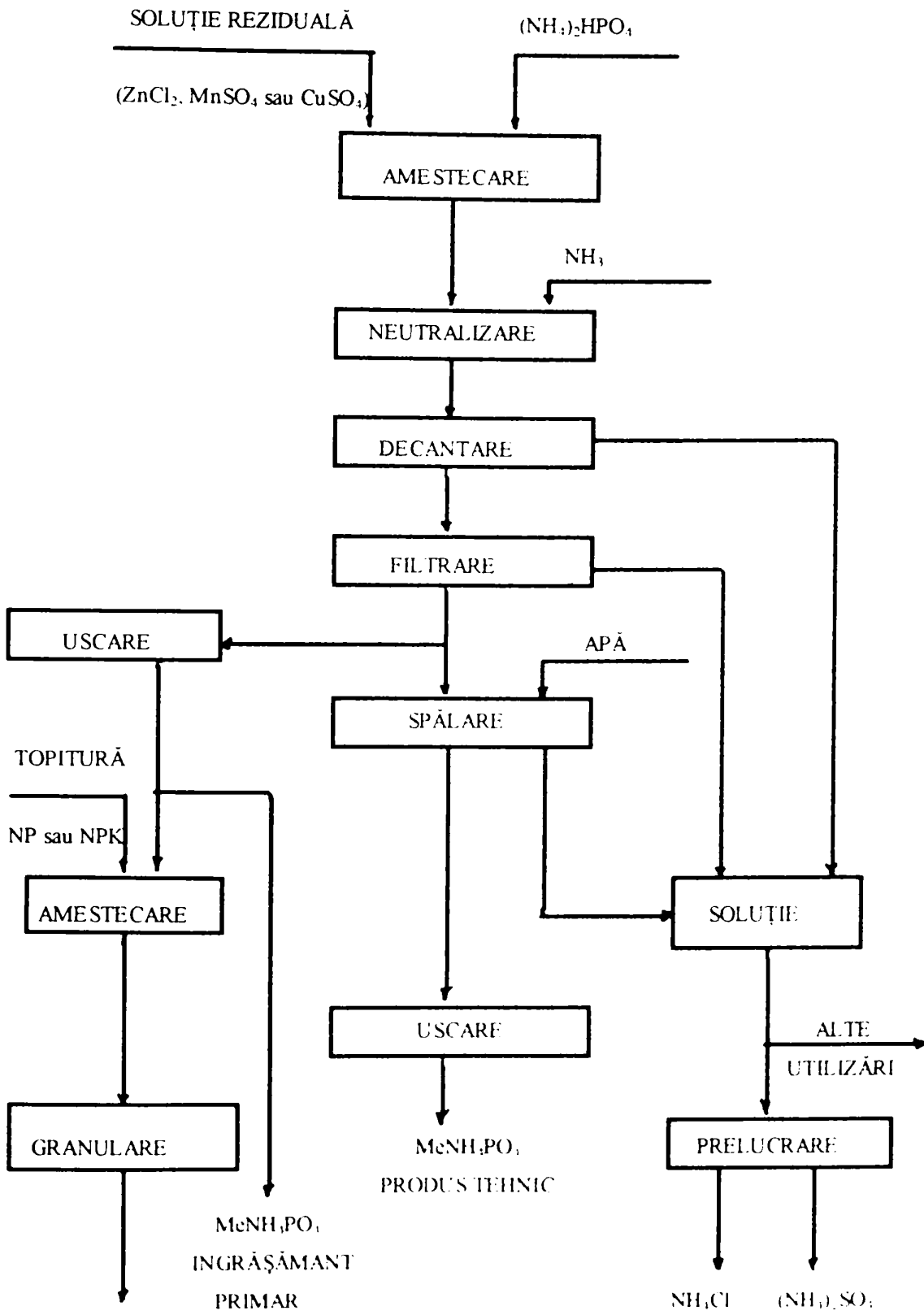
Soluțiile tehnice sau reziduale (clorură de zinc, sulfat de mangan sau sulfat de cupru) se amestecă cu fosfat diamoniacal solid sau în soluție saturată, într-un raport bine definit.

Masa de reacție omogenizată se încălzește la temperatura optimă a procesului și se neutralizează cu amoniac (gazos sau în soluție 25%) până la pH-ul optim al procesului.

După un timp de reacție determinat suspensia de fosfați de metal-amoniu se supune procesului de decantare. Faza lichidă limpede se separă, iar precipitatul se supune procesului de filtrare. Soluția de la decantare și filtrare se adună într-un rezervor.

În cazul în care fosfatul de metal-amoniu va fi utilizat ca îngrășământ primar complex precipitatul de la filtrare se supune direct procesului de uscare. Produsul uscat constituie îngrășământul primar complex cu microelementul dat. El poate fi folosit ca atare sau la obținerea îngrășămintelor complexe cu microelemente prin introducerea lui în procesul tehnologic, în topitura NP sau NPK, înainte de granulare.

Dacă fosfatul de metal-amoniu este destinat să fie utilizat ca fosfat tehnic, precipitatul de la filtrare se supune procesului de spălare cu apă.



NP sau NPK  
CU MICROELEMENTE

Figura 29. Fluxul tehnologic al procesului de obținere a fosfaților de metal-amoniu.

Apele de spălare se trimit la rezervor. Precipitatul spălat se supune procesului de uscare, iar produsul uscat constituie fosfatul de metal-amoniu tehnic.

Soluțiile reziduale de clorură de amoniu sau sulfat de amoniu se pot prelucra în îngrășămintele corespunzătoare (clorură de amoniu, sulfat de amoniu) sau pot fi folosite în alte scopuri.

Acest proces tehnologic nepoluant asigură o recuperare avansată a cationilor ( $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) din soluțiile reziduale industriale și valorificarea lor sub forma unor produși valoroși-fosfați de metal-amoniu (îngrășăminte complexe primare cu microelemente, respectiv fosfați tehnici). Procesul asigură în același timp și o protecție corespunzătoare a mediului înconjurător.



## CAPITOLUL VIII

### CONCLUZII

Studiile efectuate în această teză s-au axat pe procesele de obținere a îngrășămintelor complexe primare cu microelemente, de tipul fosfaților de metal-amoniu, folosind ca sursă de microelemente soluții reziduale de clorură de zinc, de sulfat de mangan și sulfat de cupru, provenite din industria metalurgică și chimică.

Cercetările de laborator au arătat că prin prelucrarea soluțiilor de clorură de zinc tehnică cu fosfat diamoniacal și amoniac se obține fosfatul de zinc-amoniu, ce poate constitui, fie un produs tehnic, fie un îngrășământ primar complex cu microelementul zinc.

Pe baza datelor experimentale privind procesul de neutralizare a masei de reacție cu amoniac s-a stabilit că între raportul  $\text{NH}_3/\text{Zn}^{2+}$  și pH-ul masei de reacție există o dependență caracteristică, bine definită, pH-ul constituind parametrul de control al procesului.

Studiul influenței diferiților factori asupra gradului de separare a zincului din soluție a permis să se stabilească condițiile optime ale procesului de obținere a fosfatului de zinc-amoniu.

Pentru realizarea unui grad maxim de separare a zincului ( $\alpha \approx 98\%$ ) și obținerea unui precipitat ușor de decantat, filtrat și spălat s-au stabilit experimental următoarele condiții optime: pH=6-7, raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4/\text{Zn}^{2+} = 1,025:1$ , temperatura  $65^\circ\text{C}$ , durata procesului 45-60 minute.

Studiile privind compoziția chimică, studiile röntgenografice, IR, termogravimetrice și termodiferențiale au arătat că produșii obținuți au ca și component de bază fosfatul de zinc-amoniu  $ZnNH_4PO_4$ .

Fosfatul de zinc-amoniu prezintă o stabilitate termică foarte bună ( $\approx 380^\circ C$ ), ceea ce permite utilizarea acestuia la obținerea îngrășămintelor complexe NP și NPK cu microelementul zinc prin introducerea lui direct în topitură, înainte de granulare.

--- // ---

La prelucrarea soluțiilor reziduale de clorură de zinc cu conținut de clorură de fier cu fosfat diamoniacal și amoniac, pentru realizarea unui grad maxim de separare a zincului și fierului ( $\alpha \approx 99,9\%$ ) și obținerea unui precipitat de fosfat de zinc-amoniu în amestec cu fosfat de fier-amoniu ușor de decantat, filtrat și spălat, s-au stabilit experimental următoarele condiții optime: pH=5-7, raport molar

$(NH_4)_2HPO_4:(Zn^{2+} + Fe^{3+}) = 1,025:1$ , temperatura  $55^\circ C$ , durata procesului 45-60 minute.

Studiile privind compoziția chimică, studiile röntgenografice, IR, termogravimetrice și termodiferențiale au arătat că produșii obținuți au ca și component de bază fosfatul de zinc-amoniu  $ZnNH_4PO_4$ , iar fierul se găsește sub formă de fosfat de fier-amoniu  $Fe(NH_4)_2H(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ .

Produșii obținuți prezintă o stabilitate termică foarte bună ( $\approx 320^\circ C$ ) putând fi folosiți la obținerea îngrășămintelor complexe NP și NPK cu microelementele Zn și Fe prin introducerea lor direct în topitură înainte de granulare.

--- // ---

Cercetările de laborator au arătat că prin prelucrarea soluțiilor de sulfat de mangan cu fosfat diamoniacal și amoniac se obține fosfatul de mangan-amoniu, ce poate constitui fie un produs tehnic, fie un îngrășământ primar complex cu microelementul mangan.

Pe baza datelor experimentale privind procesul de neutralizare a masei de reacție cu amoniac s-a stabilit că între raportul  $NH_3:Mn^{2+}$  și pH-ul masei de reacție există o

dependență caracteristică, bine definită, pH-ul constituind parametrul de control al procesului.

Studiul influenței diferiților factori asupra gradului de separare a manganului din soluție a permis să se stabilească condițiile optime ale procesului de obținere a fosfatului de mangan-amoniu.

Pentru realizarea unui grad maxim de separare a manganului ( $\alpha \approx 100\%$ , concentrația reziduală  $< 1 \text{ mg/l}$ ) și obținerea unui precipitat ușor de decantat, filtrat și spălat s-au stabilit experimental următoarele condiții optime:  $\text{pH}=6,5$ , raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Mn}^{2+} = 1,02:1$ , temperatura  $60^\circ\text{C}$ , durata procesului 60 minute.

Studiile privind compoziția chimică, studiile röntgenografice, IR, termogravimetrice și termodiferențiale au arătat că produșii obținuți au ca și component de bază fosfatul de mangan-amoniu  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Fosfatul de mangan-amoniu prezintă o stabilitate termică bună ( $\approx 2 \cdot 10^\circ\text{C}$ ), ceea ce permite utilizarea acestuia la obținerea îngrășămintelor complexe NP și NPK cu microelementul mangan prin introducerea lui direct în topitură, înainte de granulare.

— // —

Cercetările de laborator au arătat că prin prelucrarea soluțiilor de sulfat de cupru cu fosfat diamoniacal și amoniac se poate obține fosfatul de cupru-amoniu, ce poate constitui, fie un produs tehnic, fie un îngrășământ primar complex cu microelementul cupru.

Pe baza datelor experimentale privind procesul de neutralizare a masei de reacție cu amoniac s-a stabilit că între raportul  $\text{NH}_3:\text{Cu}^{2+}$  și pH-ul masei de reacție există o dependență caracteristică bine definită, pH-ul constituind parametrul de control al procesului.

Studiul influenței diferiților factori asupra gradului de separare a cuprului din soluție a permis să se stabilească condițiile optime ale procesului de obținere a fosfatului de cupru-amoniu.

Pentru realizarea unui grad maxim de separare a cuprului ( $\alpha \approx 100\%$ , concentrație reziduală  $< 10 \text{ mg/l Cu}^{2+}$ ) și obținerea unui precipitat ușor de decantat, filtrat și spălat, s-au stabilit experimental următoarele condiții optime:  $\text{pH}=6$ , raport molar  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Cu}^{2+} = 1,02:1$ , temperatura  $35^\circ\text{C}$ , durata procesului 45 minute.

Studiile privind compoziția chimică, studiile röntgenografice, IR, termogravimetrice și termodiferențiale au arătat că produșii obținuți au ca și component de bază fosfatul de cupru-amoniu  $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Fosfatul de cupru-amoniu prezintă o stabilitate termică bună ( $\approx 205^\circ\text{C}$ ), ceea ce permite utilizarea acestuia la obținerea îngrășămintelor complexe NP și NPK cu microelementul cupru, prin introducerea lui direct în topitură înainte de granulare.

--- // ---

Pe baza rezultatelor obținute s-a propus procesul tehnologic nepoluant de obținere a fosfaților de metal-amoniu ( $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$ ,  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) prin prelucrarea soluțiilor de săruri corespunzătoare ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{MnSO}_4$  sau  $\text{CuSO}_4$ ) cu fosfat diamoniacal și neutralizare cu amoniac.

## BIBLIOGRAFIE

- 1.A.Iovi, **Ingrășăminte cu microelemente**, Lit.I.P. Timișoara, 1982;
- 2.A.Iovi, **Tehnologia îngrășămintelor minerale**, Ed.Did. și Ped., București, 1977;
- 3.D.Davidescu, V. Davidescu, R.Lăcătușu, **Microelementele în agricultură**, Ed.Acad.R.S.R., București, 1988;
- 4.M.V.Catalîmov, **Microlementî I microudobrenia**, Izd.Himia, Moscva-Leningrad, 1965;
- 5.D.Davidescu, V.Davidescu, **Agrochimie horticolă**, Ed. Acad. Română, București, 1992;
- 6.\*\*\*, **Fertilizer international**, nr.278, 1989, p.36;
- 7.\*\*\*, **Fertilizer international**, nr.259, 1988, p. 17;
- 8.R.Ripan, P.Liteanu, **Chimia metalelor**, Vol.2, Ed.Did. și Ped. București, 1969;
- 9.K.Winnacker, L.Küchler, **Tehnologia Chimică Anorganică**, vol.II, (trad. din lb. germană), Ed.Tehnică, București, 1962;
- 10.A.Bîtcă, D.Turtoi, ș.a., **Bul.I.P.București, seria Chimie**, 41, nr. 4, 1979, p.55;
- 11.R.Ripan, P.Ceteanu, **Chimia metalelor**, vol.I, Ed.Did. și Ped., București, 1969;
- 12.P.Pascal, **Nouveau traite de chimie minerale**, vol. 16, Messon et Cie Editeurs, Paris, 1959;
- 13 H Remy, **Curs neorganicescoi himii**, Izd. Himia, Moscva, 1966;
- 14.\*\*\*, **La Technique Polonaise**, Polonia, nr. 1, 1984, p. 1;
- 15.J.Fausek, J.Lunacek, **Pat.ceb**, nr.262 108, 15.05.1989;
- 16.A.B.Lebedi ș.a., **Pat.URSS**, nr.1520 125, 07.11.1989;
- 17.\*\*\*, **Cobalt monograph**, Centre D'information du cobalt, Brussels, Belgium, 1960;

- 18.C.Mateescu, N.Frîncu, Ecaterina Princz, Ana Nimară, A.Iovi, **Bul.șt. și tehn., al I.P.Timișoara, Seria Chimie**, 30(44), 1985, p. 17;
- 19.A.Iovi, Ana Nimară, C.Mateescu, Ecaterina Princz, **Bul. șt. și tehn., al I.P. Timișoara, Seria chimie**, 30(44), 1985, p. 13;
- 20.A.Iovi, **Tehnologia fosfaților tehnici**, Lit. I.P. Timișoara, 1986;
- 21.A.I.Cudreașev, V.V.Pecicovschi, S.V.Plisevschi, **J. pricl.him.**, 56, nr.5, 1983, p. 1169;
- 22.J.Botic, **Anall. Chim. Acta**, 54, 1971, p. 149;
- 23.A.I.Cudreașev, E.D.Djuba, **J. pricl. him.**, 62, nr. 11, 1989, p.2613;
- 24.E.N.Ciulcova, G.N.Latonina, L.I.Tereșenco, **J. pricl. hin**, 62, nr. 10, 1989, p.2353;
- 25.E.N.Ciulcova, L.I.Tereșenco, **Pat. URSS, nr.1572992**, 26.06.1990
- 26.V.A.Copilevici, L.N.Scegrov, ș.a., **Pat.URSS, nr. 1535821**, 15.01.1990;
- 27.B.H.Hazivanova, **J.pric.him.**, 66, nr.9, 1993, p. 1937;
- 28.V.V.Samușevici, E.A.Prodan, **J.pric. him**, 66, nr.5, 1993, p.999;
- 29.\*\*\*, **Pat.japonez**, nr. 54 100534, 14.03.1981;
- 30.T.M.Coзина, R.G.Lipilina, **J. pricl. him.**, 46, nr.2, 1973, p.812;
- 31.E.M.Vorobieva, **Izv. A.N.R. Kazahstan. Seria him.**, nr. 1, 1992, p.27;
- 32.R.A.Mannonova, U.A.Abdulaeva, F.M.mîrzaev, Z.H.Djalilov, E.I.Murzagalov, **Izv. V.U.Z. Him. i him. tehn.**, 19, nr.11, 1976, p.1931;
- 33.Z.H.Djalilov, R.A.Mannonova, F.M.Mîrzaev, N.N.Nabiev, **Izv.V.U.Z. Him. i him. tehn.**, 15, nr 11, 1972, p.1700;
- 34.V.A.Copilevici, L.N.Scegrov, **Him. tehn. (Kiev)**, nr.3, 1990, p.14;
- 35.G.E.Tiuleneva, S.A.Amirov, V.V.Pecicovschi, **Izv. V.U.Z. Him. i him. tehn.**, 10, nr.8, 1967, p.898;
- 36.L.N.Scegrov, V.V.Pecicovschi, L.S.Esenko, **J. pricl. him.**, 42, nr.7, 1969, p.1451;
- 37.L.N.Scegrov, V.V.Pecicovschi, E.D.Zimbo, **J. pricl. him.**, 45, nr.4, 1972, p.713;
- 38.D.E.C.Corbridge, **Phosphorus An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology**, Elsevier Scientific, Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New-York, 1980;

- 39.A.Iovi, Ana Nimară, V.Urdea, Corina Iovi, **Chem.Bull.Tech. Univ.(Timișoara)**, 36(50), nr. 1, 1991, p. 159;
- 40.A.Iovi, Corina Iovi, **Rev.chim.**, 44, nr.7, 1993, p.648;
- 41.A.Iovi, Ana Nimară, P.Negrea, Corina Iovi, **Chem.Bull. Techn.Univ. (Timișoara)**, 37(51), 1992, p. 10;
- 42.V.M.Lapteev, A.F.Vorobiev, ș.a., **Pat. URSS**, nr. 1527 148, 07.12.1989;
- 43.A.Shigaki, A.Yasuo, **J. Chem. Soc. Jap. chem. ind.**, nr. 1, 1974, p.60;
- 44.A.Iovi, Corina Iovi, P.Negrea, **Chem.Bull. Tech.Univ. (Timișoara)**, 38(52), 1993, p. 13;
- 45.L.V.Sidorina, **Agrochimia**, nr. 1, 1973, p. 1;
- 46.Corina Iovi, A.Iovi, **Chem.Bull. Tech.Univ.(Timișoara)**, 39(53), 1994, p.97;
- 47.Corina Iovi, A.Iovi, **Zilele Academice Timișene, Vol.I**. Ed.Mirton, Timișoara, mai, 1995, p.57;
- 48.Z.Taraev, V.C.Cachimova. **Uzb.him.J.**, nr.2, 1986, p.61;
- 49.Z.Taraev, V.C. Cachimova. S.Tuctaev, **Uzb.him. J.**, nr.4, 1985, p.45;
- 50.\*\*\*, **Pat.R.D.G.**, nr. 158 189, 12.04.1978;
- 51.L.N.Scegrov, M.M.Antrapțeva, B.F.Fediușchin, **Him. technol.**, (Kiev), nr.2, 1988, p.39;
- 52.I.V.Rudfi, ș.a., **Pat. URSS**, nr. 1553520, 30.03.1990;
- 53.L.N.Scegrov, M.N.Antropteva ș.a., **Pat. URSS**, nr. 1525 119, 30.11.1989;
- 54.\*\*\* **Pat. SUA**, nr.942835, 10.06.1980;
- 55.A.N.Zelicman, **Molibden**, Izd Metalurgia, Moscva, 1970;
- 56.A.A.Blohin, V.P.Taușcanov, ș.a., **J. pricl. him.**, 55, nr. 11, 1982, p.2583;
- 57.Garin Jorge I., Costamagna Juan A., **Powder diffract.**, nr.4, 1989, p.233;
- 58.A.Iovi, Ana Nimară, V.Urdea, Corina Iovi, **Chem. Bull. Techn. Univ.(Timișoara)**, 36(50), nr. 1, 1991, p. 167;
- 59.A.Iovi, Ana Nimară, P.Negrea, Corina Iovi, **Chem. Bull. Techn. Univ.(Timișoara)**, 37(51), 1992, p. 1;
- 60.P.Negrea, A.Iovi, **Chem. Bull. Techn. Univ.(Timișoara)**, 39(53), 1994, p.91;

- 61.P.Negrea, A.Iovi, **Zilele Academice timișene, vol.I**, Ed.Mirton, Timișoara, mai 1995, p.53;
- 62.A.Iovi, Ana Nimară, V.Urdea, Ecaterina Princz, Livia Martony, C.Mateescu, **Rev.chim.**, 35, nr. 1, 1984, p.39;
- 63.A.Iovi, Ana Nimară, V.Urdea, C.Haiduc, **Bul.șt. și tehn., al I.P. Timișoara, Seria Chimie**, 33(47), nr. 1, 1988, p.23;
- 64.I.I.Cocheneba, V.A.Zilin, **Him. selsc. hoz.**, nr.4, 1986, p.70;
- 65.A.Iovi, C.Haiduc, Gh.Pârlea, **Bul.șt. și tehn., al I.P.Timișoara, Seria Chimie**, 25(39), nr.2, 1980, p. 17;
- 66.A.Iovi, Ana Nimară, V.Urdea, **Bul. șt. și tehn., al I.P.Timișoara, Seria Chimie**, 31(45), nr. 1, 1986, p. 19;
- 67.Ana Nimară, A.Iovi, C.Mateescu, Ecaterina Princz, Livia Martony, **Rev.chim.**, 44, nr.8, 1993, p.738;
- 68.I.J.Martredt, R.Y.Gilkeș **Dev.Plant. Soil Sci.**, nr. 55, 1993, p.33;
- 69.M.M. Poliacov, I.V.Tșachanscaia, V.V. Cuznețova, **J.V.H.O.im, D.I. Mendeleeva**, 36, nr.2, 1991, p.233;
- 70.Z.O.Ospanov, B.T.Kuscinov, ș.a., **Pat.URSS**, nr. 1357406, 07.12.1987;
- 71.D.D.Uspenschi, L.I.Conglova, ș.a., **Him. technol. (Kiev)**, nr.2, 1988, p.31;
- 72.M.M. Nabiev, C.Tuhtaev, M.Uzmanov, **Pat.URSS**, nr. 1430585, 1988;
- 73.N.P.Comarov, I.M.Cuvșinicov, ș.a.**Him.prom**, nr.9, 1988, p.532;
- 74.L.M.Semenova, R.I.Iacubov, ș.a., **Pat. URSS**, nr. 1154256, 07.05.1985;
75. \* \* \* **Pat.URSS**, nr. 2862070, 23.09.1981;
- 76.V.C.Cachimova, S.Tuchtaev, ș.a. **Pat.URSS**, nr.4823115, 04.05.1990;
- 77.S.Watanobe, **Pat.japonez**, nr. 62235283, 15.10.1987;
- 78.V.G.Pavli, E.A.Kavitonov, ș.a., **Pat. URSS**, nr. 1234390, 30.05.1986;
- 79.D.C. Iunusov, P.M. Mârzaev, ș.a. **Pat.URSS**, nr. 1293162, 28.02.1987;
- 80.A.L.Tavan, A.V.Tavan, ș.a., **Him. prom.**, nr.6, 1987, p.350;
- 81.B.F. Fediușchin, K.N.Ovchinicova, ș.a., **Pat.URSS**, nr. 1313843, 30.05.1987;
- 82.A.Riconova, S.Richna, **Pat.Ceh.**, nr. 234714, 01.03.1987;



83. E. Asamae, E. Aromeel, M. Einard, **Proc. Estonia Acad. Sci. Chem.**, 41, nr. 4, 1992, p. 164;
84. Yu Qi, **Pat. Chinez**, nr. 92 10 17 17, 15.05.1992;
85. C. I. Isaev, V. A. Anasov, ș.a., **Pat. URSS**, nr. 4324732, 04.11.1987;
86. A. I. Caplan, I. F. Curneacov, ș.a., **Pat. URSS**, nr. 1087498, 24.03.1982;
87. S. Matoba, **Pat. japonez**, nr. 6384428, 15.04.1988;
88. C. Mateescu, A. Iovi, A. Nimară, **Zilele Academice timișene**, vol. I, Ed. Mirton, Timișoara, mai 1995, p. 47;
89. A. Iovi, Corina Iovi, **Rev. chim.**, 44, nr. 4, 1993, p. 329;
90. C. Mateescu, E. Princz, A. Nimară, L. Martony, **Pat. România**, nr. 93426, 25.06.1987;
91. G. Almasy, J. Peiș E. Kerteszeti, **Pat. R.P.U.**, nr. 186496, 06.12.1987;
92. \* \* \* **Pat. Ceh**, nr. 699574, 15.08.1980;
93. V. N. Cocetcov, **Proizvodstvo jitchih complexnîh udobrenii**, Izd. Himia, Moscva, 1978;
94. \* \* \* **Pat. Japonez**, nr. 4798647, 05.10.1977;
95. V. M. Lembricov, N. N. Malahova, **Him. prom.**, nr. 2, 1980, p. 82;
96. \* \* \* **Pat. Japonez**, nr. 50 18638, 22.09.1980;
97. L. V. Efrimova, N. N. Malahova, V. A. Zambina, V. I. Tarasova, **Him. prom.**, nr. 2, 1981, p. 91;
98. A. Iovi, C. Haiduc, **Tehnologia îngrășămintelor minerale. Lucrări practice**, Lit. I.P. Timișoara, 1983;
99. I. Lupu, F. Grigorescu, L. Lupu, **Analiza instrumentală în metalurgie și construcții de mașini**, Ed. Tehnică, București, 1986;
100. R. A. Mannonova, E. M. Mirzaev, N. N. Nabiev, **Izv. V.U.Z. Him. i him. tehn.**, 18, nr. 2, 1975, p. 159;
101. L. I. Mirchin, **Spravocinic po rongenosructurnomu analizu policristalov**, Gos. izd. fiz. mat. lit., Moscva, 1961;
102. A. T. Balaban, M. Banciu, I. Pogany, **Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică**, Ed. științifică și enciclopedică, București, 1983, p. 36;

103. Kaji Nakanishi, Philippe H. Solomon, **Infrared absorption spectroscopy**, Holden-Day, Inc. San Francisco, 1977, p.56;
104. I.I. Plușnina, **Infracrasnîie spectra mineralov**, Izd. Moscovscovo Universiteta, 1977, p.50;
105. H. Purol, **Prz. chem.**, 54, nr.6, 1975, p.345;
106. \* \* \* **Methodes d'analyses complexometriques par les titriplex**, 3<sup>o</sup> Edition, E.Merk, Darmstadt, Allemagne (RFA);
107. Etienne Boule, **Bull. Soc. Chim. France**, 1, nr.534, 1969, p.38

## CUPRINS

	pag.
Introducere.....	1
Partea I.. Ingrășăminte cu microelemente.....	2
Capitolul I. Generalități.....	3
1. Clasificarea îngrășămintelor cu microelemente.....	3
2. Rolul microelementelor în metabolismul plantelor.....	4
a. Borul.....	4
b. Zincul.....	5
c. Manganul.....	5
d. Fierul.....	5
e. Cuprul.....	6
f. Molibdenul.....	6
g. Cobaltul.....	6
Capitolul II. Ingrășăminte primare cu macro și microelemente.....	7
A. Azotați.....	7
1. Azotatul de zinc.....	7
2. Azotatul de mangan.....	8
3. Azotații de fier.....	8
a. Azotatul feros.....	8
b. Azotatul feric.....	9
4. Azotatul de cupru.....	9
5. Azotatul de cobalt.....	10
6. Amestecuri de azotați.....	10
B. Fosfați.....	10

1. Ortofosfați.....	10
a. Ortofosfații de zinc.....	10
b. Ortofosfații de mangan.....	11
c. Ortofosfații de fier.....	12
- Ortofosfații ferici.....	12
- Ortofosfații feroși.....	13
d. Ortofosfații de cupru.....	13
e. Ortofosfații de cobalt.....	14
2. Ortofosfați de metal-amoniu.....	14
a. Ortofosfatul de zinc-amoniu.....	14
b. Ortofosfatul de mangan-amoniu.....	15
c. Ortofosfații de fier-amoniu.....	15
- Ortofosfatul amoniaco-feros.....	15
- Ortofosfații amoniaco-ferici.....	15
d. Ortofosfatul de cupru-amoniu.....	16
e. Ortofosfatul de cobalt-amoniu.....	16
f. Ortofosfați de metal-amoniu în amestec.....	16
3. Ortofosfați dubli.....	16
C. Molibdați.....	17
1. Molibdați de amoniu.....	17
2. Molibdați de potasiu.....	18
D. Cloruri de zinc-amoniac.....	19
Capitolul III. Ingrășăminte complexe de bază cu microelemente.....	20
1. Nitrofosfați cu microelemente.....	20
2. Ortofosfați de amoniu cu microelemente.....	22
3. Polifosfați de amoniu cu microelemente.....	23
4. Ingrășăminte mixte cu microelemente.....	23
5. Sticle fosfatice.....	24
6. Ingrășăminte lichide compuse cu microelemente.....	25

a. Ingrășăminte lichide complexe cu microelemente.....	25
b. Ingrășăminte lichide complexe concentrate cu microelemente...	26
c. Ingrășăminte lichide în suspensie cu microelemente.....	26
Partea II. Cercetări experimentale.....	27
Capitolul IV. Studii asupra procesului de obținere a fosfatului de zinc-amoniu..	28
A. Generalități.....	28
B. Modul de lucru.....	29
C. Studii asupra procesului de obținere a fosfatului de zinc-amoniu din soluție de clorură de zinc tehnică.....	30
1. Studii asupra procesului de separare a zincului din soluție.....	30
a. pH-ul masei de reacție.....	30
b. Gradul de separare a zincului din soluție.....	33
-pH-ul masei de reacție.....	33
-Concentrația soluției de clorură de zinc.....	34
-Temperatura.....	35
-Raportul molar $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Zn}^{2+}$ .....	36
-Durata procesului.....	37
2. Studii asupra compoziției chimice a produselor obținute.....	37
3. Studii röntgenografice.....	39
4. Studii IR.....	41
5. Studii termogravimetrice și termodiferențiale.....	43
6. Concluzii.....	44
D. Studii asupra procesului de obținere a fosfatului de zinc-amoniu din soluții reziduale de clorură de zinc.....	45
1. Studii asupra procesului de separare a zincului din soluție.....	45
a. pH-ul masei de reacție.....	45
b. Gradul de separare a zincului din soluție.....	45
-pH-ul masei de reacție.....	48

-Concentrația clorurii ferice.....	50
-Temperatura.....	51
-Durata procesului.....	52
2. Studii asupra compoziției chimice a produselor obținute.....	52
3. Studii röntgenografice.....	55
4. Studii IR.....	57
5. Studii termogravimetrice și termodiferențiale.....	58
6. Concluzii.....	59
Capitolul V. Studii asupra procesului de obținere a fosfatului de mangan-amoniu.....	61
1. Generalități.....	61
2. Modul de lucru.....	62
3. Studii asupra procesului de separare a manganului din soluție.....	63
a. pH-ul masei de reacție.....	63
b. Gradul de separare a manganului din soluție.....	66
-pH-ul masei de reacție.....	66
-Concentrația sulfatului de mangan.....	69
-Temperatura.....	70
-Durata procesului.....	70
4. Studii asupra compoziției chimice a produselor obținute.....	71
5. Studii röntgenografice.....	72
6. Studii IR.....	73
7. Studii termogravimetrice și termodiferențiale.....	74
8. Concluzii.....	76
Capitolul VI. Studii asupra procesului de obținere a fosfatului de cupru-amoniu.....	77
1. Generalități.....	77
2. Modul de lucru.....	77
3. Studii asupra procesului de separare a cuprului din soluție.....	78
a. pH-ul masei de reacție.....	79
b. Gradul de separare a cuprului din soluție.....	81

-pH-ul masei de reacție.....	81
-Concentrația cuprului.....	83
-Temperatura.....	84
-Durata procesului.....	85
4. Studii asupra compoziției chimice a produselor obținute.....	85
5. Studii röntgenografice.....	86
6. Studii IR.....	88
7. Studii termogravimetrice și termodiferențiale.....	90
8. Concluzii.....	92
Capitolul VII. Procesul tehnologic.....	93
Capitolul VIII. Concluzii.....	96
Bibliografie.....	100
Cuprins.....	106