

MINISTERUL EDUCATIEI SI INVATAMINTULUI
INSTITUTUL CIINTIFIC "POLIAN VITA" TIMISOARA
FACULTATEA DE INGINERIA CHIMICA

ING. CAIUS BAIUC

STUDIUL A. UPTA OBINERII INGIASA-INTILOR
COMPLEXI CONCENTRATI N-F-K

TEZA DE DOCTORAT
pentru obținerea titlului de doctor inginer

COORDONATOR CIINTIFIC

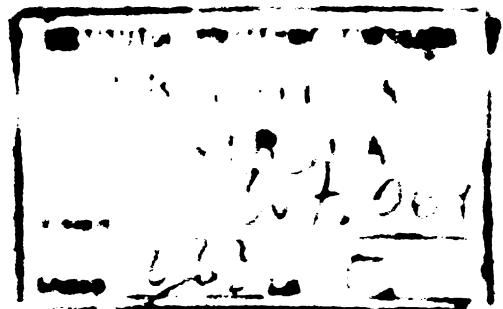
Acad. Prof. Dr. Docent
CORICIAN D. ADULESCU

Prof. Dr. Ing.

DUMITRU NECHIFOR

BIBLIOTECA CENTRALA
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMISOARA

- 1977 -



INTRODUCERE

In etapa actuală de dezvoltare a societății, mai mult ca oricând, este de relevat importanța rolului industriei chimice în realizarea măririi producției agricole, ca un corolar al creșterii nivelului de trai al populației. Niciodată în decursul istoriei, problemele sporirii producției agricole nu au fost abordate atât de complex și de către totalitatea statelor lumii. Importanța ce i se acordă agriculturii este demonstrată și de înființarea Organizației Națiunilor Unite pentru Agricultură și Alimentație-F.A.C. Conform aprecierilor acestui organism, populația globului va atinge în 1980 circa 4,5 miliarde de locuitori, ceea ce corespunde unui ritm mediu anual de creștere de 2,1% [1]. Pentru satisfacerea nevoilor de alimente ce va decurge din aceasta, rolul hotărâtor îl va avea creșterea producției de îngrășăminte chimice.

Ingrășămintele chimice joacă rolul cel mai mare în creșterea producției agricole, ele contribuind în medie cu 38-45% din sporul de producție [1]. Este constatat că țările care utilizează mai intens îngrășăminte chimice, au cele mai mari recolte agricole. La începutul secolului XX consumul mondial de îngrășăminte era de cca. 2 milioane tone/an, iar în 1975 de 85 milioane tone, se estimează că în anul 1980 consumul să ajungă la 114-120 milioane tone [1].

Agricultura socialistă din țara noastră parte componentă de cea mai mare însemnătate a economiei naționale, a stat permanent în centrul atenției conducerii de stat și de partid, pentru dezvoltarea și modernizarea bazei tehnice în producția agricolă și a creșterii producției agroalimentare, element fundamental de ridicare a nivelului de trai și a bunăstării întregii populații.

Una din măsurile principale luate de către statul nostru a fost și aceea de a mări contribuția industriei chimice, dezvoltându-se mari combinat (Craiova, Făgăraș, V. Câmpăneș, N. Neamț, Năvodari, Craiova, Tr. Măgurele, Ig. Mureș, Gălbosia, Arad, Bacău), ceea ce a permis creșterea continuă a producției de îngrășăminte chimice din țara noastră (tabela 1).

Tabela 1

Dinamica dezvoltării industriei de îngrășăminte în România
(mii tone).

Ingrășămintul		1950	1955	1960	1965	1970	1975
Ingrășăminte							
- loc ^o s.a.		0,65	10,7	71	292,8	895,3	2767
- brute		4,1	58,5	357,8	1201,8	2800	6850
din care :							
Ingrășăminte	N	-	3,4	18,9	106,3	646,9	1970
cu azot	brute	-	12,5	63,3	498,2	1761,1	4870
azotat de	N	-	1,9	14,2	155,1	397	660
amoniu	brute	-	5,4	41	448,2	1148,6	1920
Uree	N	-	-	-	1,9	172,1	800
	brute	-	-	-	4	373,5	1760
Nitrocalcar	N	-	1,5	2,2	3	19,9	7
	brute	-	7,1	10,6	14,2	99,5	20
Azot în	N	-	-	-	0,08	46,9	430
într. compl.	brute	-	-	-	0,16	89	1120
Sulfat de	N	-	-	2,5	6,3	10,6	10
amoniu	brute	-	-	12,3	30,3	50,5	50
Ingrășăminte	P ₂ O ₅	0,65	7,4	52	126,5	224,2	720
cu fosfor	brute	4,1	46	294,4	703,1	1030,2	1810
Fosfor în	P ₂ O ₅	-	-	-	0,3	91,5	416
într. compl.	brute	-	-	-	0,5	137,8	910
Ingrășăminte	K ₂ O	-	-	-	-	4,2	78
cu potasiu	brute	-	-	-	-	8	160

În legea pentru adoptarea planului cincinal de dezvoltare economico-socială a R.S.R. pe perioada 1976-1980, se prevede că producția de îngrășăminte chimice va atinge în 1980 3300-3500 mii tone (loc^o substanță activă), ceea ce înseamnă o creștere de peste 2,4 ori și la sfârșitul cincinalului se vor livra agriculturii aproximativ 280 kg substanță activă la hectar de teren agricol, similar cu țările cu agricultură dezvoltată [2].

Dacă în prima perioadă a dezvoltării industriei de îngrășăminte chimice în țara noastră s-a urmărit măritarea producției, în ultima perioadă s-a urmărit îmbunătățirea structurii

acesteia, acordându-se o atenție mai deosebită fabricării îngrășămintelor concentrate simple (azotat de amoniu, uree, superfosfat concentrat) și în special îngrășămintelor complexe (pe bază de fosfați de amoniu și nitrofosfați) [3,4]. Acest fapt este ilustrat în structura producției de îngrășăminte pe perioada 1970-1975 (tabela 2) [1].

Tabela 2
Structura producției de îngrășăminte în R.S.R.

Anul	1970	1975
Ingrășăminte cu azot	100	100
Azotat de amoniu	62	34
Uree	27	40
Nitrocalcar	3	1
Sulfat de amoniu	1	1
Azot în îngrășăminte complexe	7	24
Ingrășăminte cu fosfor	100	100
Superfosfat simplu	62	10
Superfosfat concentrat	-	31
Fosfor în îngrășăminte complexe	38	59
Total îngrășăminte	100	100
- simple	85	65
- complexe	15	35

Folosirea îngrășămintelor complexe prezintă o serie de avantaje comparativ cu cele simple, cum ar fi posibilitatea introducerii în sol concomitent a elementelor nutritive de bază (N, P, K), la raportul solicitat de natura solului, precum și avantajele de ambalare, depozitare, transport, incorporare în sol, etc. În afară de aceasta, îngrășămintele complexe prezintă și indicatori tehnico-economici superiori față de îngrășămintele simple, cum ar fi productivitatea muncii, investiție specifică, preț de cost etc.

În procesul de obținere a îngrășămintelor complexe N-K, sursele de materii prime sînt, pentru N - NH_3 sau HNO_3 , pentru P - rocă fosfatică sau H_3PO_4 , iar pentru K - KCl sau K_2CO_3 .

Utilizarea potasiului sub formă de KCl sau K_2SO_4 prezintă dezavantajul introducerii în îngrășământul complex a unui balast sub formă de Cl^- sau SO_4^{2-} . Pe de altă parte, ionul clor este dăunător unor culturi (citrice, vișă de vie, tutun, pomi fructiferi etc) [5].

La noi în țară se folosește ca sursă de potasiu exclusiv clorură de potasiu și deci toate îngrășămintele complexe conțin ionul Cl^- . Ca atare se pune și problema fabricării îngrășămintelor complexe concentrate N-P-K fără clor.

În acest sens, lucrarea de față are drept scop obținerea îngrășămintelor concentrate N-P-K lipsite de Cl^- , utilizând drept materie primă KCl.

PARTIA I

METODE DE OBTINERE A INGRASAMINTELOR COMPLEXE N-P-K.

Ingrășămintele complexe sînt ingrășăminte compuse în care elementele nutritive de bază sînt legate chimic și se obțin prin cristalizare comună sau topirea componentilor de bază. Ele pot fi cu două sau trei elemente nutritive. Ingrășămintele cu două elemente nutritive sînt de tipul N-P (fosfați de amoniu, polifosfați de amoniu), N-K (azotat de potasiu) și P-K (fosfați de potasiu, metafosfat de potasiu). Ingrășămintele cu trei elemente nutritive sînt de tipul N-P-K (nitrofosfați, pe bază de fosfați de amoniu și ingrășăminte lichide complexe).

CAPITOLUL I

INGRĂȘĂMINTE COMPLEXE N-P-K - NITROFOSFAȚI

Nitrofosfații sînt ingrășăminte complexe care se obțin prin descompunerea fosfaților cu acid azotic, urmată de prelucrarea ulterioară a soluției obținute. Funcție de metoda de prelucrare a soluției, se pot obține ingrășăminte simple cu azot (azotat de calciu, azotat de amoniu) sau cu fosfor (precipitat) [6-9], ingrășăminte complexe duble cu azot și fosfor (nitrofos) și ingrășăminte complexe triple (nitrofosca).

Cel mai răspîndit ingrășămint complex este nitrofosca, care se fabrică în mai multe sorturi, ce se deosebesc între ele prin raportul elementelor nutritive de bază $N:P_2O_5:K_2O$ și prin compoziție (tabela 3) [10, 11, 12, 13].

În nitrofosca azotul se află în formă nitrică (KNO_3), în formă amoniacală ($NH_4H_2PO_4$) și în formă amoniaco-nitrică (NH_4NO_3); fosforul se găsește fie în formă solubilă în apă ($NH_4H_2PO_4$), fie în formă solubilă în citrat (CaH_2PO_4); potasiul se află sub formă de KCl și K_2CO_3 . Pentru a constitui un ingrășămint bun, solubilitatea P_2O_5 în apă a nitrofosfaților trebuie să fie mai mare de 40 [14, 15].

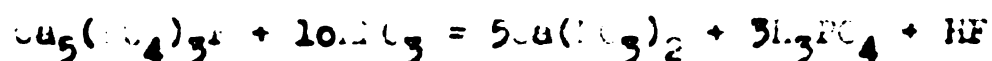
În comparație cu celelalte ingrășăminte, nitrofosca prezintă o serie de avantaje cum ar fi: conținut ridicat în ele-

mente nutritive (36-50%) [16], posibilitate de modificare a raportului dintre elemente și ca atare posibilitate de aplicare pe diferite soluri și la diferite culturi, răspândire uniformă a componenților în masa îngrășămintului, proprietăți fizice bune [17] și eficacitate agrochimică mare.

Tabela 3
Sorturi de îngrășăminte complexe-nitrofosca

raportul N : P ₂ O ₅ : K ₂ O	Conținutul N - P ₂ O ₅ - K ₂ O	Total
1.0 : 1.0 : 1.0	12 - 12 - 12	36
1.0 : 1.0 : 1.0	14 - 14 - 14	42
1.0 : 1.0 : 2.0	10 - 10 - 20	40
1.0 : 0.8 : 1.9	10 - 8 - 19	37
1.0 : 2.1 : 2.1	8 - 17 - 18	42
1.0 : 1.6 : 2.3	8 - 13 - 19	40
1.0 : 1.0 : 3.5	8 - 8 - 28	44
1.0 : 2.4 : 5.0	5 - 12 - 24	41
1.0 : 3.2 : 5.0	5 - 16 - 25	46
1.0 : 5.0 : 5.0	4 - 20 - 20	44
1.0 : 1.0 : 1.6	13 - 13 - 21	47
1.0 : 1.0 : 1.0	15 - 15 - 15	45
1.0 : 1.0 : 1.67	12 - 12 - 20	44
1.0 : 1.0 : 1.33	12 - 12 - 16	40
1.0 : 1.0 : 2.0	12 - 12 - 24	48
1.5 : 1.0 : 1.25	18 - 12 - 15	45

Descompunerea fosfaților naturali cu acid azotic care reprezintă prima fază a prelucrării acestora în îngrășăminte complexe, este un proces complex și se poate exprima prin reacția globală:



Pentru atac se întrebuintează acid azotic de 45-55% [18] sau de 55-65% [11,19,20]. Soluția complexă care se obține după separarea rezidului, conține azotat de calciu, acid fosforic, acid azotic etc [17]. În această soluție raportul Ca : P₂O₅ este aproximativ același ca în fosfatul inițial. Îngrășă-

mintele complexe trebuie să conțină fosforul sub formă asimilabilă și ca atare raportul $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ mai mic de 2:1. În procesul de neutralizare a soluției azotice cu amoniac, la un $\text{pH}=4$ se separă fosfat dicalcic, iar la un pH mai mare de 6,5 se poate regenera fosfatul tricalcic. Pe de altă parte, azotatul de calciu produs higroscopic rămâne în îngrășămint, înrăutățind proprietățile fizice ale acestuia. Prin urmare, tratarea directă a soluției cu amoniac conduce la obținerea unui îngrășămint necorespunzător. Din acest motiv, o condiție de bază a prelucrării soluțiilor în îngrășăminte, este micșorarea raportului $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$, corespunzător fosfatului mono sau dicalcic [21], prin eliminarea din sistem a excesului de calciu. Această operație se poate face prin răcirea soluției cu separare de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ sau prin legarea calciului sub formă de CaCO_3 , CaC_2O_4 sau CaHPO_4 , introducându-se în sistem corespunzător acid sulfuric, respectiv sulfați, bioxid de carbon sau acid fosforic. În continuare, prin neutralizarea soluției cu amoniac rezultă nitrofosul, iar prin adăugarea sărurilor de potasiu la soluția neutralizată se obține nitrofosca. Clasificarea metodelor de obținere a nitrofosfaților se face de obicei după felul cum este legat excesul de calciu. Îngrășămintele complexe se fabrică sub formă granulată, acordându-se o atenție mare obținerii acestora cu conținut cât mai ridicat de P_2O_5 solubil în apă [22].

1. Separarea excesului de calciu prin răcire [13, 17, 23-29].

Această metodă are la bază variația solubilității azotatului de calciu cu temperatura [30] și anume prin răcirea soluțiilor se separă $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Gradul de separare depinde de mai mulți factori ca: temperatura soluției, concentrația și cantitatea acidului azotic, timpul de menținere a soluției la temperatura de răcire, cantitatea de soluție nouă recirculată, raportul $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ în soluție etc. Dintre parametri, concentrația acidului azotic și temperatura de cristalizare [17, 20] influențează cel mai mult gradul de separare a azotatului de calciu. Astfel, folosirea unui acid azotic de concentrație mai mare, la descompunerea fosfaților, dă posibilitatea separării aceleiași cantități de azotat de calciu, cu un consum mai redus

de frig[31]. Pentru a se obține cristale mari ușor filtrabile, este necesar ca răcirea soluției să se facă încet, durata optimă de cristalizare fiind de 5-6 ore, indiferent de temperatura de cristalizare.

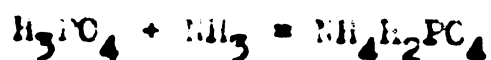
Răcirea soluției poate avea loc indirect, în cristalizatoare cu serpentine prin care circulă agentul de răcire și direct, prin injectarea unui agent frigorific în soluție.

În cazul unei răciri indirecte în două trepte pînă la -5°C , se poate obține un îngrășămint complex cu conținut de 80-85% N_2O_5 solubil în apă [19,32], însă răcirea indirectă prezintă dezavantajul depunerii unui strat de cristale pe serpentine, care împiedică circulația lichidului și schimbul normal de căldură.

Separarea azotatului de calciu prin răcire directă (-18°C) utilizînd lichide care se evaporă (benzină, butan, propan, alcool etc) [33-35], permite obținerea unui îngrășămint ce conține 90-98% N_2O_5 solubil în apă [32,36,37], iar o răcire în două trepte cu agent frigorific, duce la un îngrășămint cu 95% N_2O_5 solubil în apă [38,39]. Comparativ cu răcirea indirectă, răcirea directă prezintă avantajele [38]: randament de răcire superior, lipsa crustei de azotat de calciu, răcire stabilă și constantă, posibilitate de răcire înaintată deci un grad mare de separare a azotatului de calciu, volum redus al aparaturii, obținerea unor cristale ușor de filtrat.

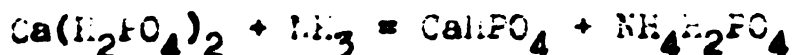
Azotatul de calciu se poate prelucra în azotat de amoniu [40,41], în nitrocalcar [42,43], în azotat de amoniu și fosfat dicalcic furajer [44], în sare dublă $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [9,45,46] sau se poate descompune la $550-650^{\circ}\text{C}$ în CaO și oxizi de azot care se pot prelucra în acid azotic [17,30,43].

Soluția care se obține după separarea azotatului de calciu, în continuare se neutralizează cu amoniac și funcție de pH se poate presupune următorul chimism al procesului. Pînă la $\text{pH}=2,0$ se neutralizează total acidul azotic, parțial acidul fosforic și se formează fosfatul monocalcic:



În intervalul de $\text{pH}=2,0-4,0$ fosfatul monocalcic trece în fosfat dicalcic și se desăvîrșește procesul de for-

mare a fosfatului monoamoniacal:



În domeniul $\text{pH}=4,5-6,0$ se formează fosfatul diamoniacal:



La valori ale pH -ului mai mari de 6,5 apare fosfatul tricalcic:



fapt care determină o retrogradare a P_2O_5 și deci o micșorare a P_2O_5 asimilabil.

Procesul tehnologic de fabricare a nitrofosfaților în care separarea excesului de calciu se face prin răcire, cuprinde următoarele faze: descompunerea fosfaților cu acid azotic, răcirea soluției azotice și filtrarea azotatului de calciu, neutralizarea cu amoniac a soluției, evaporarea pulpei și amestecarea ei cu săruri de potasiu, uscarea, răcirea, sortarea și ambalarea.

Schema de principiu a obținerii îngrășmintelor complexe K-N-K (figura 1) [40], care utilizează răcirea pentru separarea parțială a azotatului de calciu, cuprinde două trepte de neutralizare, la $\text{pH}=3,5-3,8$ și respectiv $\text{pH}=6-6,3$ la o temperatură de 110°C . Pentru a se evita formarea fosfatului tricalcic [47], în timpul neutralizării, soluției i se adaugă stabilizatori cum ar fi: săruri de aluminiu și fier, fosfați de sodiu, sulfatați de calciu, bariu și stronțiu [18, 48], aluminosilicați alcalini [49], săruri solubile de magneziu [50]. Pulpa formată după evaporare se amestecă cu returul și KCl sau K_2SO_4 , apoi se granulează, se usucă, se răcește, se sortează, se pudrează și se ambalează.

În cazul unor pulpe cu umiditate mare, este necesar să se execute evaporarea în două trepte [51]. Topitura se poate granula introducând-o într-un amestec de ulei mineral și parafină (8:1), urmată de centrifugarea granulelor formate la 65°C [52]. Pentru micșorarea higroscopicității produsului finit, se pot utiliza substanțe tensioactive pentru pudrare (octodecilsamină, alchilbensensulfonat de sodiu etc.) [53].

Dacă procesul tehnologic se conduce în așa fel încât majoritatea azotatului de calciu se elimină prin cristalizare, iar restul se precipită cu sulfat de amoniu [54, 55], se pot

obține îngrășăminte complexe cu raport $N:P_2O_5$ variabil.

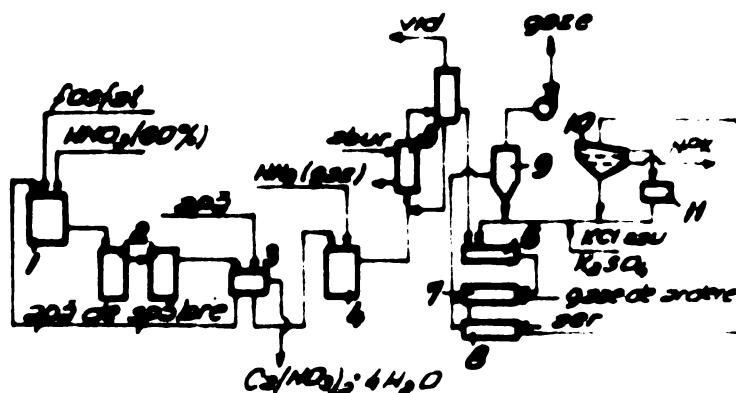


Figura 1. Schema procesului de separare parțială a azotatului de calciu prin răcire.

- 1-reactor; 2-răcitoare; 3-filtru; 4-neutralizatoare;
- 5-evaporatoare; 6-granulator; 7-uscător; 8-răcitor;
- 9-ciclon; 10-sortator; 11-concasor.

Printre procedeele industriale care folosesc separarea azotatului de calciu prin răcire și cristalizare sînt : Norsk-Hydro, Odda, Hoechst Unde, Kaltenbach etc.

Cel mai răspîndit procedeu și care se aplică și la noi în țară este Norsk-Hydro [9,19]. Acesta utilizează pentru atacul rocii fosfatice acid azotic de 58-62% în mic exces, pentru a favoriza condițiile de cristalizare și neutralizare. Răcirea soluției se face în trepte pînă la $-5^{\circ}C$, ceea ce permite obținerea unor îngrășăminte cu 80-85% N_2O_5 . Soluția rezultată după filtrarea azotatului de calciu, se neutralizează cu amoniac, se evaporă, se granulează, se sortează, iar fracțiunea mijlocie care constituie produsul finit se pudrează. Drept antiaglomeranți se întrebunțează amine superioare [56]. Se obține îngrășămintul nitrofos 23-23-0, iar prin adăugare de sururi de potasiu la topitură, îngrășămintele nitrofoscu (17-17-17, 12-11-11, 13-20-20, 13-13-20 [57] și 15-20-15 [58]).

2. Legarea excesului de calciu sub formă de carbonat de calciu [21,23,25,30,59,60].

Metoda constă în neutralizarea soluției azotice, inițial cu amoniac și apoi cu amoniac și bioxid de carbon [27]. Pentru a evita procesul de retrogradare a P_2O_5 în procesul de neutralizare, care se termină la $pH=8-9$, la amestecul reactant se adaugă stabilizatori (dolomită, oxid de magneziu, sulfat de magneziu sau aluminiu). În decursul neutralizării vâscozitatea pulpei crește [61], atingând maximele la $pH=2-2,7$ și $pH=5-6$, corespunzător formării fosfatului monocalcic, respectiv fosfatului dicalcic [18,50]. Pentru obținerea unor pulpe fluide și în același timp a unui conținut maxim de P_2O_5 asimilabil (97%), este necesar ca neutralizarea pînă la $pH=2$ să decurgă la $96^\circ C$, iar în continuare amonizarea și carbonatarea la $60^\circ C$ [62]. După depunerea întregii cantități de carbonat de calciu ($pH=8$), se adaugă KCl, iar pulpa obținută după ce se amestecă cu returul, se granulează, se usucă, se răcește și se sortează (figura 2) [9].

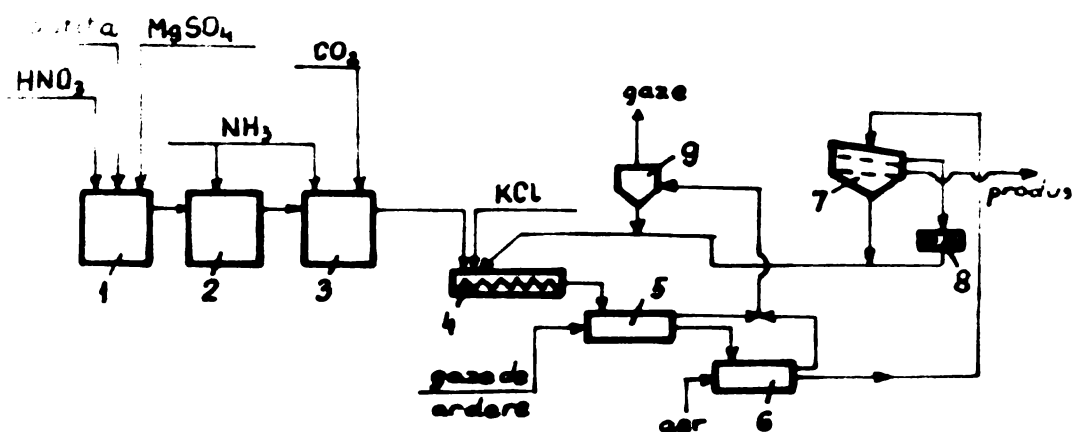


Figura 2. Schema procesului de obținere a nitro-fosfaților cu legarea excesului de calciu sub formă de carbonat. 1-3 reactoare; 4-granulator; 5-uscător; 6-răcitor; 7-sortator; 8-concaser; 9-ciclon.

Procedeeul prezintă dezavantajul obținerii unui în-

grădămint cu conținut de P_2O_5 solubil în apă relativ scăzut. Cît și a impurificării acestuia cu carbonat de calciu precipitat [14,15,45].

3. Legarea excesului de calciu sub formă de sulfat de calciu [9,17,23,25,27,30,59,63].

Excesul de ioni de calciu se poate îndepărta utilizînd fie acid sulfuric, fie sulfat, iar sulfatul de calciu format poate rămîne în produs, cînd rezultă îngrășăminte cu conținut mai redus în substanță activă, sau se poate elimina prin filtrare, cînd rezultă îngrășăminte mai concentrate [64-66]. Introducerea acidului sulfuric (95%) se poate face fie în faza de descompunere, fie în faza de neutralizare și pentru a se evita atât o supraîncălzire puternică cît și coroziunea, se recomandă a se introduce concomitent acidul sulfuric și amoniacul. Dacă atacul rocii fosfatice se execută cu amestec de acid azotic și sulfuric, procesul de neutralizare se conduce la $pH=3,3-3,7$ [46]. Din cauza formării gipsului, care leagă apa din soluție, se micșorează fluiditatea pulpei, motiv pentru care este necesar a se introduce fie apă fie amestec de acizi, sau la descompunere sau la neutralizare. De obicei procesul de neutralizare decurge la $108-110^\circ C$, temperaturile mai ridicate favorizînd pierderile de amoniac.

Drept sulfat care să lege excesul de calciu sub formă de sulfat de calciu, se utilizează sulfatul de amoniu și sulfatul de potasiu [9,11,17,30,37,45,57,64,67]. Dacă atacul nitric al fosfaților are loc în prezență de sulfat de amoniu, rezultă pe lângă o reducere a consumului de acid azotic cu 15-40% [68,69], și o reducere parțială sau totală a consumului de amoniac și un îngrășămint care conține aproape tot P_2O_5 sub formă solubilă în apă [9,69]. Sulfatul de amoniu se poate folosi sub formă de soluție de 40% concentrație [70,71], sub formă de soluție saturată rezultată la fabricarea caprolactamei sau obținută din gips, amoniac și bioxid de carbon. Procesul de neutralizare cu amoniac gazos decurge la temperatura de $70-80^\circ C$ și se poate conduce într-o treaptă la $pH=3,2-3,3$ cînd rezultă un produs cu aproximativ 90% P_2O_5 solubil în apă, sau în două trepte la $pH=3,4$ și $pH=4,7$ în prezență de sulfat de magneziu cu stabilizator, în care caz se obține un îngrășămint cu 96,6%

P_2O_5 asimilabil [72].

Un procedeu tehnologic care folosește îndepărtarea excesului de calciu sub formă de gips (figura 3) [71,73,74], tratează roca fosfatică cu acid azotic la $65^\circ C$, iar la soluția obținută se adaugă sulfat de amoniu. După filtrarea gipsului, filtratul se concentrează, se neutralizează cu amoniac la $105-110^\circ C$ [9,74] și apoi se granulează. Gipsul care se separă se prelucerează cu carbonat de amoniu în sulfat de amoniu, soluție de 38%, care se recirculă în proces [43,74].

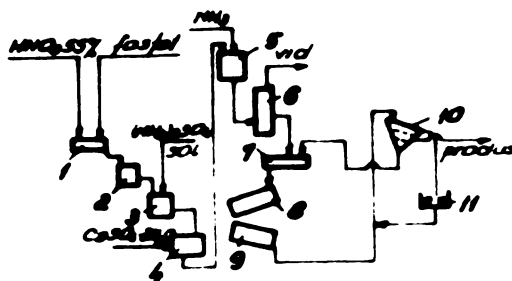


Figura 3. Schema procesului tehnologic de fabricare a nitrofosfaților în care excesul de calciu se leagă sub formă de gips.

1-amestecător; 2, 3-reactoare; 4-filtru; 5-neutralizator; 6-evaporator; 7-granulator; 8-uscător; 9-răcitor; 10-sortator; 11-concasor.

Acum se utilizează sulfat de potasiu pentru îndepărtarea excesului de calciu [75], acesta se poate adăuga în faza de descompunere împreună cu acidul azotic, sau în procesul de amonizare, când în prima fază are loc neutralizarea parțială a soluției, iar în faza a doua se adaugă sulfat de potasiu [76]. Sulfatul de potasiu se poate folosi în faza de atac a rocii fosfatice și împreună cu acid azotic de 57% și acid sulfuric de 90%, durata de reacție fiind de 30 minute iar temperatura

de 80 °C [77].

În ultimul timp s-au făcut studii pentru legarea excesului de calciu cu bicxid de sulf [78]. S-a constatat că în acest caz, la început se formează sulfid de calciu, care apoi prin încălzire la 100 °C timp de 6 ore trece în sulfat de calciu.

4. Legarea excesului de calciu cu acid fosforic [10, 17, 23, 25, 30].

Eliminarea excesului de calciu se poate face atât cu acid fosforic termic cât și cu acid fosforic de extracție (40-80% H_3PO_4) [59]. În acest caz, descompunerea fosfaților are loc cu amestec de acid azotic și fosforic la 35-45 °C și în funcție de cantitatea de acid fosforic, se poate obține orice raport $CaO:P_2O_5$. Procesul de neutralizare decurge la pH=3,7-4 [21, 46] și 90-100 °C și la o dozare corectă a amoniacului se obțin îngrășăminte cu 98% P_2O_5 asimilabil [59].

Schema de obținere a îngrășămîntului complex nitro-fosca în care se utilizează acid fosforic pentru îndepărtarea excesului de calciu, este prezentată în figura 4 [79].

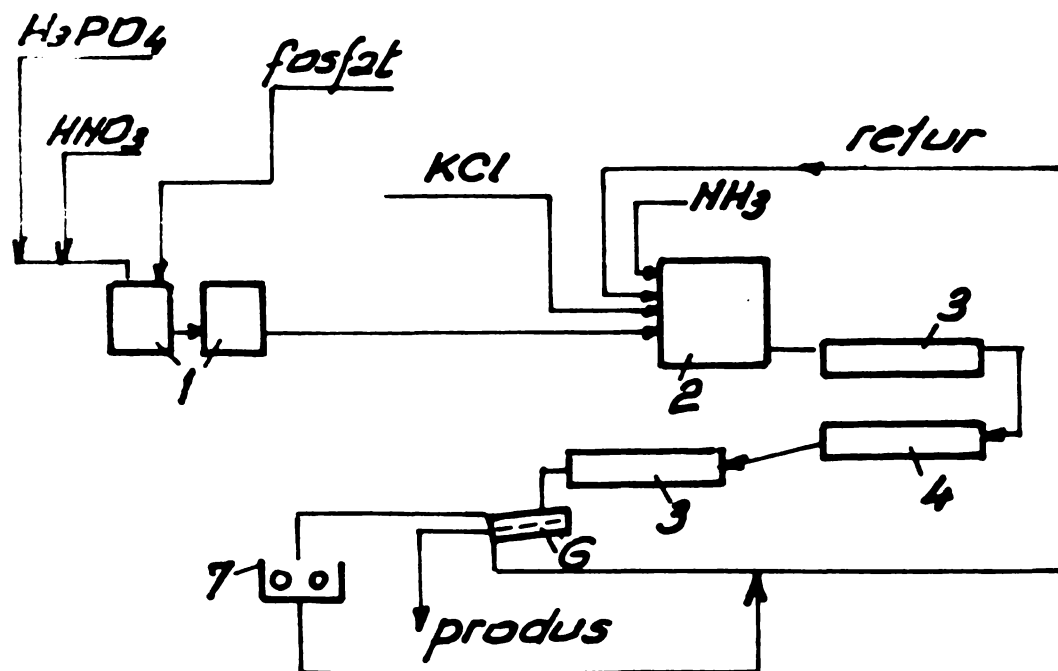


Figura 4. Obținerea unui îngrășămînt nitro-fosca utilizînd acid fosforic pentru legarea excesului de calciu.
1-reactor; 2-amonizator; 3-granulator; 4-uscător;
5-reactor; 6-sortator; 7-concusor.

In loc de acid fosforic se poate intrebuii fosfat
amoniacal, care se adaugă la sfirşitul procesului de descompu-
nere nitrică a roci fosfatice [80-82], iar pulpa formată se neu-
tralizează la un pH mai mic de 4.

CAPITOLUL II

INGRĂȘĂMINTE COMPLEXE N-P-K PE BAZĂ DE FOSFATI DE AMONIU.

Ingrășămintele complexe N-P-K pe bază de fosfați de amoniu sînt fosfat-azotatul de amoniu, fosfat-sulfatul de amoniu, fosfat-azotat-sulfatul de amoniu, fosfații de amoniu-uree și polifosfații de amoniu, la care se adaugă săruri de potasiu.

1. Fosfat-azotatul de amoniu.

Tipul acesta de îngrășămint are ca și constituenți principali fosfații de amoniu și azotatul de amoniu. Obținerea acestora se face fie prin neutralizarea cu amoniac a unui amestec de acid fosforic și azotic, sau a unui amestec de acid fosforic și o soluție concentrată de azotat de amoniu [83,84], fie prin amestecarea soluțiilor concentrate a celor doi componenți. În urma adăugării de săruri de potasiu și granulare, se pot obține o varietate mare de îngrășămintele complexe N-P-K. Astfel, la amonizarea unui amestec de acid fosforic și azotic, în cazul adăugării de sulfat de amoniu și săruri de potasiu se obțin îngrășămintele de tipul 23-12-23 și 16-10-24 [85].

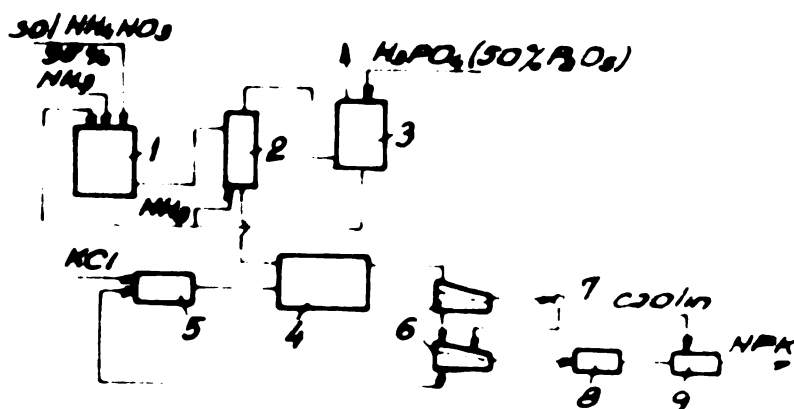


Figura 5. Schema procedurii de obținere a unui îngrășămint complex N-P-K pe bază de fosfat-azotat de amoniu. 1-neutralizator; 2-concentrator; 3-spăltător; 4-granulator; 5-amestecător; 6-sortator; 7-concusor; 8-răcitor; 9-pușător.

Prin neutralizarea cu amoniac a amestecului format din acid fosforic și soluție de azotat de amoniu, după adăugarea de săruri de potasiu, se pot obține îngrășăminte de tipul 20-14-14, 23-11-11, 25-10-10, 15-15-23, 17-17-17 [86-89]. În figura 5 este prezentat un astfel de procedeu, în care topitura de azotat de amoniu și fosfați de amoniu se obțin în două trepte [87].

2. Fosfat-sulfatul de amoniu.

Îngrășămintele complexe N-P-K pe bază de fosfat-sulfat de amoniu se obțin prin amonizarea unui amestec de acid fosforic și acid sulfuric [90], la care ulterior se adaugă săruri de potasiu [91, 92]. După un procedeu (figura 6) [92], se face o pre-neutralizare a acidului fosforic și sulfuric (93%) până la un raport $NH_3:H_3PO_4 = 1,3-1,4$. Pulpa rezultată se granulează împreună cu clorură de potasiu într-un tambur amonizator granulator, în care se adaugă amoniacul suplimentar, rezultând în final un îngrășămint de tipul 14-14-14.

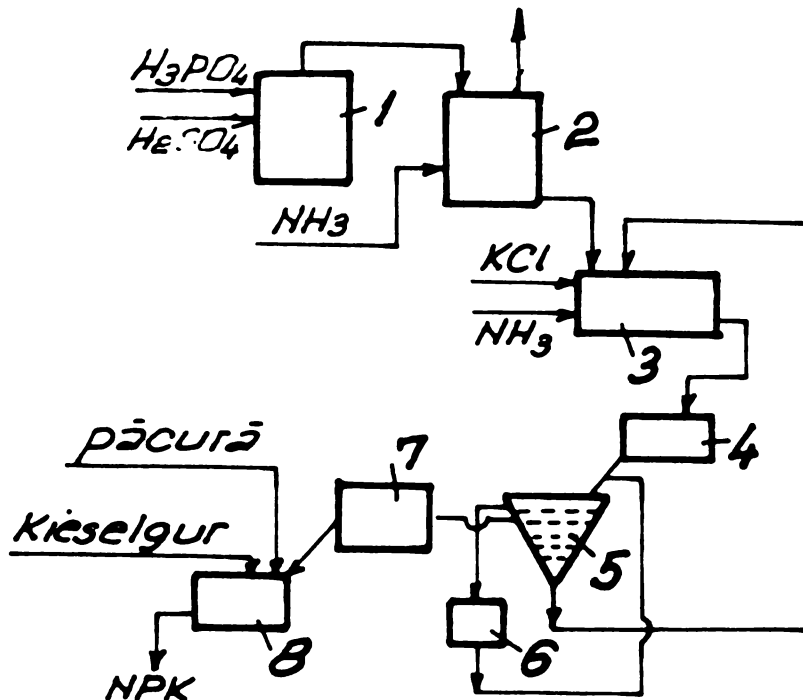


Figura 6. -chema procedului de obținere a unui îngrășămint complex N-P-K pe bază de fosfat-sulfat de amoniu. 1-amestecător; 2-preneutralizator; 3-amonizator-granulator; 4-uscător; 5-sortator; 6-concasor; 7-răcitor în strat fluidizat; 8-tambur pentru pudră.

357067
2005 E

3. Fosfat-azotat-sulfatul de amoniu.

Acest tip de îngrășăminte se obțin prin neutralizarea cu amoniac a unui amestec de acid fosforic (57-76% H_3PO_4), acid azotic (48-70%) și acid sulfuric (90-96%). Procesul de amonizare se face în două trepte, la $pH=1-4$, respectiv $pH=4,5-6$. Prin adăugare de clorură de potasiu sau sulfat de potasiu în faza de granulare, rezultă îngrășăminte complexe de tipul 22-11-11 și 17-17-17 [93].

4. Fosfați de amoniu-uree.

Aceste îngrășăminte se caracterizează prin proprietăți superioare îngrășămintelor complexe cunoscute [94], prin conținut mare de substanță activă (54-64%) și prin posibilitatea obținerii unor îngrășăminte cu raport variabil între N : P_2O_5 . Prin adăug de săruri de potasiu, rezultă îngrășăminte complexe de tipul N-P-K.

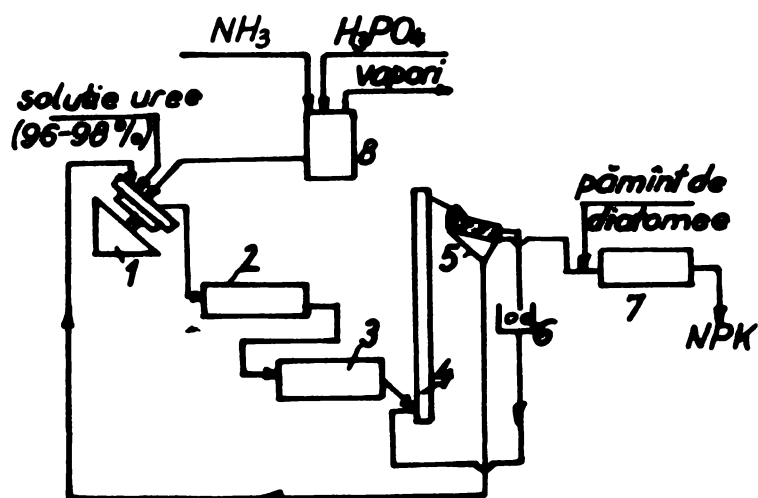


Figure 7. -chema procedurii de obținere a unui îngrășămint complex N-P-K pe bază de fosfați de amoniu-uree.
1-granulator cu taler; 2-uscător; 3-răcitor; 4-elevator;
5-sortator; 6-concasor; 7-tambur de pudrare; 8-neutralizator.

Un procedeu tehnologic prin care se obțin îngrășăminte complexe N-P-K pe bază de fosfați de amoniu-uree (figura 7) [70], utilizează un granul tor cu taler în care se face amestecarea acidului fosforic neutralizat cu amoniac, cu soluție de uree și KCl.

Ingrășăminte complexe pe bază de fosfați de amoniu-uree se mai pot obține, plecând de la o topitură de uree, la care se adaugă fosfat monoamoniacal solid și KCl sau întrebuintând topitură de fosfat monoamoniacal, la care se adaugă uree și KCl solide [95].

5. Polifosfați de amoniu.

Ingrășămintele de tipul N-P-K pe bază de polifosfați de amoniu se bucură de o serie de avantaje cum ar fi: concentrație mare în substanță activă, sînt ușor asimilabile de către plante, sînt solubile în apă, au stabilitate în timp, nu sînt higroscopice și nu se aglomerează. Datorită faptului că conțin cca. 50% din P_2O_5 sub formă poli(tripoli și tetrapoli) [96] și că sînt compatibile cu majoritatea îngrășămintelor minerale, ele se întrebuintează mai ales la obținerea celor mai variate tipuri de îngrășăminte complexe solide sau lichide [97-100].

Plecînd de la un acid fosforic de 52-54% P_2O_5 , la care se adaugă clorură de potasiu după faza de neutralizare cu amoniac, se poate obține îngrășămintul 11-19-19 care conține 30-70% P_2O_5 în formă poli [101].

Introducînd în procesul de granulare a polifosfatului de amoniu topit o soluție de uree (98%) [102] și săruri de potasiu, se obțin îngrășăminte complexe de tipul 24-24-12, 20-20-20 [103-105] și 19-19-19 [105].

Ingrășăminte complexe N-P-K în formă greu solubile se pot obține prin dispersarea unei suspensii de carbonat de potasiu într-un tambur în care se găsește polifosfat de amoniu [106].

În prezent se cercetează obținerea polifosfaților de amoniu și potasiu prin interacțiunea acidului fosforic cu amoniac și clorură de potasiu la temperatura de 200°C. Polifosfatul ce rezultă conține un amestec de orto, piro și polifosfați de amoniu și potasiu [107].

C A P I T O L U L III

INGRĂȘĂMINTE LICHIDE COMPLEXE N-P-K.

Ingrășămintele lichide complexe sînt soluții de săruri solubile și față de cele solide prezintă avantajele: raporturi variate între elementele nutritive, răspîndire mai uniformă în sol, posibilitate de utilizare la irigații, eliminarea greutăților datorate proprietăților nefavorabile ale ingrășămintelor solide (higroscopicitate, aglomerare, pericol de explozie) [108-110], posibilitatea mecanizării tuturor operațiilor legate de încărcare-descărcare și incorporare în sol [111], preț de cost scăzut și investiții mai mici. Avînd însă în vedere folosirea lor într-o perioadă relativ scurtă, se pun probleme de depozitare și transport, motiv pentru care folosirea lor este indicată a se face cît mai aproape de sursa de fabricare. Datorită eficienței economice ridicate, fabricarea ingrășămintelor lichide complexe cunoaște o dezvoltare continuă [112-118] și în prezent ele reprezintă circa 10% din totalitatea ingrășămintelor minerale [117].

Pentru a putea fi utilizate în agricultură la indici tehnico-economici cît mai ridicați, ingrășămintele lichide complexe trebuie să aibă o concentrație cît mai mare în substanță activă, corozivitate redusă, tensiune de vapori minimă și punct de cristalizare sub 0 °C [119].

Ingrășămintele lichide complexe pot fi pe bază de acid fosforic sau fosfați de amoniu, pe bază de acid superfosforic și în suspensie [120].

1. Ingrășăminte lichide complexe din acid fosforic sau fosfați de amoniu.

Acest tip de ingrășăminte, folosește ca materie primă acid fosforic și amoniac sau fosfați mono și diamoniacal [108, 121-123], amoniac și azotat de amoniu sau uree și săruri de potasiu. Ele se deosebesc prin ra, ortul elementelor nutritive [124] și compoziție (tabelul 4) [92].

Tabela 4

Compoziția îngrășămintelor lichide complexe

$N-P_2O_5-K_2O$	Temperatura de cristalizare, °C	$N-P_2O_5-K_2O$	Temperatura de cristalizare, °C
9-9-9	-6	6-6-9	-13
8-8-8	-18	5-10-10	-12
8-12-8	-10	4-12-8	-14
7-14-7	-18	4-10-10	-6
6-18-6	-15	4-7-10	-12
14-7-7	-10	3-9-9	-11
12-12-6	-22	3-7-11	-5
12-8-6	-17	6-3-11	-6
8-10-6	-13		

Datorită posibilității apariției fazei solide, care depinde atât de solubilitatea materiilor prime cât și de solubilitatea sărurilor care rezultă în urma reacțiilor chimice dintre componenți, conținutul elementelor nutritive în aceste îngrășăminte nu poate depăși valoarea de 32%. Solubilitatea sărurilor în îngrășămintele lichide este influențată în principal de gradul de neutralizare a acidului fosforic. PH-ul optim de amonizare, care corespunde unei solubilități maxime a fosfaților de amoniu și care în același timp asigură o coroziune redusă și o pierdere de amoniac minimă, este de 6,5-7, ceea ce corespunde unui raport molar $NH_3:NH_4PO_4=1,7$ [125], respectiv $N:P_2O_5=1:3$. Având în vedere că acest raport optim ($N:P_2O_5=1:3$) se obține prin neutralizarea acidului fosforic cu amoniac, rezultă că oricare rapoarte $N:K$ sînt posibile numai prin adăugare de azot suplimentar și săruri de potasiu [121]. Drept săruri de potasiu, de obicei se întrebuintează clorura de potasiu [126] și în cazuri speciale sulfat, azotat și fosfat de potasiu [108, 127]. Folosirea fosfatului monopotasnic conduce la obținerea unor îngrășăminte lichide complexe de sortimentele 13-13-13, 5-15-15, 10-8-8, 7-14-14, 9-27-9, 11-22-11 [127]. Studiul di-gramelor de so-

lubilitate în sistemul de săruri: fosfați de amoniu, azotat de amoniu, uree și clorură de potasiu, la temperatura minimă de cristalizare, pune în evidență faptul că produse cu solubilitate maximă, se obțin în zone cu adaos minim de azot suplimentar și clorură de potasiu, iar creșterea conținutului de potasiu în îngrășămintele lichide reduce concentrația totală a elementelor nutritive.

Procesul tehnologic de fabricare a îngrășămintelor lichide complexe pe bază de acid fosforic constă din neutralizarea acidului fosforic cu amoniac, introducerea celorlalți componenți în soluția rezultată, răcirea soluției, filtrarea și depozitarea produsului obținut.

2. Îngrășăminte lichide complexe din acid superfosforic.

Obținerea îngrășămintelor lichide complexe cu conținut ridicat în elemente nutritive (44% sau mai mare) și în același timp cu temperaturi de cristalizare scăzute, a devenit posibilă prin amonizarea acidului superfosforic sau a acidului fosforic concentrat de 54% P_2O_5 [128, 129] la temperaturi înalte, urmată de o răcire rapidă [130].

Un procedeu de fabricare pentru aceste tipuri de îngrășăminte utilizează neutralizarea unui acid superfosforic (74,8% P_2O_5) cu amoniac și adaos de uree sau azotat de amoniu și clorură de potasiu [131, 132]. Îngrășăminte lichide complexe se pot obține și din acid polifosforic (69-76% P_2O_5) și clorură de potasiu la 200-300°C în prezență de soluție 3% de tiosulfat de amoniu. Topitura care rezultă se amestecă cu soluție rece de polifosfat de potasiu, amoniac și apă la pH=6,5 rezultând produsul lichid 3-27-23 [133].

3. Îngrășăminte lichide complexe în suspensie.

Acest tip de îngrășăminte complexe, conțin într-o soluție saturată de săruri, o anumită cantitate de elemente nutritive sub formă microcristalină sau coloidală în suspensie omogenă [134]. Pentru menținerea în suspensie a solidelor se folosesc agenți de suspendare, cum ar fi argila [135, 136] sau bentonita [137].

Ca materii prime pentru fabricarea îngrășămintelor lichide complexe în suspensie, se pot folosi acidul fosforic de extracție, superfosfatul triplu, acidul azotic și fosfat brut, acid superfosforic, fosfați de amoniu, uree, azotat de amoniu și săruri de potasiu [138]. În funcție de materia primă întrebuintată și de metoda de lucru, se pot obține o serie de sorturi de îngrășăminte 1-1-1, ca de exemplu: 12-12-12, 9-27-9 [127, 139, 140], 15-15-15, 7-21-21 [140-142] și 8-32-5, 12-27-5 [153].

Îngrășămintele în suspensie prezintă față de îngrășămintele lichide limpezi, avantajul unei mai mari concentrații în H_2O și a unui preț de cost mai scăzut, motiv pentru care producția lor este în continuă creștere.

C A P I T O L U L IV

TENDINTE DE DEZVOLTARE SI DIRECTIONI DE CERCETARI IN FABRICAREA INGRASAMINTELOR COMPLEXE N-P-K.

Avind in vedere importanta ingrasamintelor chimice in dezvoltarea productiei agricole, in prezent atat pe plan mondial cit si la noi in tara, se fac eforturi de imbunatati-re a productiei de ingrasaminte. Tendintele de dezvoltare vi-seaza cîteva obiective de importanta majora, legate de caract-eristicile ingrasamintelor, metodele de fabricatie si aspec-tul economic. In acest sens, directiile de cercetare sint ca-nalizate si pot fi caracterizate dupa cum urmeaza:

- cresterea concentratiei in substanta activa;
- obtinerea de ingrasaminte cu continut maxim de CO_2 solubil in apa;
- fabricarea ingrasamintelor complexe cu doua si mai ales trei elemente nutritive;
- marirea si diversificarea sortimentelor de ingra-saminte chimice complexe N-P-K;
- imbunatatiirea calitatilor fizice a ingrasamintelor, in special legate de higroscopicitate si aglomerare;
- obtinerea ingrasamintelor cu continut minim sau fara ionul Cl^- ;
- utilizarea de procedee tehnologice cit mai simple si flexibile in ceea ce priveste sortimentele;
- reducerea pretului de cost a ingrasamintelor, prin orientarea spre noi surse de materii prime, cresterea capaci-tatilor instalatiilor si a productivitatii muncii, utilizarii rationale a ingrasamintelor si a deeurilor de fabricatie.

Fabricarea ingrasamintelor complexe la noi in tara a cunoscut o preocupare mai deosebita deabia in ultimii sece ani, fiind orientata in principal pe ingrasaminte pe baza de fosfati de amoniu si pe nitrofosfati.

Studiile si cercetarile efectuate asupra obtinerii ingrasamintelor chimice, se refera in mare parte la ingrasa-mintele complexe, acordindu-se o atentie sporita valorificarii potasiului din minereurile indigene, pentru obtinerea u-nor sursuri si ingrasaminte complexe cu potasiu [144-150], pre-

cum și îmbunătățirii calității și sorturilor îngrășămintelor nitrofosca [151-153].

În prezent cercetarea vizează ca direcții prioritare valorificarea deșeurilor de la fabricarea nitrofosfaților (conversia azotatului de calciu în azotat de amoniu) și obținerea îngrășămintelor lichide complexe și a îngrășămintelor complexe cu microelemente [154].

x
x x

Scopul lucrării îl constituie obținerea îngrășămintelor concentrate complexe N-P-K fără Cl^- , plecând de la fosfați de amoniu și clorură de potasiu, problemă ce se integrează în ansamblul preocupărilor generale privitor la producerea îngrășămintelor chimice de calitate superioară.

În vederea stabilirii condițiilor optime ale procesului de obținere a îngrășămintelor complexe N-P-K fără Cl^- , s-a studiat echilibrele de solubilitate în sistemul cvinar $\text{PO}_4^{3-}, \text{Cl}^- \parallel \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{H}^+$ -solvent.

Cercetările efectuate se referă la influența temperaturii asupra echilibrelor de solubilitate în sistemul cuaternar reciproc $\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{Cl}^- \parallel \text{K}^+, \text{NH}_4^+ - \text{H}_2\text{O}$ și asupra compoziției fazelor solide corespunzătoare, influența raportului N:P asupra solubilității în sistemul cvinar $\text{PO}_4^{3-}, \text{Cl}^- \parallel \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ și influența metanolului în sistemul $\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{Cl}^- \parallel \text{K}^+, \text{NH}_4^+ - (\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O})$.

PARTEA II

STUDII EXPERIMENTALE

CAPITOLUL V

ECHILIBRE DE SOLUBILITATE ÎN SISTEMUL CVINAR



Importanța deosebită agrochimică a compușilor pe bază de N, P și K, a îndreptat atenția asupra sistemelor de echilibru $\text{PO}_4^{3-}, \text{Cl}^- \parallel \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{H}^+$, în scopul studierii diagramelor de solubilitate, a condițiilor de separare a componentelor din soluție, urmărindu-se în același timp folosirea clorurii de potasiu ca bază de plecare pentru obținerea unor compuși fără clor.

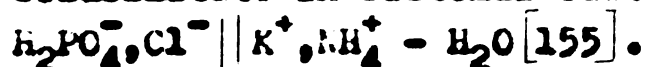
Fosfații de amoniu și potasiu formează după cum este cunoscut, cristale mixte cu solubilitate reciproc nelimitată. Datele din literatură asupra sistemului ternar $\text{H}_2\text{PO}_4^- \parallel \text{K}^+, \text{NH}_4^+ - \text{H}_2\text{O}$ oferă indicații sumare asupra izotermelor de solubilitate la diferite temperaturi [156-158] și calitativ asupra compoziției fazei solide.

Obținerea fosfatului mixt de amoniu și potasiu prin reacția de dublu schimb $\text{KCl} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl} + \text{KH}_2\text{PO}_4$, a fost studiată în soluție apoasă și în topitură [158-160]. Cercetările efectuate în soluții apoase se referă la izoterma de 25 °C a sistemului cuaternar reciproc $\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{Cl}^- \parallel \text{K}^+, \text{NH}_4^+ - \text{H}_2\text{O}$, pentru care se indică diagrama de solubilitate cu concluzia că, câmpul de cristalizare al fosfaților mici ocupă toată suprafața diagramei.

Cercetări asupra compoziției fuzice a produsilor de cristalizare au fost abordate numai sub aspectul calitativ al problemei [161].

În vederea obținerii unor date suplimentare asupra echilibrelor de solubilitate în sistemul cvinar $\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{Cl}^- \parallel \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{H}^+ - \text{solvent}$, corelată cu compoziția fuzică cantitativă a produsilor de cristalizare, s-a început studiul sistematic al sistemului indicat.

1. Influența temperaturii asupra echilibrelor de solubilitate în sistemul cuaternar reciproc



Studiile privind influența temperaturii asupra echilibrelor de solubilitate, se referă la sistemul cuaternar particular $\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{Cl}^- \parallel \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ (H^+ liberă=0), folosind drept solvent apa.

Determinările de solubilitate au fost efectuate după metoda analitică, prin agitarea continuă a probelor în termos-tat. Durata necesară stabilirii echilibrului de solubilitate a fost determinată urmărind variația concentrației componentelor în soluție, în timp. Rezultatele acestor încercări preliminare indicând o durată minimă necesară de 5-6 ore, probele au fost menținute sub agitare, la temperatura corespunzătoare, 10 ore.

Concentrațiile componentelor în soluțiile saturate au fost determinate prin metode analitice uzuale. Astfel pentru determinarea K^+ s-a folosit un fotometru cu flacără Carl Zeiss Jena model III, cu concentrația soluțiilor adusă între 10-100 mg/l, iar rezultatele au fost parțial verificate pe cale gravimetrică (KClO_4). Determinarea ionului fosforic s-a realizat pe cale complexometrică, folosind titrarea cu clorură de magneziu în prezență de erio T [162], iar a Cl^- potențimetric cu azotat de argint. Pentru determinarea ionului amoniu s-a folosit metoda Kjeldhal, rezultatele obținute fiind în concordanță cu cele găsite folosind relația de electroneutralitate pentru soluție. Pentru determinarea acidității libere s-a ales metoda de titrare cu hidroxid de sodiu în prezență de verde de brom-cresol, în toate soluțiile cercetate indicatorul și-a menținut culoarea de bazicitate, indicând o aciditate liberă zero.

Solidul în echilibru cu soluția saturată, s-a analizat din punct de vedere chimic cantitativ (în același mod ca și soluțiile saturate), și s-a cercetat pe cale röntgenografică în vederea identificării fazelor prezente. Această analiză s-a efectuat cu un difractometru A.U.S.-4-61 (cu contor Geiger-Müller, radiația CuK_α , viteza de rotație $1^\circ/\text{minut}$, diafragma 0,3 mm, 30 kV, 25 mA).

În vederea determinărilor, faza solidă a fost filtrată, la temperatura de lucru corespunzătoare și apoi uscată la 105°C până la masă constantă.

Solubilitatea a fost determinată asupra unor probe preparate din clorură de potasiu și fosfat monoamoniacal, respectiv clorură de amoniu și fosfat monopotasice p.a., luate în proporții molare de 1:1 și în cantitate de 6,5 mol/l apă, în intervalul de temperatură de 20-80 °C.

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabela 5 și figurile 8 și 9.

După cum rezultă din tabela 5, indiferent de natura amestecului inițial, solubilitatea este practic aceeași la toate temperaturile cercetate, ceea ce constituie o dovadă în plus a stabilirii corecte a timpului necesar pentru realizarea echilibrului. Tabela mai cuprinde și compoziția fazică calitativă a fazelor solide, stabilită prin analiza roentgenostructurală, iar în figura 8 se prezintă alături de liniile probelor cercetate și difractogramele substanțelor pure [163-164].

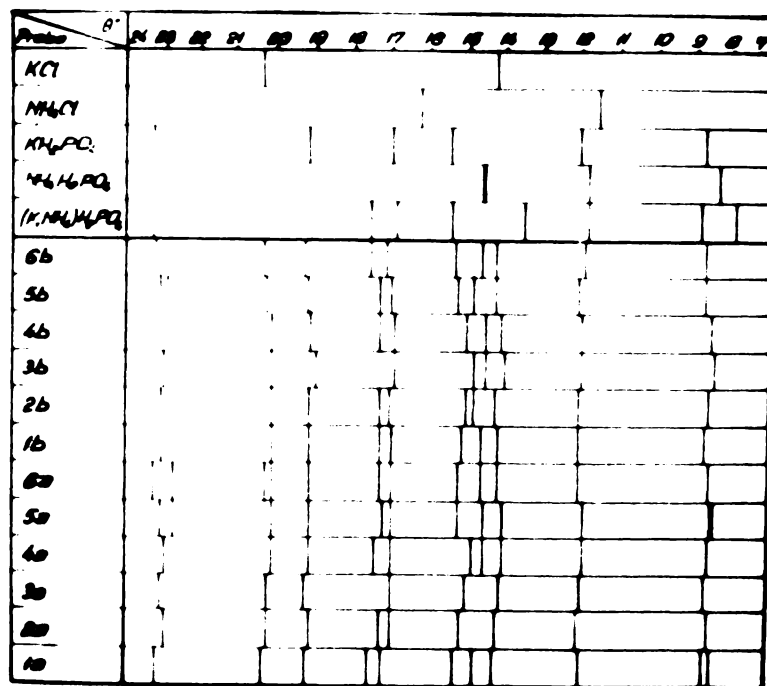


Figura 8. Diagramele de fază în sistemul $H_2PO_4^-, Cl^-, NH_4^+, NH_4^+-H_2O$.

În diagrama din figura 9 se reprezintă variația concentrației soluțiilor în funcție de temperatură.

195
UNIVERSITATEA POLITEHNICĂ
BIBLIOTECA CENTRALĂ

Tabela 5

Solubilitatea în sistemul culturnar reciproc $\text{K}_2\text{CO}_3, \text{Cl}^- \parallel \text{K}^+, \text{NH}_4^+ - \text{H}_2\text{O}$, între 20-80 °C, la raport echimolecular între componenți și la o concentrație de 0,5 mol/l H_2O .

Nr. probei	Temperatura, °C	Componenți inițiali						Densitatea	Faze solide		
		a			b						
		$\text{KCl} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_2\text{CO}_3$		$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{KCl} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{CO}_3$					
Concentrații în soluțiile saturate, mol/l											
H_2CO_3	Cl^-	K^+	NH_4^+	K_2CO_3	Cl^-	K^+	NH_4^+				
1	20	0,60	4,77	2,18	3,19	0,60	4,77	2,18	3,19	1,1585	$(\text{K}, \text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + (\text{K}, \text{NH}_4)\text{Cl}$
2	25	0,70	4,76	2,18	3,28	0,70	4,72	2,18	3,24	1,1640	"
3	40	1,00	4,49	2,21	3,18	1,00	4,39	2,31	3,08	1,1690	"
4	60	1,50	4,30	2,44	3,42	1,50	4,26	2,44	2,42	1,1880	"
5	75	2,80	4,26	2,82	3,74	2,20	4,26	2,82	3,64	1,2360	"
6	80	2,50	4,23	2,55	3,78	2,50	4,22	2,95	3,77	1,2479	"

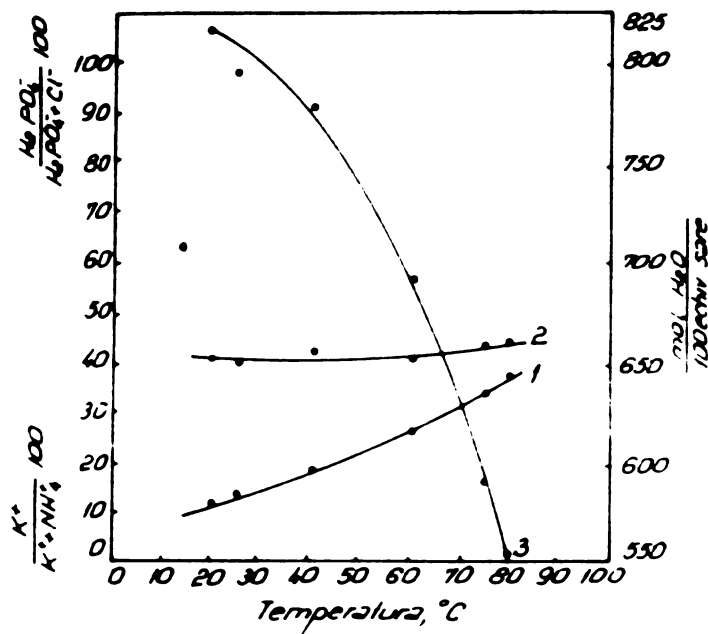


Figura 9. Dependența concentrației soluțiilor saturate funcție de temperatură în sistemul $H_2PO_4^-, Cl^- || K^+, NH_4^+ - H_2O$.

1- $H_2PO_4^-$; 2- K^+ ; 3- H_2O .

După cum rezultă din diagramă, extragerea cu apă la temperatura ambiantă, duce la eliminarea Cl^- din amestecul inițial, iar o creștere a temperaturii micșorează conținutul de $H_2PO_4^-$ din faza solidă, fără a realiza o creștere însemnată a concentrației acestuia în faza lichidă. Încălzirea în schimb a unei soluții obținute la cald, de exemplu la 80°C, determină cristalizarea fosfaților, Cl^- menținându-se practic integral în soluție (tabela 6). Separarea clorurii, de fosfat nu este însoțită și de o separare a ionilor de amoniu și potasiu în faza solidă cît și în soluția saturată.

Rezultatele experimentale obținute, arată că solubilitatea relativă a ionului Cl^- scade cu creșterea temperaturii, menținându-se însă la valori de peste 50 la temperatura maximă de lucru. Pentru ionul K^+ , respectiv NH_4^+ , temperatura are o influență redusă asupra solubilității.

Tabela 6

Calculul variației compoziției unei soluții saturate la răcirea acesteia de la 80 °C la 20 °C în sistemul cuaternar reciproc $H_2PO_4^-, Cl^- || K^+, NH_4^+ - H_2O$.

Nr. probei	Temperatura, °C	Componenti inițiali				Densitatea	Conținut apă, ml
		KCl + NH ₄ H ₂ PO ₄					
		a					
		Compoziția soluțiilor saturate, mol/l					
		H ₂ PO ₄ ⁻	Cl ⁻	K ⁺	NH ₄ ⁺		
6	80	2,50	4,23	2,98	3,78	1,2479	672,9
6	20	0,51	4,07	1,86	2,72	-	672,9
Compoziția fazei solide, %mol							
6	20	1,99	0,16	1,09	1,06	-	-

Aceste rezultate, confirmate prin analiza roentgenografică calitativă a fazei solide, sugerează posibilitatea eliminării Cl⁻ din amestec, prin extragere cu apă, rezultând cristale mixte de fosfați de moniu și potasiu, care constituie un îngrășământ deosebit de valoros.

2. Compoziția fazelor solide în sistemul cuaternar reciproc $H_2PO_4^-, Cl^- || K^+, NH_4^+ - H_2O$ [165].

Rezultatele obținute privind influența temperaturii asupra echilibrelor de solubilitate în sistemul cuaternar reciproc $H_2PO_4^-, Cl^- || K^+, NH_4^+ - H_2O$, au pus în evidență o dependență regulată a concentrațiilor ionice din soluțiile saturate în funcție de temperatura de lucru, iar analiza preliminară a roentgenogramelor a arătat formarea cristalelor mixte de (K, NH₄)Cl și (K, NH₄)H₂PO₄, ca faze solide în echilibru cu soluția saturată [155].

După cum rezultă din datele din literatură, KH₂PO₄ și NH₄H₂PO₄ formează o serie continuă de cristale mixte, care se încadrează toate în același tip structural A2₂, grupe spațiale I42d [158, 166]. Clorura de potasiu și clorura de amoniu formează două tipuri de cristale mixte, tipul KCl, pentru compoziții bogate în clorură de potasiu și tipul NH₄Cl, pentru compoziții

bogate în clorură de amoniu [166]. Rezultatele obținute pe cale roentgenografică asupra acestui sistem, confirmă formarea celor două tipuri structurale de cristale mixte, punând în evidență totodată, deplasarea regulată a tuturor distanțelor interreticulare în funcție de compoziția acestora [164].

Analiza fazei solide în echilibru cu soluția saturată, ridică mai multe probleme ca: stabilirea compoziției chimice, stabilirea numărului de faze în echilibru, compoziția cristalelor mixte, respectiv raportul cantitativ al fazelor de compoziție determinată.

Pentru stabilirea metodei roentgenografice de studiu s-au preparat, prin metode cunoscute [155], cristale mixte de fosfați de amoniu și potasiu, respectiv cloruri de amoniu și potasiu, de compoziție variabilă. Compoziția cristalelor mixte obținute a fost determinată pe cale chimică cu ajutorul metodelor analitice cunoscute.

Analiza roentgenografică a cristalelor mixte obținute, duc la concluzii în concordanță cu datele din literatură [164, 166]. Astfel în seria fosfaților mixți de amoniu și potasiu, se obține de fiecare dată o singură serie de linii, care pot fi indexate în ipoteza structurii H_2O .

În cazul cristalelor mixte de clorură de amoniu și potasiu, datele obținute pun în evidență formarea cristalelor mixte de tipul KCl până la compoziția de aproximativ 50% (mol), iar cristale mixte de tipul NH_4Cl pentru compoziții de concentrații în clorură de amoniu mai mare de 50% (mol). Domeniul de compoziții intermediar, prezintă liniile ambelor tipuri structurale. În literatură [164] se atribuie acest fenomen unei structuri particulare a cristalelor mixte, față de cele ale componentelor inițiale. Poziția liniilor și aspectul general al roentgenogramii sugerează însă mai repede un amestec de două faze, decât formarea unui nou tip structural.

Între metodele de analiză roentgenografică cantitativă descrise în literatură pentru studii în serie, cea mai indicată pare a fi metoda intensităților integrate, propusă de Karly-uzabo Istvan și colaboratorii [167-169]. Aplicabilitatea acestei metode la studiul amestecurilor formate din cristale mixte, este condiționată însă de o variație continuă și redusă a constantei de suprafață în seria studiată.

În cadrul cercetărilor întreprinse s-a determinat

constantă de suprafață în raport cu clorura de potasiu, respectiv oxid de magneziu, luate ca etalon, în cele două serii de cristale mixte. Constantele de suprafață s-au determinat pentru liniile 200 în cazul cristalelor mixte de $(K, NH_4)H_2PO_4$, 200 pentru cristale mixte de tipul KCl , respectiv 101 pentru cristale mixte de tipul NH_4Cl .

Rezultatele obținute arată că doar pentru sistemul $KCl-NH_4Cl$ constantele de suprafață variază în limite restrinse, de la o anumită compoziție a cristalului mixt la alta, constatarea fiind valabilă în limitele de compoziție corespunzătoare unui anumit tip structural. În cazul sistemului $NH_2PO_4-NH_4H_2PO_4$, valorile prezintă o variație însemnată, ilustrată în figura 10.

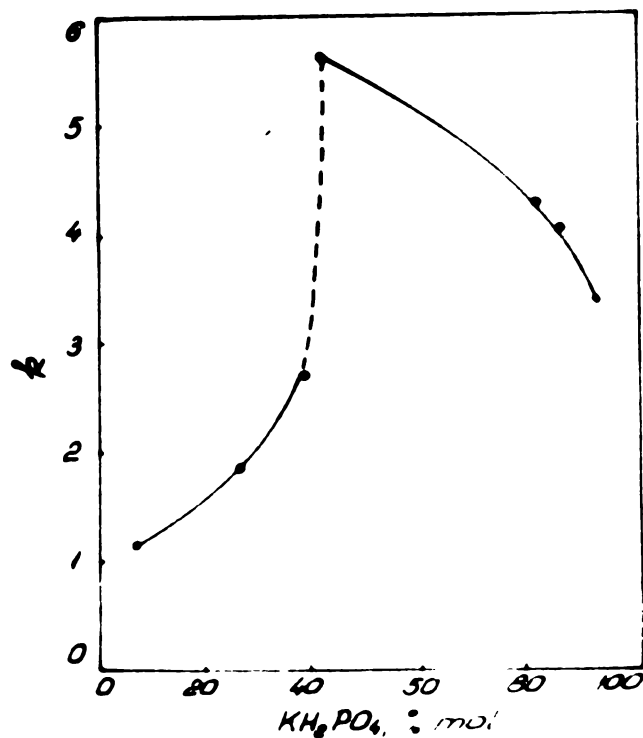


Figura 10. Dependența constantei de suprafață a liniei 200 de compoziția cristalelor mixte.

Intrucât intensitățile integrate sînt aproximativ proporționale cu intensitățile pe maxim, rezultă că aplicarea altor metode cantitative roentgenografice vor ridica aceleași

dificultăți și ca atare studiul compoziției fazice a solidului din sistemul studiat, necesită analiza chimică completă a acestuia.

Pentru determinarea compoziției unui cristal mixt, în mod curent se folosește legea lui Vegard, stabilindu-se pe cale experimentală sensul abaterilor de la liniaritate. În cazul amestecurilor ce se obțin prin saturare, liniile care apar nete, prezintă o variație foarte mică în raport cu compoziția, deci aplicarea acestei legi nu este posibilă.

Analiza compoziției cristalelor mixte, în cazul sistemului studiat, din motivele arătate, a apelat la o concluzie ce rezultă din dezvoltarea matematică a relației, ce stă la baza folosirii în analiza roentgenografică cantitativă, a intensității integrate și anume că, raportul intensităților integrate pentru două linii ale aceleiași faze, este o mărime caracteristică fazei respective.

În cazul seriei de cristale mixte de fosfați de amoniu și potasiu, s-a ales raportul intensităților integrate corespunzătoare liniilor 101 și 200. Această mărime, $K = S_{101} / S_{200}$ (S - intensitatea integrată corespunzătoare liniei date, adică aria închisă de linia de fond și conturul maximului de difracție), prezintă o variație regulată și suficient de mare, de la o compoziție la alta, pentru a putea fi folosită în scopuri analitice. Diagrama experimentală este prezentată în figura 11.

Verificarea aplicabilității acestei serii s-a realizat pe o serie de amestecuri constituite din cristale mixte de fosfați de amoniu și potasiu, respectiv cloruri de amoniu și potasiu, de compoziții determinate în prealabil.

Rezultatele arată că între mărimea raportului obținut pentru roentgenograma cristalului mixt și acel al amestecului, diferențele se situează între 3-5%.

Pentru ilustrarea celor de mai sus, în figura 12 se prezintă roentgenograma unui cristal mixt de fosfat de amoniu și potasiu cu compoziția 91,8% (mol) $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ și roentgenograma unui amestec format din acest cristal mixt cu KCl (78,6% $(\text{K}_2\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$).

În cele prezentate, rezultă următoarea metodă de lucru pentru determinarea compoziției fazice cantitative complete a fazelor solide în echilibru cu soluțiile saturate în sistemul

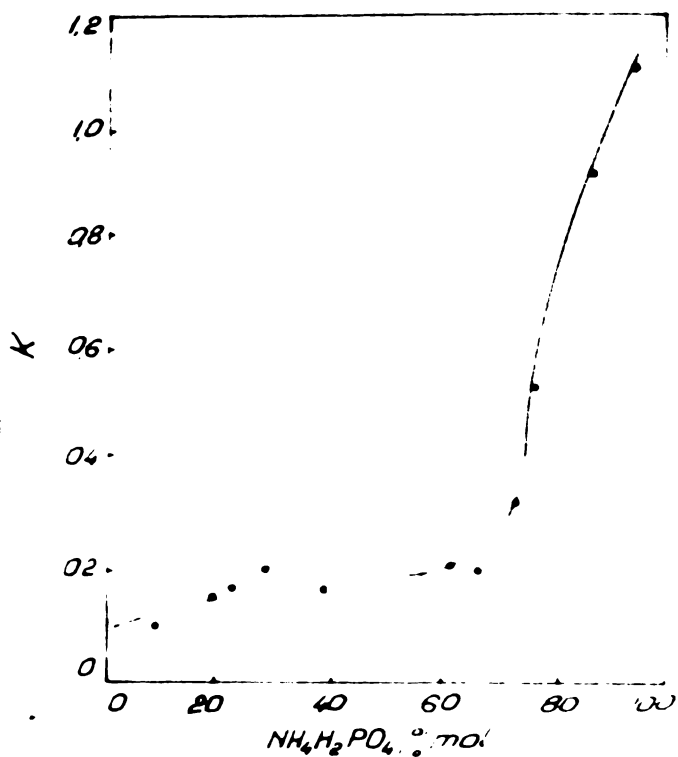


Figure 11. Dependenta lui K de compozitia cristalelor mixte.

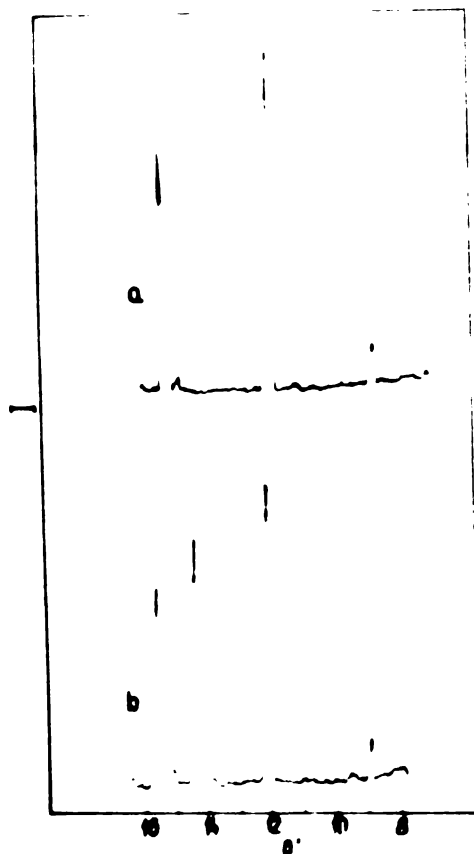
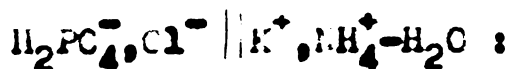


Figure 12. X-ray difragramele cristalelor mixte de $(K, NH_4)_2H_2P_2O_7$ de compozitie 91,8% (mol) KH_2PO_4 .
a-cristal mixt pur;
b-amestec cu NaCl (78,6% $(K, NH_4)_2H_2P_2O_7$).



- analiza chimică cantitativă;
- stabilirea numărului de faze cristaline în amestec;
- determinarea compoziției cristalelor mixte de $(\text{K}, \text{NH}_4)\text{H}_2\text{PC}_4$, folosind diagrama din figura 11;
- determinarea prin calcul a compoziției cristalelor mixte de $(\text{K}, \text{NH}_4)\text{Cl}$.

Metoda propusă a fost verificată și prin metoda de analiză cantitativă roentgenografică cu standard intern. Cu toate că rezultatele obținute prin cele două metode sînt concordante, renunțarea la analiza chimică nu mărește operativitatea cercetărilor.

Pentru efectuarea determinărilor prezentate, s-au folosit substanțe chimic pure, iar tehnica de lucru pentru studiul solubilității a fost cea indicată anterior [155]. Intensitățile integrate ale roentgenogramelor s-au determinat prin planimetrarea suprafețelor limitate de linia de fond și conturul maximului de difracție, precum și prin metoda triunghiurilor, rezultatele obținute pe cele două căi fiind comparabile.

Aplicarea acestei metode de lucru la studiul fazelor solide în echilibru cu soluțiile saturate, obținute mai înainte [155], a dus la rezultatele cuprinse în tabela 7.

După cum rezultă din tabela 7, în urma extragerii, faza solidă prezintă o variație a conținutului de Cl^- , care corespunde unui maxim pentru temperaturile cuprinse între 40 - 60 °C. Această variație sugerează posibilitatea purificării fazei solide de clor, prin extragere cu apă la temperaturi în jur de 80 °C și apoi recuperarea fosfatului din soluție, prin cristalizare la 20 °C.

Concluziile privitoare la compoziția fazei solide, sînt evident legate de cantitatea de fază solidă supusă extragerii. Datele prezentate se referă la cazul unui amestec cu raportul inițial al componentelor $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PC}_4, \text{KCl}$ respectiv $\text{KH}_2\text{O}_4, \text{NH}_4\text{Cl}$ de 1:1 luate în cantitate de 6,5 mol pentru 1 litru a. l. Calcululele arată că în cazul în care cantitatea de amestec ar reprezenta 12 mol pentru 1 litru de apă, dependența concentrației ionului Cl^- din faza solidă de temperatură, devine crescătoare pe tot intervalul de temperatură studiat, tinzînd odată cu creșterea pe mai departe a cantității de amestec

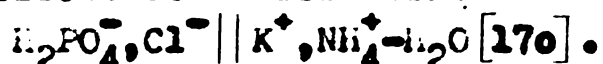
Tabela 7
 Compoziția chimică și fazică a fazelor solide în echilibru cu soluțiile saturate din
 sistemul $H_2PO_4^-, Cl^- || K^+, NH_4^+ - H_2O$.

I.R. probel	Compoziția fazei						(K, NH ₄)H ₂ PO ₄						(K, NH ₄)Cl													
	H ₂ PO ₄ ⁻			Cl ⁻			K ⁺			NH ₄ ⁺			masă			%			Compoziția, % mol			Compoziția, % mol				
	mol	masă	%	mol	masă	%	mol	masă	%	mol	masă	%	mol	masă	%	mol	masă	%	mol	masă	%	mol	masă	%	mol	masă
1 a, b	46,60	3,40	30,20	19,80	93,20	96,08	50,00	29,50	20,50	6,80	3,92	50,00	39,70	10,30	20,50	6,80	3,92	50,00	39,70	10,30	6,80	3,92	50,00	39,70	10,30	
2 a	46,55	3,41	30,50	19,10	93,18	96,14	50,00	30,50	19,50	6,82	3,86	50,00	36,70	13,30	19,50	6,82	3,86	50,00	36,70	13,30	6,82	3,86	50,00	36,70	13,30	
2 b	46,10	3,90	30,60	19,40	92,20	95,64	50,00	30,50	19,50	7,80	4,36	50,00	32,05	17,95	19,50	7,80	4,36	50,00	32,05	17,95	7,80	4,36	50,00	32,05	17,95	
3 a, b	44,60	5,40	29,90	20,10	85,20	94,00	50,00	30,75	19,25	10,80	6,00	50,00	23,15	26,85	19,25	10,80	6,00	50,00	23,15	26,85	10,80	6,00	50,00	23,15	26,85	
4 a, b	44,75	5,25	31,75	18,25	89,50	93,68	50,00	30,00	20,00	10,10	6,32	50,00	46,65	3,35	20,00	10,10	6,32	50,00	46,65	3,35	10,10	6,32	50,00	46,65	3,35	
5 a	46,50	3,50	34,30	15,70	93,00	95,90	50,00	33,25	16,7	7,00	4,10	50,00	47,80	2,20	16,7	7,00	4,10	50,00	47,80	2,20	7,00	4,10	50,00	47,80	2,20	
5 b	45,30	4,70	33,40	16,60	90,60	94,68	50,00	33,25	16,75	9,40	5,32	50,00	35,10	14,90	16,75	9,40	5,32	50,00	35,10	14,90	9,40	5,32	50,00	35,10	14,90	
6 a, b	47,00	3,00	35,60	14,40	94,00	96,17	50,00	35,50	14,50	6,00	3,29	50,00	36,70	13,30	14,50	6,00	3,29	50,00	36,70	13,30	6,00	3,29	50,00	36,70	13,30	

la o valoare independentă de temperatură, de 25%(mol).

Rezultatele prezentate și concluziile ce decurg din ele, evident că nu sînt valabile decît pentru un raport de 1:1 al componenților. O modificare a acestui raport este de așteptat să ducă la rezultate diferite, atît în ceea ce privește compoziția soluției saturate cît și a fazei solide.

3. Izoterme de solubilitate în sistemul



Studiile efectuate se referă la izotermele de solubilitate la 20, 50 și 80 °C, pentru sistemul cuaternar reciproc $\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{Cl}^- \parallel \text{K}^+, \text{NH}_4^+ - \text{H}_2\text{O}$.

În vederea obținerii unor concluzii privind posibilitatea preparării unor faze binare sau ternare pe bază de fosfați, determinările au urmărit stabilirea influenței diluției totale și a compoziției amestecului inițial, asupra compoziției soluției saturate și a fazei solide în echilibru cu aceasta.

Metoda de lucru folosită este cea descrisă anterior [155], atît în ceea ce privește modul de obținere a soluțiilor saturate cît și a metodelor de analiză folosite.

Determinările experimentale la cele trei temperaturi amintite, au fost efectuate asupra a două serii de probe. Întruna din aceste serii s-a păstrat constant raportul $\text{KCl} : \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 = 1:1$, în amestecul inițial variindu-se diluția în limitele 6-10 mol/l H_2O , iar în cea de a doua serie la o diluție constantă de 13 mol/l H_2O , s-a variat raportul $\text{KCl} : \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ în amestecul inițial între 0,1 și 0,9. Compozițiile studiate cu indicarea temperaturilor la care s-a urmărit solubilitatea, sînt cuprinse în tabela 8.

În plus cum se remarcă din tabela 8, la temperaturi ridicate, domeniul de concentrație studiat este mai restrîns, situație determinată de solubilitatea crescută a componenților sistemului în aceste condiții.

Rezultatele experimentale privind compoziția soluțiilor saturate în funcție de parametrii de lucru amintiți, sînt redată în tabelele 9-11 și figurile 13-18.

Tabela 8

Compoziția amestecurilor studiate din sistemul $\text{Li}_2\text{FeCl}_4 \cdot \text{Cl}^- \parallel \text{K}^+, \text{Mg}_4^{2+} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Nr. probei	$\Delta \text{emp.}^\circ\text{C}$	$\frac{\text{KCl}}{\text{Mg}_4\text{H}_2\text{FeCl}_4}$ mol	$\frac{\text{mol}}{\text{I H}_2\text{O}}$	Nr. probei	$\Delta \text{emp.}^\circ\text{C}$	$\frac{\text{KCl}}{\text{Mg}_4\text{H}_2\text{FeCl}_4}$ mol	$\frac{\text{mol}}{\text{I H}_2\text{O}}$	Nr. probei	$\Delta \text{emp.}^\circ\text{C}$	$\frac{\text{KCl}}{\text{Mg}_4\text{H}_2\text{FeCl}_4}$ mol	$\frac{\text{mol}}{\text{I H}_2\text{O}}$
1		9:1		14		9:1		26		9:1	
2		4:1		15		4:1		27		4:1	
3		1,5:1	13	16		1,5:1	13	28		1,5:1	13
4		1:1,5		17		1:1,5		29		1:1,5	
5		1:4		18		1:4		30		1:4	
6	20	1:9		19	50	1:9		31	80	1:9	
7			6	20			6	32			10
8			6	21			6	33			12
9		1:1	10	22		1:1	10	34		1:1	13
10			14	23			13	35			14
11			13	24			14	36			16
12			14	25			16				
13			16								

Tabela 9

Compoziția fazelor lichide și solide și randamentele de extragere a ionilor în soluția saturată la 20 °C în sistemul $H_2O \text{---} K^+ \text{---} NH_4^+ \text{---} Cl^-$

Nr. probei ^x	Compoziția fazelor lichide, mol/l soluție				Compoziția fazelor lichide, mol/l H ₂ O				Compoziția fazei solide, % mol				Randament de extragere a ionilor în soluția saturată, %						
	K ⁺		NH ₄ ⁺		Cl ⁻		H ₂ PO ₄ ⁻		K ⁺		NH ₄ ⁺		Cl ⁻		H ₂ PO ₄ ⁻				
	Cl ⁻	K ⁺	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻	Cl ⁻	K ⁺	NH ₄ ⁺	(K, NH ₄) ₂ H ₂ PO ₄	(K, NH ₄)Cl	H ₂ PO ₄ ⁻	Cl ⁻	K ⁺	NH ₄ ⁺		
1	0,30	4,04	3,30	1,04	0,36	4,70	3,91	1,23	1080	5,98	44,02	49,55	0,45	11,96	58,04	29,20	40,60	33,40	94,50
2	0,35	4,50	3,07	1,78	0,44	5,59	3,81	2,22	920	15,50	34,50	47,28	2,72	31,00	69,00	16,90	53,60	36,70	85,40
3	0,50	4,85	2,52	2,70	0,63	6,14	3,23	3,54	820	36,65	13,35	36,65	13,35	73,30	26,70	12,15	78,80	41,40	68,00
4	0,60	4,77	2,18	3,19	0,76	6,05	2,77	4,04	815	46,60	3,40	30,20	19,80	93,20	6,80	11,70	93,00	42,60	62,10
5	0,80	4,00	1,80	3,00	1,01	5,04	2,27	3,78	915	48,85	1,15	21,05	28,95	97,70	2,30	12,95	96,90	43,60	48,40
6	1,60	2,00	1,02	2,58	1,97	2,47	1,26	3,18	1250	49,34	0,76	7,83	42,17	98,48	1,52	18,95	95,00	48,40	30,60
7	2,20	1,00	0,57	2,03	2,68	1,20	0,70	3,18	1450	49,45	0,55	3,29	46,71	98,90	1,10	22,90	92,20	53,80	27,20
8	1,20	2,48	1,50	2,18	1,44	2,98	1,80	2,62	1255	49,37	0,63	38,00	12,00	98,74	1,26	48,00	99,40	60,00	87,30
9	0,95	3,25	1,72	2,48	1,15	3,94	2,08	3,01	1050	48,57	1,03	33,00	17,00	97,94	2,06	25,00	98,50	52,00	75,20
10	0,75	4,00	1,55	2,85	0,92	4,91	2,33	3,50	955	48,92	1,08	31,70	18,30	97,84	2,16	18,40	98,00	46,60	70,00
11	0,65	4,67	2,17	3,15	0,82	5,86	2,72	3,96	830	48,68	1,32	30,85	19,15	97,30	2,14	13,70	97,60	45,40	66,00
12	0,60	4,77	2,18	3,19	0,70	6,05	2,77	4,04	615	46,60	3,40	30,20	19,80	93,20	6,80	11,70	93,00	42,60	62,10
14	0,22	4,85	2,17	3,20	0,67	6,24	2,79	4,12	100	44,63	5,37	29,70	20,30	89,26	10,74	9,50	89,10	39,90	59,00
13	0,50	4,85	2,05	3,30	0,67	6,44	2,72	4,38	780	41,23	8,77	29,70	20,50	82,46	17,54	8,40	80,50	34,00	54,70

x - numărul probei corespunde cu numărul probei din tabela 6.

Tabela 10

Compoziția fazelor lichide și solide și randamentele de extragere a ionilor în soluția saturată la 50 °C în sistemul $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \parallel \text{K}^+, \text{NH}_4^+ \text{---} \text{H}_2\text{O}$.

Nr. probei x	Compoziția fazelor lichide,			Compoziția fazelor lichide,			Compoziția fazei solide, % mol					Randament de extragere a ionilor în soluția saturată, %							
	mol/l soluție			mol/l H ₂ O			H ₂ PCl ₄ ⁻	Cl ⁻	K ⁺	NH ₄ ⁺	(K, NH ₄) ₂ PO ₄	(K, NH ₄)Cl	H ₂ PCl ₄ ⁻	Cl ⁻	K ⁺	NH ₄ ⁺			
	H ₂ PCl ₄ ⁻	Cl ⁻	K ⁺	H ₂ PCl ₄ ⁻	Cl ⁻	K ⁺											NH ₄ ⁺		
14	0.40	4.60	4.23	0.77	0.49	5.58	5.12	0.95	915	5.85	44.15	47.47	2.53	11.70	88.30	37.70	47.60	43.75	73.00
15	0.47	4.55	3.70	1.32	0.58	5.59	4.54	1.63	910	14.80	35.20	42.90	7.10	29.60	70.40	22.30	53.60	43.75	62.60
16	0.80	4.45	2.80	2.45	1.03	5.71	3.60	3.14	824	33.30	16.70	33.55	16.45	66.60	33.40	19.80	73.20	46.20	60.40
17	1.20	4.42	2.38	3.24	1.58	5.84	3.14	4.28	748	44.07	5.93	30.10	12.90	88.14	11.86	24.30	89.90	48.40	65.90
18	1.65	3.70	1.92	3.43	2.16	4.98	2.59	4.65	770	48.12	1.86	22.60	27.40	96.24	3.76	27.70	95.70	49.90	59.60
19	2.60	1.84	1.05	3.60	3.88	2.56	1.45	4.99	862	49.69	0.31	8.76	41.24	99.38	0.62	37.30	98.50	55.70	48.00
20	3.70	0.92	0.60	4.02	5.15	1.28	0.84	5.59	862	49.84	0.16	3.73	46.27	95.68	0.34	45.60	98.50	74.60	49.50
21	4.60	3.02	2.05	2.77	2.33	3.90	2.65	3.58	890	47.18	2.82	38.15	11.85	94.46	5.64	58.20	97.50	66.20	89.50
22	5.60	3.60	2.20	3.00	2.08	4.68	2.86	3.90	819	45.06	4.94	33.05	16.95	90.12	9.82	41.60	93.50	57.10	78.00
23	6.35	4.14	2.35	3.15	1.77	5.44	3.08	4.13	772	44.15	5.85	30.50	12.50	88.30	11.70	29.50	90.60	51.40	68.80
24	7.20	4.42	2.38	3.24	1.58	5.84	3.14	4.28	748	44.07	5.93	30.10	12.90	88.14	11.86	24.30	89.90	48.40	65.90
25	8.10	4.80	2.45	3.45	1.47	6.40	3.27	4.60	705	45.10	4.90	30.40	12.60	90.20	9.80	21.00	91.50	46.70	65.60
26	9.00	5.63	2.60	3.53	1.24	7.76	3.29	5.41	617	48.28	1.72	31.50	18.50	96.56	3.44	15.50	97.00	44.90	67.60

x - numărul probei corespunde cu numărul probei din tabela 8.

Tabela 11

Compoziția fazelor lichide și solide și rundamentele de extragere a ionilor în soluția saturată la 80 °C în sistemul $\text{H}_2\text{PO}_4^- \text{Cl}^- \parallel \text{K}^+, \text{NH}_4^+ \text{-H}_2\text{O}$.

Nr. probei x	Compoziția fazei lichide,				Compoziția fazei lichide,				Compoziția fazei solide, % mol				Rundament de extragere a ionilor în soluția saturată, %											
	mol/l sol. sat.		mol/l H ₂ O		mol/l H ₂ O		100 echiv. sare		NH ₄ ⁺		(K, NH ₄) ₂ PO ₄		(K, NH ₄)Cl		H ₂ O		Cl ⁻		K ⁺		NH ₄ ⁺			
	H ₂ PO ₄ ⁻	Cl ⁻	K ⁺	NH ₄ ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻	Cl ⁻	K ⁺	NH ₄ ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻	Cl ⁻	K ⁺	NH ₄ ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻	Cl ⁻	K ⁺	NH ₄ ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻	Cl ⁻	K ⁺	NH ₄ ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻	Cl ⁻	K ⁺	NH ₄ ⁺
26	0.60	5.85	5.70	0.83	0.86	7.37	7.14	1.05	675	4.61	45.39	47.38	2.62	2.22	29.78	66.10	63.10	61.30	61.30	89.70	66.10	63.10	61.30	89.70
27	0.92	5.65	4.80	1.77	1.17	7.20	6.10	2.27	664	15.40	34.60	46.43	3.57	30.80	69.20	45.00	69.20	58.70	58.70	87.30	45.00	69.20	58.70	87.30
28	1.90	4.80	3.53	3.17	2.54	6.40	4.71	4.23	621	32.70	17.30	38.02	11.98	65.40	34.60	48.80	82.10	69.40	69.40	81.30	48.80	82.10	69.40	81.30
29	2.50	4.23	2.95	3.78	3.72	6.28	4.39	5.61	556	47.00	3.00	35.60	14.40	94.00	6.00	57.20	96.50	67.50	67.50	86.20	57.20	96.50	67.50	86.20
30	3.10	3.35	2.35	4.10	4.70	5.07	3.56	6.21	567	47.99	2.01	25.40	24.60	95.98	4.02	60.30	97.60	68.50	68.50	79.60	60.30	97.60	68.50	79.60
31	4.40	1.62	1.20	4.90	6.94	2.52	1.86	7.60	587	48.87	1.13	10.50	39.50	97.74	2.26	6.70	97.00	71.50	71.50	73.10	6.70	97.00	71.50	73.10
32	5.62	0.80	0.50	5.77	8.90	1.26	1.03	9.13	546	49.30	0.70	4.75	45.25	98.60	1.40	76.10	96.80	79.20	79.20	76.00	76.10	96.80	79.20	76.00
33	6.67	3.25	2.90	3.02	3.90	4.74	4.24	4.40	441	40.45	9.55	27.90	22.10	80.90	19.10	78.00	94.80	84.90	84.90	86.00	78.00	94.80	84.90	86.00
34	7.70	3.92	3.08	3.54	4.00	5.81	4.56	5.25	505	45.66	4.34	32.85	17.15	91.32	8.68	66.70	97.00	76.00	76.00	87.50	66.70	97.00	76.00	87.50
35	8.20	4.25	2.95	3.78	3.72	6.28	4.39	5.61	550	47.00	3.00	35.60	14.40	94.00	6.00	57.20	96.50	67.50	67.50	86.20	57.20	96.50	67.50	86.20
36	9.00	4.97	2.68	4.29	2.88	7.18	3.87	6.19	522	43.09	6.91	34.75	15.25	86.18	13.82	36.00	89.60	48.40	48.40	77.40	36.00	89.60	48.40	77.40

x - numărul probei corespunde cu numărul probei din tabelul 8.

După cum rezultă din figurile 14, 16 și 18, compoziția cationică a soluțiilor saturate, este practic neinfluențată de diluție și de temperatură între 20 și 50 °C. La 80 °C se observă o variație mai pronunțată în funcție de diluție, fără ca aceasta să de așteaptă 10% (mol). În toate situațiile cercetate, soluțiile sînt mai sărace în K^+ decît amestecul inițial supus dizolvării. Compoziția anionică a soluțiilor saturate este influențată în schimb, hotărîtor atît de temperatură cît și de diluția totală a amestecului inițial. Intrucît din diagrame se observă că în toate cazurile soluția saturată este mai săracă în $H_2PO_4^-$ decît probe inițiale, interesează stabilirea condițiilor la care se poate realiza concentrația minimă în soluție a ionului fosforic, deci o îmbogățire maximă a fazei solide. Din diagrame rezultă că aceste condiții sînt atinse, asigurînd o temperatură și o diluție cît mai mică a sistemului inițial. După cum este de așteptat, concentrația globală a soluțiilor saturate, variază în același sens cu aceea a amestecului inițial, crescînd totodată cu temperatura.

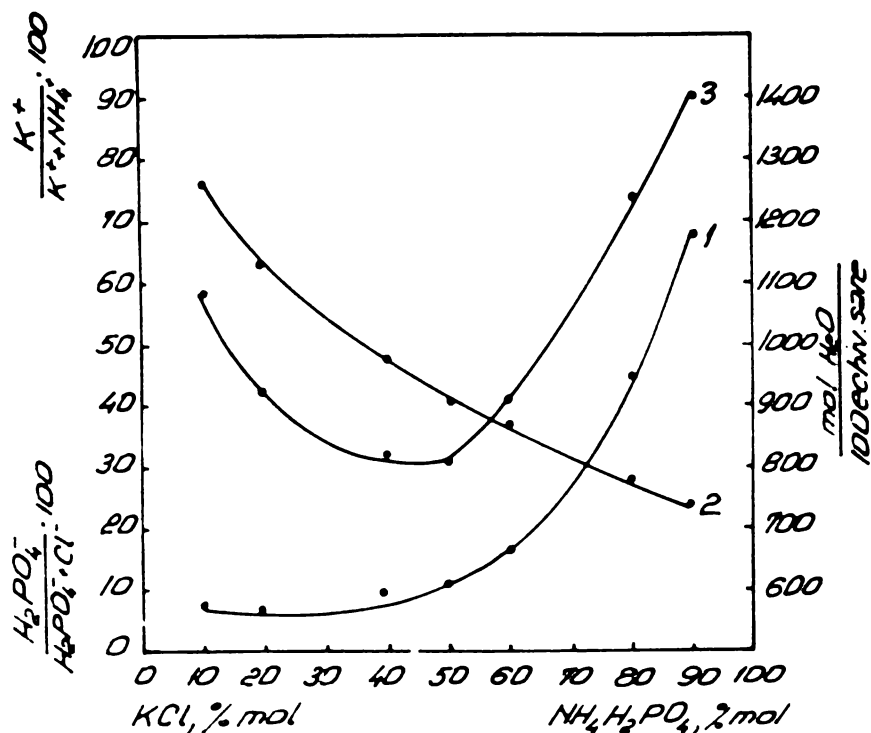


Figura 15. Dependența compoziției soluțiilor saturate de raportul componentelor în amestecul inițial la 20 °C.

$$1 - \frac{H_2PO_4^-}{H_2PO_4^- + Cl^-} \cdot 100; \quad 2 - \frac{K^+}{K^+ + NH_4^+} \cdot 100; \quad 3 - \frac{\text{mol } H_2O}{100 \text{ echiv. sare}}$$

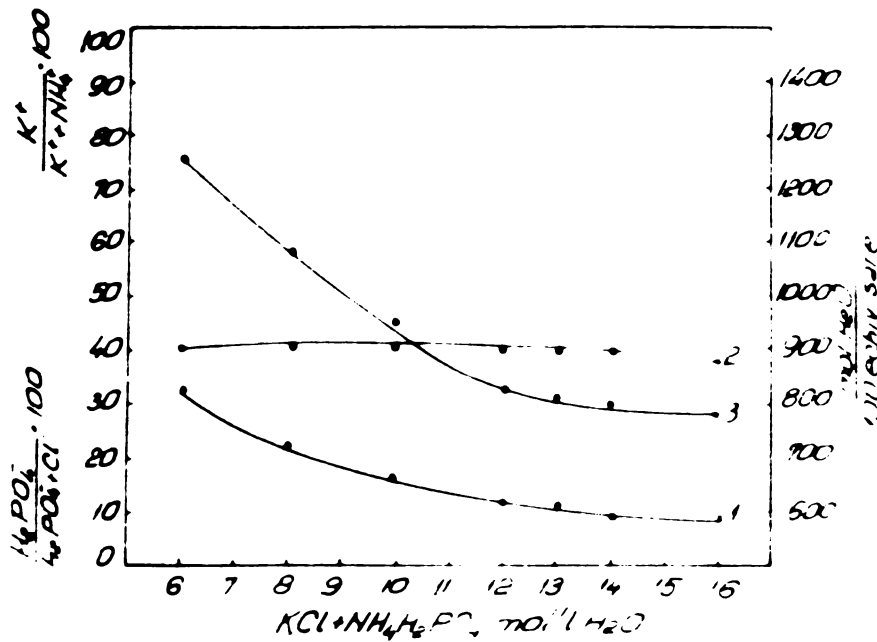


Figura 14. Dependenta compozitiei solutiilor saturate de dilutia totala (raport initial KCl:NH₄H₂PO₄=1:1), la 20°C.

$$1 - \frac{H_2PO_4^-}{H_2PO_4^- + Cl^-} ; 2 - \frac{K^+}{K^+ + NH_4^+} ; 3 - \frac{mol H_2O}{100 echiv. sare} ;$$

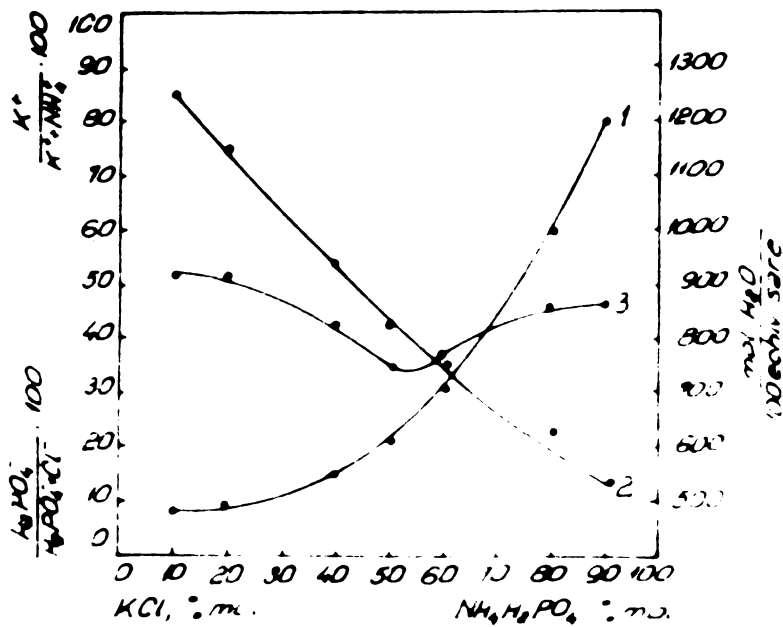


Figura 15. Dependenta compozitiei solutiilor saturate de raportul componentilor in amestecul initial, la 50°C.

$$1 - \frac{H_2PO_4^-}{H_2PO_4^- + Cl^-} ; 2 - \frac{K^+}{K^+ + NH_4^+} ; 3 - \frac{mol H_2O}{100 echiv. sare} ;$$

INSTITUTUL POLITEHNIC
TIM SOARA
BIBLIOTECA CENTRALA

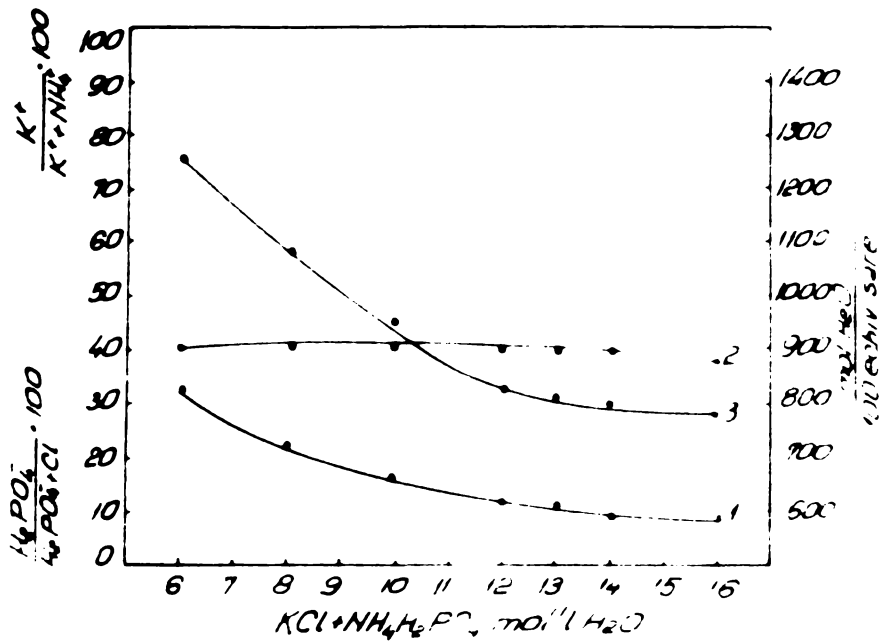


Figura 14. Dependenta compozitiei solutiilor saturate de dilutia totala (raport inițial KCl: NH₄H₂PO₄ = 1:1), la 20 °C.

$$1 - \frac{H_2PO_4^-}{H_2PO_4^- + Cl^-} ; 2 - \frac{K^+}{K^+ + NH_4^+} ; 3 - \frac{\text{mol } H_2O}{100 \text{ echiv. sare}} ;$$

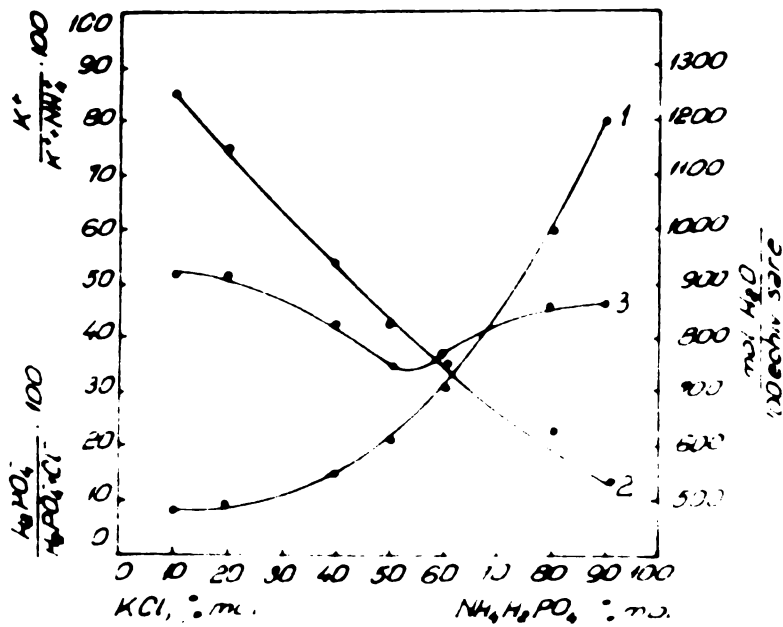


Figura 15. Dependenta compozitiei solutiilor saturate de raportul componentilor in amestecul inițial, la 50 °C.

$$1 - \frac{H_2PO_4^-}{H_2PO_4^- + Cl^-} ; 2 - \frac{K^+}{K^+ + NH_4^+} ; 3 - \frac{\text{mol } H_2O}{100 \text{ echiv. sare}} ;$$

INSTITUTUL POLITEHNIC
TIMISOARA
BIBLIOTECA CENTRALĂ

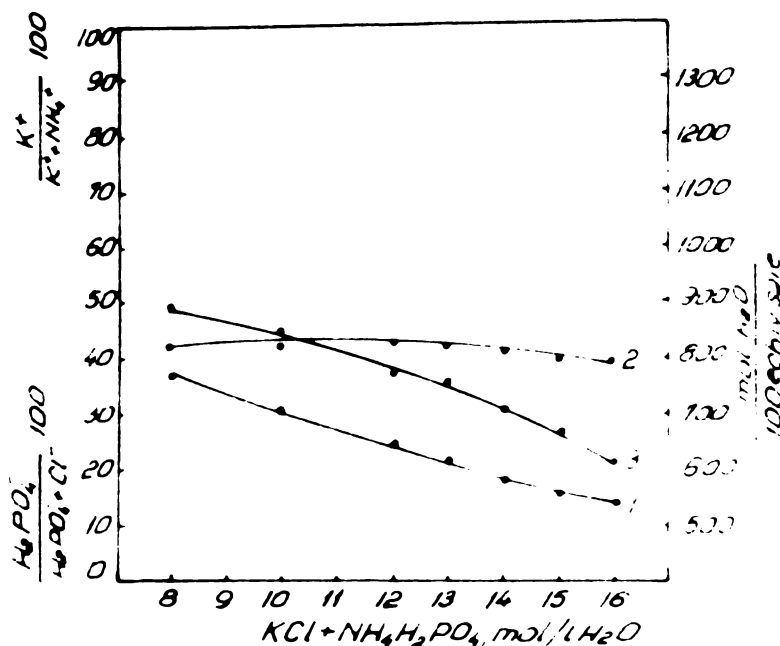


Figura 16. Dependența compoziției soluțiilor saturate de diluția totală (raport $KCl:K_2H_2PO_4=1:1$), la $50^\circ C$.

$$1 - \frac{H_2PO_4^-}{H_2PO_4^- + Cl^-} ; 2 - \frac{K^+}{K^+ + NH_4^+} ; 3 - \frac{mol H_2O}{100 \text{ echiv. sare}}$$

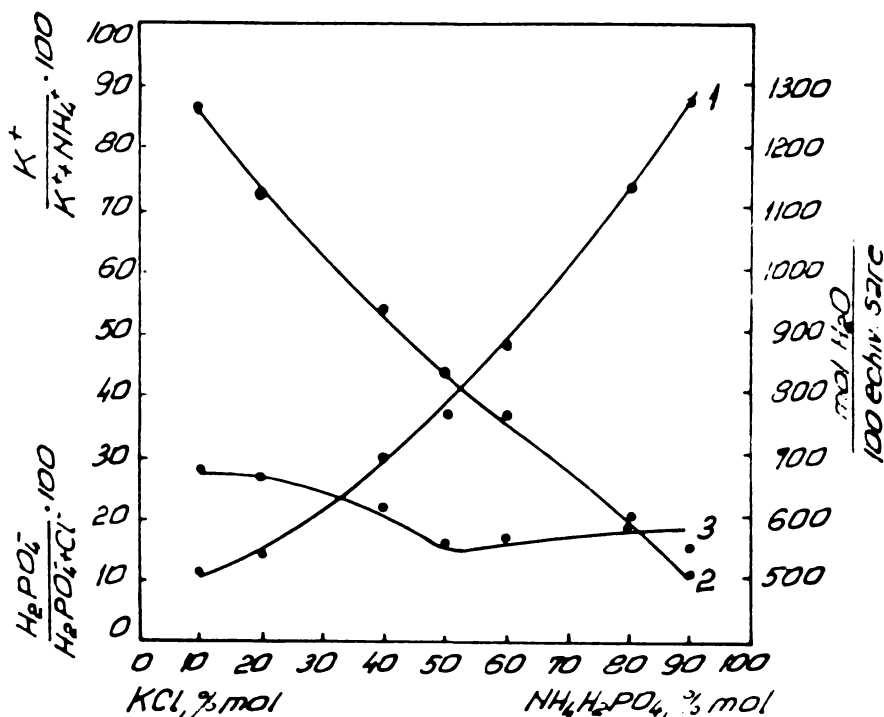


Figura 17. Dependența compoziției soluțiilor saturate de raportul componentelor în amestecul inițial, la $50^\circ C$.

$$1 - \frac{H_2PO_4^-}{H_2PO_4^- + Cl^-} ; 2 - \frac{K^+}{K^+ + NH_4^+} ; 3 - \frac{mol H_2O}{100 \text{ echiv. sare}}$$

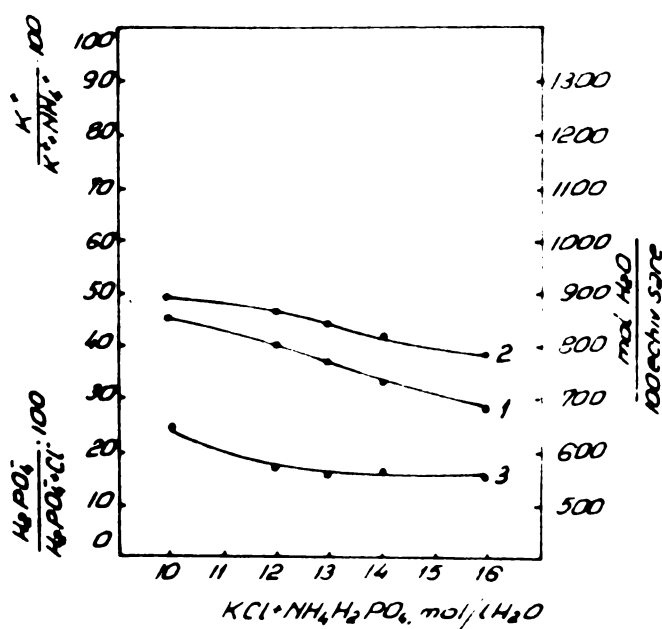


Figura 16. Dependența compoziției soluțiilor saturate de diluția totală (raport inițial KCl:NH₄H₂PO₄=1:1), la 80°C.

$$1 - \frac{H_2PO_4^-}{H_2PO_4^- + Cl^-} ; 2 - \frac{K^+}{K^+ + NH_4^+} ; 3 - \frac{\text{mol } H_2O}{100 \text{ echiv. sare}}$$

În ceea ce privește relația între concentrația soluțiilor saturate și compoziția amestecurilor inițiale, din figurile 13, 15 și 17 se observă că ea este asemănătoare și în cazul soluțiilor cu raportul inițial variabil, cu cea întâlnită în seria precedentă. Astfel compoziția cationică este puțin influențată de temperatură și în majoritatea cazurilor, soluțiile saturate sînt mai sărace în K⁺ decît amestecul inițial. O creștere sistematică a concentrației în K⁺ a soluțiilor saturate în raport cu amestecul inițial, se constată pentru toate temperaturile studiate, la compozițiile cu raportul K⁺:NH₄⁺ > 1. Compoziția anionică a soluțiilor saturate este mult influențată de temperatură. La 80°C, compoziția soluțiilor saturate se apropie de cea a amestecurilor inițiale, prezentînd în toate cazurile o mică creștere în Cl⁻. Atît creșterea concentrației în Cl⁻ față de amestecurile inițiale cît și variația de ansamblu a compoziției anionice este mult mai pronunțată la temperaturile mai scăzute încercate. De asemenea, concentrația globală a soluțiilor saturate prezintă un maxim evident pentru raportul 1:1 al componentilor, concluzii ce rezultă și din studiul compoziției fazelor solide la echilibru cu soluțiile saturate (figurile 19 și 20).

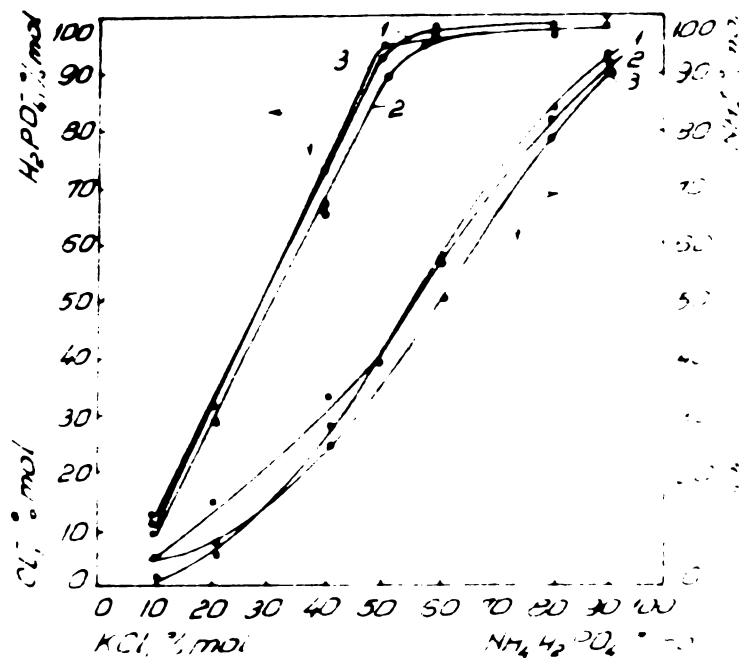


Figura 19. Dependenta compoziției fazelor solide de raportul inițial al componentelor, la diferite temperaturi. 1- 20°C ; 2- 50°C ; 3- 80°C .

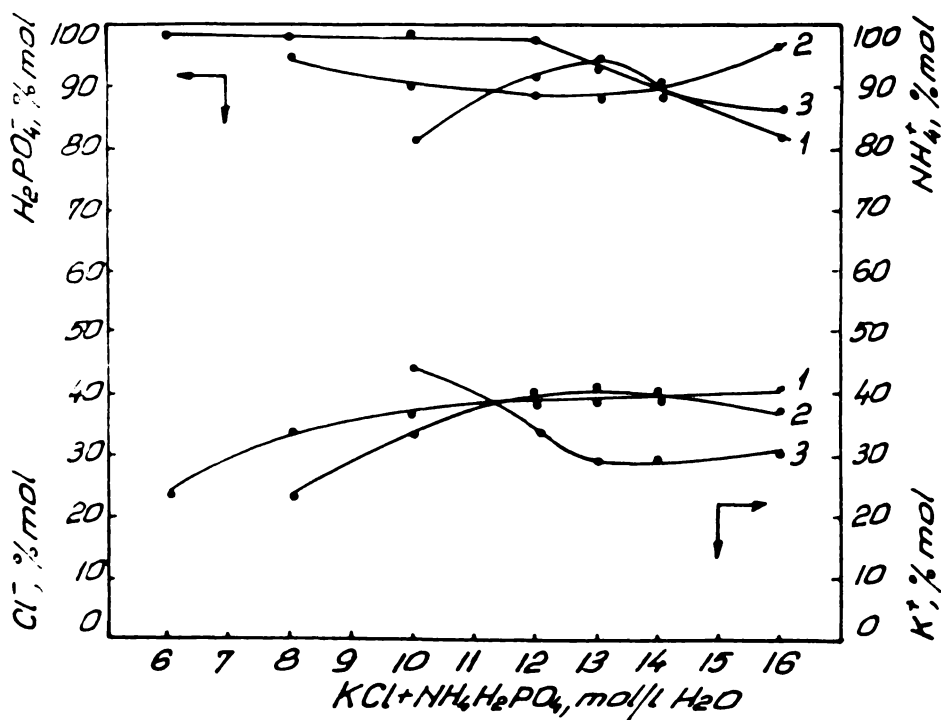


Figura 20. Dependenta compoziției fazelor solide de diluția amestecului inițial, la diferite temperaturi. 1- 20°C ; 2- 50°C ; 3- 80°C .

Astfel din figura 20 se vede că pînă la o concentrație inițială de 12 mol/l, faza solidă este practic lipsită de Cl^- (concentrația în jur de 12 mol), pentru că la concentrații inițiale mai mari, conținutul acestuia să crească. Compoziția cationică este puțin influențată, faza solidă fiind mai bogată în K^+ decît amestecurile inițiale. Pentru a obține fază solidă mai bogată în K^+ , sînt avantajoase temperaturile mai ridicate, iar în ceea ce privește reducerea conținutului de Cl^- , temperaturile mai scăzute. La raport variabil al componentilor în amestecul supus dizolvării (figura 19), din punct de vedere al compoziției cationice, situația se prezintă asemănător. Compoziția anionică a fazelor solide indică un domeniu optim de separare între Cl^- și H_2PO_4^- , începînd de la un raport de 2:3 între clorura de potasiu și fosfatul de amoniu în amestecul inițial.

Creșterea röntgenografică a fazelor solide, a pus în evidență, analog cu concluziile anterioare [155, 165], formarea cristalelor mixte de fosfați, respectiv de cloruri, de potasiu și amoniu, cu compoziția corespunzătoare fazei solide (figurile 21-23).

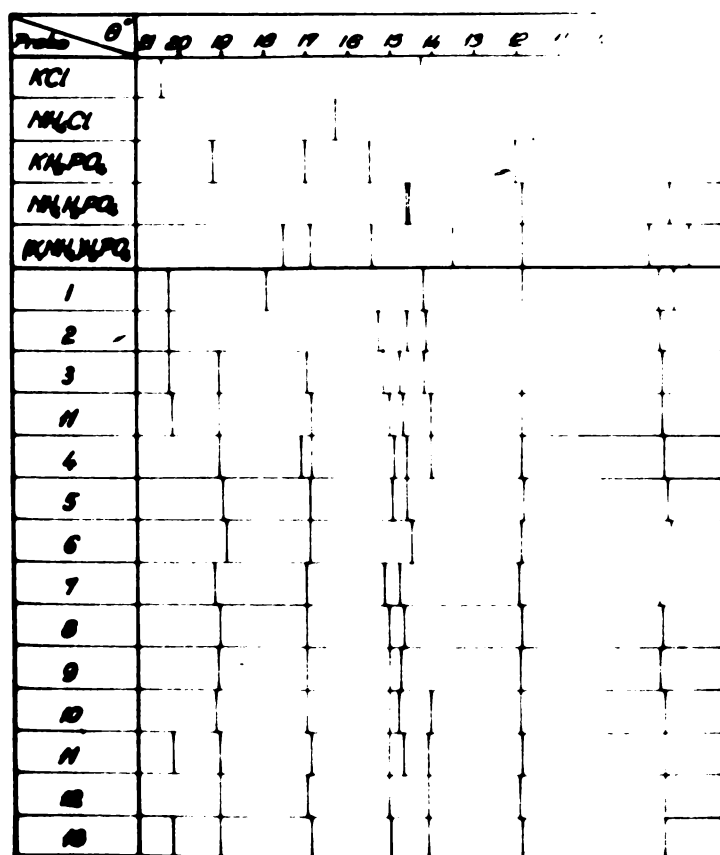


Figura 21. Diagramele de fază în sistemul $\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{Cl}^- \parallel \text{K}^+, \text{NH}_4^+ - \text{H}_2\text{O}$ la 20 °C.

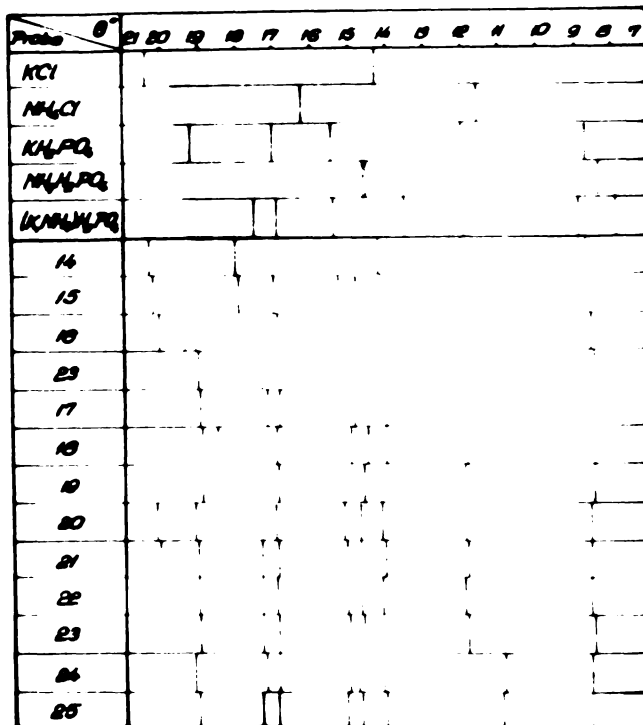


Figura 22. Diagramele de fază în sistemul $\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{Cl}^- \parallel \text{K}^+, \text{NH}_4^+ - \text{H}_2\text{O}$ la 50°C .

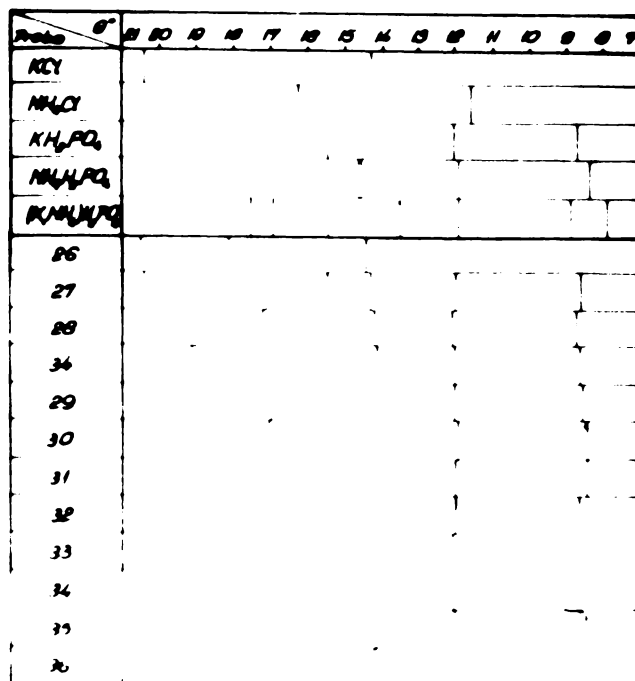


Figura 23. Diagramele de fază în sistemul $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4, \text{Cl}^- \parallel \text{K}^+, \text{NH}_4^+ - \text{H}_2\text{O}$ la 80°C .

Pentru a avea o imagine sintetică a influenței factorilor experimentali asupra separării prin dizolvare a componentelor amestecurilor inițiale, în figurile 24-29 se reprezintă randamentul de extragere, exprimat prin relația:

$$\eta = \frac{\text{mol/l } H_2O(\text{soluție saturată})}{\text{mol/l } H_2O(\text{amestec inițial})} \cdot 100, \%$$

pentru cele două serii cercetate.

În figurile 25, 27 și 29 sunt prezentate datele obținute pentru seria de probe cu raportul $KCl:NH_4H_2PO_4 = 1:1$. Se constată că randamentul de extragere a ionului Cl^- , cu excepția unui singur caz (figura 27), este practic independent de temperatură, acesta reprezentând de regulă valori mai mari de 90%. Din pătrivă, în cazul ionului $H_2PO_4^-$, randamentul crește foarte mult cu temperatura, ceea ce indică, indiferent de compoziția fazei solide în echilibru, o pierdere de fosfat în cazul în care se urmărește valorificarea fazei solide.

Randamentul de extragere a cationilor este de asemenea influențat de temperatură, mai puternic pentru K^+ decât pentru NH_4^+ , deși pentru acesta din urmă valorile experimentale sînt constant mai ridicate. Din diagramă mai rezultă că pentru toți componentii soluției, cu excepția Cl^- , creșterea diluției mărește hotărîtor randamentul, pentru ionul Cl^- observîndu-se un randament constant (aproximativ 100%), de la o anumită valoare limită în sus.

Pentru seria de probe cu raport variabil al componentelor, datele reprezentate în figurile 24, 26 și 28, pun în evidență o dependență inconstantă a randamentului de extragere a ionilor Cl^- și NH_4^+ în funcție de temperatură. Se menține însă constatarea că o temperatură mai ridicată îngreunează procesul de separare prin extragerea perechii ionice $H_2PO_4^- - K^+$ de perechea $Cl^- - NH_4^+$.

Datele experimentale arată că pentru cationi, randamentul de extragere crește odată cu scăderea conținutului lor relativ în amestecul inițial. În cazul anionilor, această dependență este diferită în cazul Cl^- , randamentul fiind practic constant de la atingerea raportului 1:1 față de $H_2PO_4^-$, cărui îi corespunde și un randament relativ scăzut al ionului $H_2PO_4^-$.

În concluzie, la toate temperaturile și compozițiile cercetate, soluția saturată se îmbogățește în ionul Cl^- , compa-

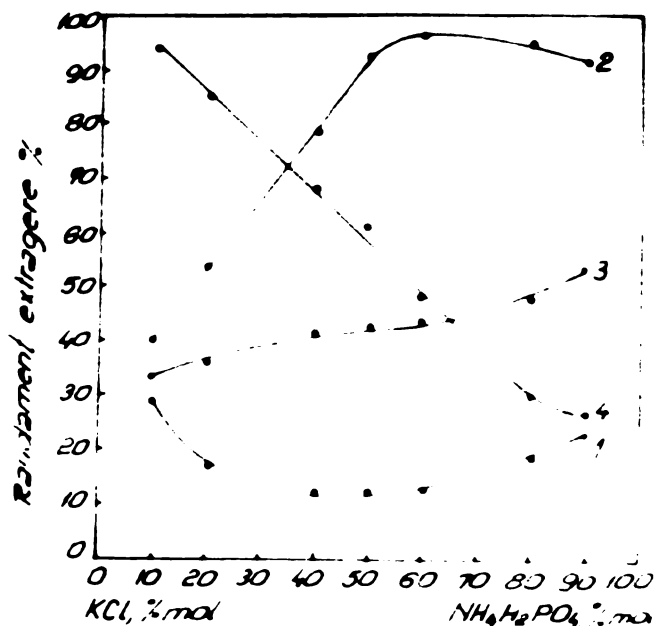


Figura 24. variația randamentului de extragere a ionilor în soluția saturată funcție de raportul inițial al componentilor, la 20 °C.
 1-H₂PO₄⁻; 2-Cl⁻; 3-K⁺; 4-NH₄⁺.

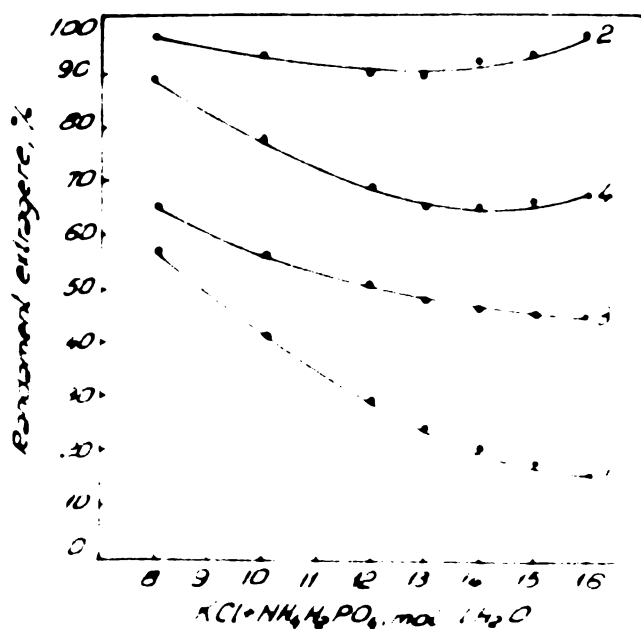


Figura 25. variația randamentului de extragere a ionilor în soluția saturată funcție de diluția totală, la 20 °C.
 1-H₂PO₄⁻; 2-Cl⁻; 3-K⁺; 4-NH₄⁺.

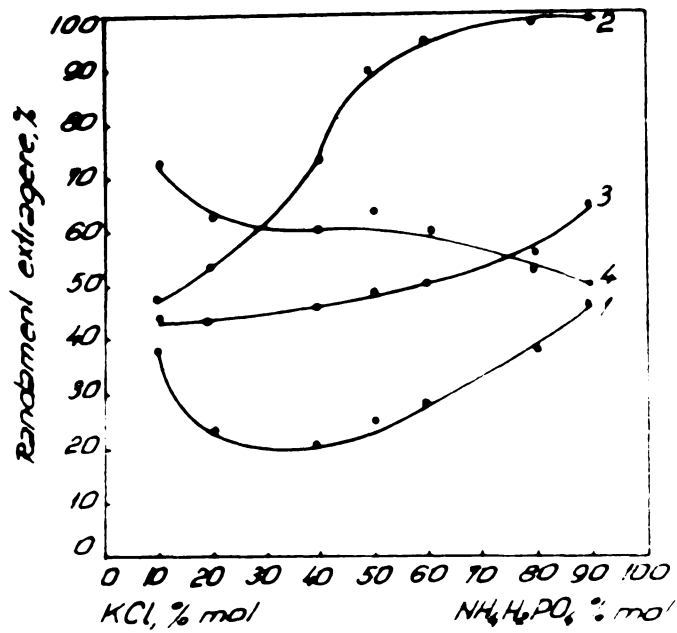


Figura 26. Variatia randamentului de extragere a ionilor in solutia saturata functie de raportul inițial al componentilor, la 50°C.
 1- H_2K_4^{+} ; 2- Cl^{-} ; 3- H^{+} ; 4- NH_4^{+} .

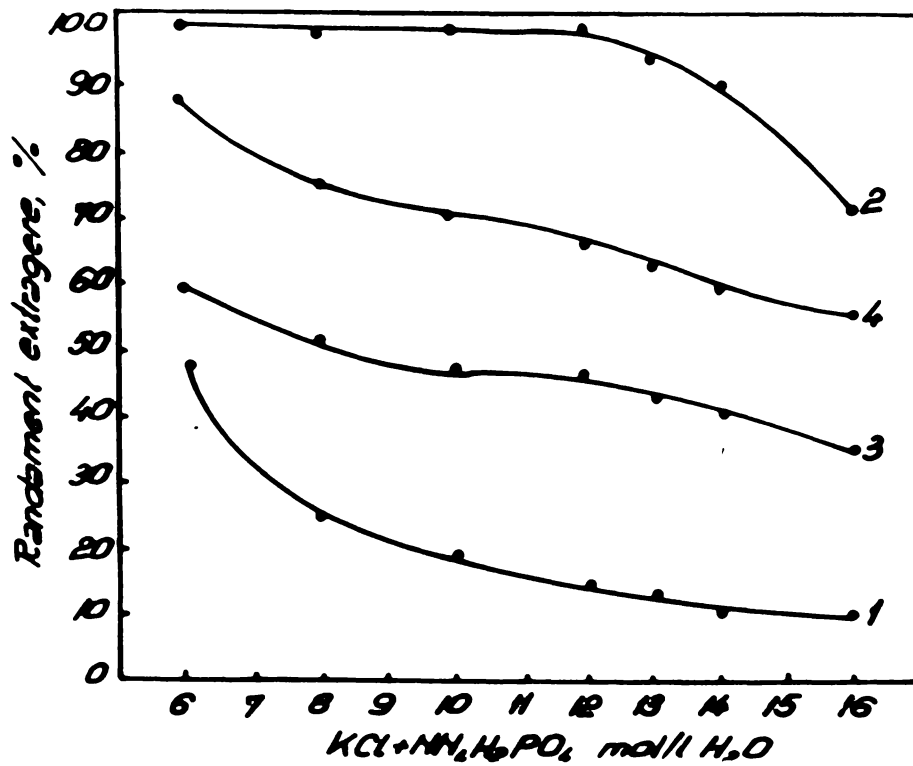


Figura 27. Variatia randamentului de extragere a ionilor in solutia saturata functie de concentratia totala, la 50°C.
 1- H_2K_4^{+} ; 2- Cl^{-} ; 3- H^{+} ; 4- NH_4^{+} .

INSTITUTUL POLITEHNIC
 TIMISOARA
 BIBLIOTECA CENTRALA

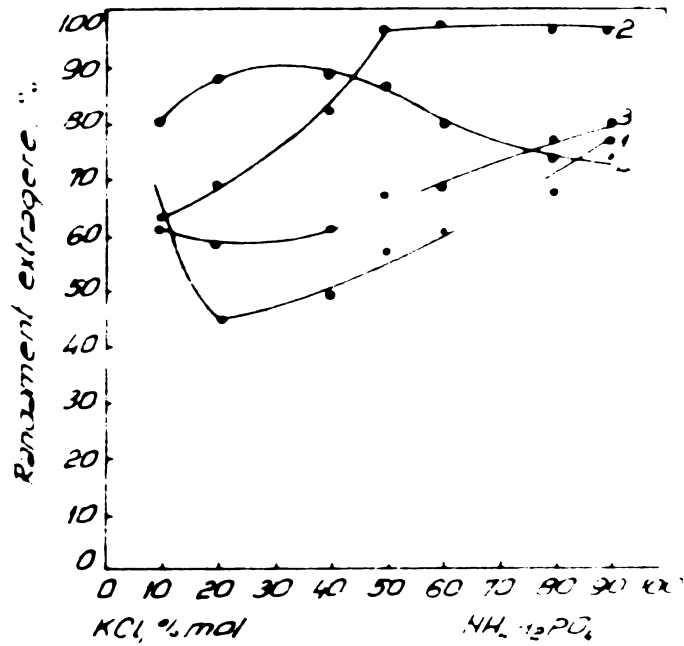


Figura 28. Variația randamentului de extragere a ionilor în soluția saturată funcție de raportul inițial al componentilor, la 60°C.

1-NH₄⁺; 2-Cl⁻; 3-K⁺; 4-Mg⁺.

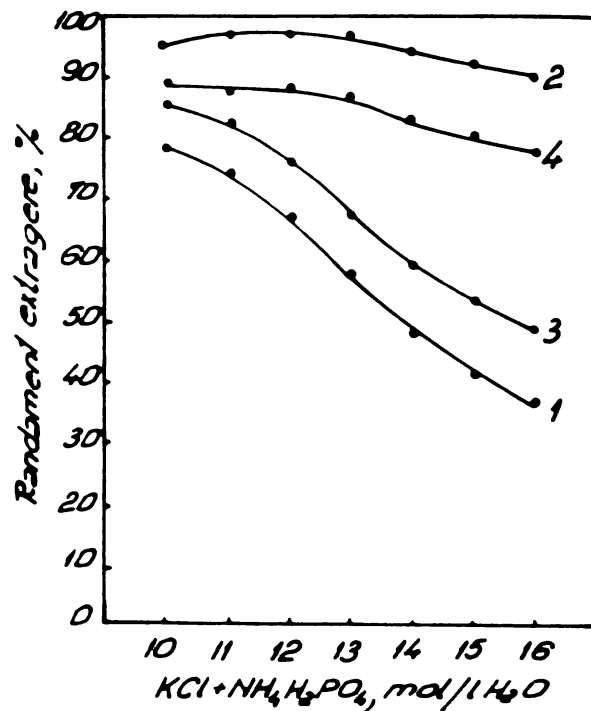


Figura 29. Variația randamentului de extragere a ionilor în soluția saturată funcție de diluția totală, la 60°C.

1-NH₄⁺; 2-Cl⁻; 3-K⁺; 4-Mg⁺.

rativ cu compoziția amestecului inițial, la un raport $KCl : NH_4H_2PO_4$ mai mic sau egal cu unu, la o singură extragere, Cl^- trece în proporție de peste 90% în soluție, rezultând o fază solidă formată practic din fosfat de amoniu și potasiu.

4. Influența metanolului asupra solubilității în sistemul $H_2PO_4^-, Cl^- || K^+, NH_4^+ - (CH_3OH + H_2O)$ [171].

Având în vedere proprietatea diferiților solvenți organici de a modifica produsul de solubilitate a unor săruri în sensul micșorării solubilității acestora, s-au făcut studii asupra obținerii unor compuși cu potasiu utilizându-se etanol [172], metanol [173] și hexametilenamină [174] pentru clorură de potasiu, respectiv trietilamină pentru fosfat monopotasialic [175].

Scoaterea unei sări dintr-o soluție prin adăugarea unei substanțe ajutătoare, presupune ca aceasta să fie miscibilă cu soluția și să nu constituie un solvent pentru substanța precipitată. Utilizarea acestui principiu pentru precipitarea unor soluții de săruri cu mai mulți componenți, cere substanței ajutătoare calitatea de a nu precipita toate sărurile dizolvate, ci numai a celor importante. Ca astfel de substanțe trebuie să aibă o înaltă selectivitate și o mare capacitate de dizolvare a substanțelor balast (cloruri), pe când solubilitatea componenților importanți (fosfați) să fie foarte mică. Din cercetările efectuate, rezultă că singurul solvent care posedă aceste calități este metanolul [176]. Și din punct de vedere economic, metanolul este cel mai rentabil, având cel mai mic preț de cost.

În vederea obținerii unor compuși cu conținut ridicat de $N-K$ plecând de la materii prime fosfat monoamonic și clorură de potasiu, prin determinările experimentale s-a urmărit influența raportului $CH_3OH:H_2O$, a raportului $KCl:NH_4H_2PO_4$, a diluției totale și a temperaturii asupra compoziției soluției saturate și a fazei solide în echilibru cu aceasta.

Parametrii de lucru sînt cuprinși în tabela 12, iar datele experimentale în tabela 13 și figurile 30-41.

Metodica de lucru întrebuintată este cea descrisă anterior [155], atât în ceea ce privește modul de obținere a soluțiilor saturate, cât și a metodelor de analiză folosite.

Tabela 12

Parametrii experimentali de lucru în sistemul
 $\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{Cl}^- \parallel \text{K}^+, \text{NH}_4^+ - (\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O})$.

Nr. probei	KCl: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ mol	KCl + $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ mol/l solv.	CH_3OH , % vol	Tempera- tura, C
1	1:1	2	20	20
2			40	
7			50	
3			60	
4			80	
5			100	
6	1:1	1	50	20
7		2		
8		3		
9		4		
10		5		
11		6		
12	1:0.5	2	50	20
7	1:1			
13	1:1.5			
14	1:2			
15	1:3			
7	1:1			
16	1:1	30		
17		40		
18		50		
19		60		

a. Influența raportului $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$.

Studiul influenței raportului metanol:apă asupra compoziției fazei lichide în echilibru cu faza solidă și a randamentului de trecere în soluție a ionilor, s-a făcut în intervalul 20-100 (vol) metanol în solvent, la temperatura de 20 °C, pentru un raport molar $\text{KCl}:\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 1:1 și pentru o concentrație a componentilor inițiali de 2 mol/l solvent. Datele experimentale sînt prezentate în tabela 13 și figurile 30-32.

Tabela 13

Compoziția fazelor lichide și solide și randamentele de extragere a ionilor, în sistemul $H_2PCl_4, Cl^- || K^+, NH_4^+ - (CH_3OH + H_2O)$.

Nr. probei ^x	Compoziția fazei lichide, mol/l sol.sat.				Compoziția fazei solide, % mol				Randament de extragere a ionilor în soluția saturată, %			
	H_2PCl_4	Cl^-	K^+	NH_4^+	H_2PCl_4	Cl^-	K^+	NH_4^+	H_2PCl_4	Cl^-	K^+	NH_4^+
1	0,70	0,95	0,80	0,85	37,5	12,5	25,0	25,0	67,5	91,0	77,0	81,5
2	0,20	0,95	0,52	0,63	42,9	7,1	27,0	23,0	18,2	86,5	47,3	57,5
7	0,07	0,94	0,44	0,57	43,3	6,8	27,3	22,7	6,3	84,5	39,5	51,5
3	0,02	0,95	0,40	0,57	40,8	9,2	27,8	22,2	1,6	78,0	32,8	46,6
4	0,005	0,62	0,22	0,40	32,8	17,2	27,4	22,6	0,4	48,0	17,1	31,4
5	0,001	0,22	0,06	0,16	26,9	23,1	25,9	24,1	0,1	13,9	3,8	10,2
6	0,11	0,51	0,18	0,44	41,0	9,0	35,5	14,5	17,6	81,5	28,8	70,5
7	0,07	0,94	0,44	0,57	43,2	6,8	27,3	22,7	6,3	84,5	39,5	51,5
8	0,05	1,38	0,74	0,69	44,2	5,8	24,2	25,8	3,2	87,3	47,0	43,7
9	0,05	1,58	0,84	0,79	38,2	11,8	24,5	25,5	2,2	70,3	37,5	35,3
10	0,05	1,68	0,85	0,88	36,0	14,0	25,1	24,9	1,8	62,0	31,4	32,4
11	0,05	1,67	0,73	0,99	33,3	16,7	26,4	23,6	1,5	50,7	22,2	30,0
12	0,02	1,22	0,92	0,38	36,9	13,1	28,8	21,2	2,7	83,2	62,5	43,8
7	0,07	0,94	0,44	0,57	43,2	6,8	27,3	22,7	6,3	84,5	39,5	51,5
13	0,10	0,76	0,22	0,64	44,0	6,0	24,0	26,0	7,2	81,9	23,0	45,8
14	0,12	0,59	0,16	0,55	45,1	4,9	18,2	31,8	7,8	79,2	21,6	35,5
15	0,15	0,40	0,12	0,43	45,1	4,9	13,0	37,0	8,8	70,0	21,0	25,0
7	0,07	0,94	0,44	0,57	43,2	6,8	27,3	22,7	6,3	84,5	39,5	51,5
16	0,10	0,93	0,46	0,57	41,7	8,3	27,1	22,9	8,9	82,8	41,0	50,6
17	0,14	0,92	0,46	0,58	41,9	8,1	27,1	22,9	12,6	82,8	43,3	52,2
18	0,17	0,92	0,50	0,59	40,3	9,7	26,8	23,2	14,7	79,5	43,3	51,0
19	0,20	0,90	0,52	0,58	39,3	10,7	26,2	23,8	17,2	77,5	44,6	50,0

x-numărul probei corespunde cu numărul probei din tabela 12.

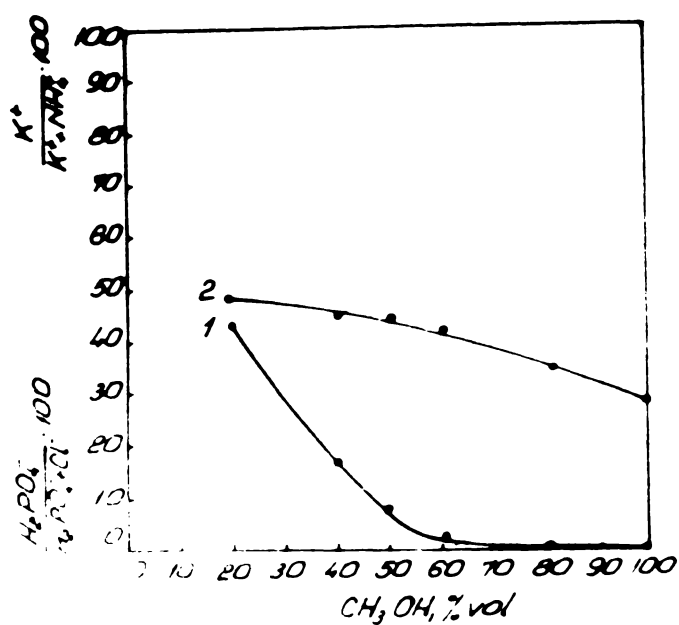


Figura 30. Dependenta compozitiei solutiilor saturate de continutul metanolului in solvent.

$$1 - \frac{H_2PO_4^-}{H_2PO_4^- + Cl^-} \cdot 100 ; 2 - \frac{K^+}{K^+ + NH_4^+} \cdot 100 .$$

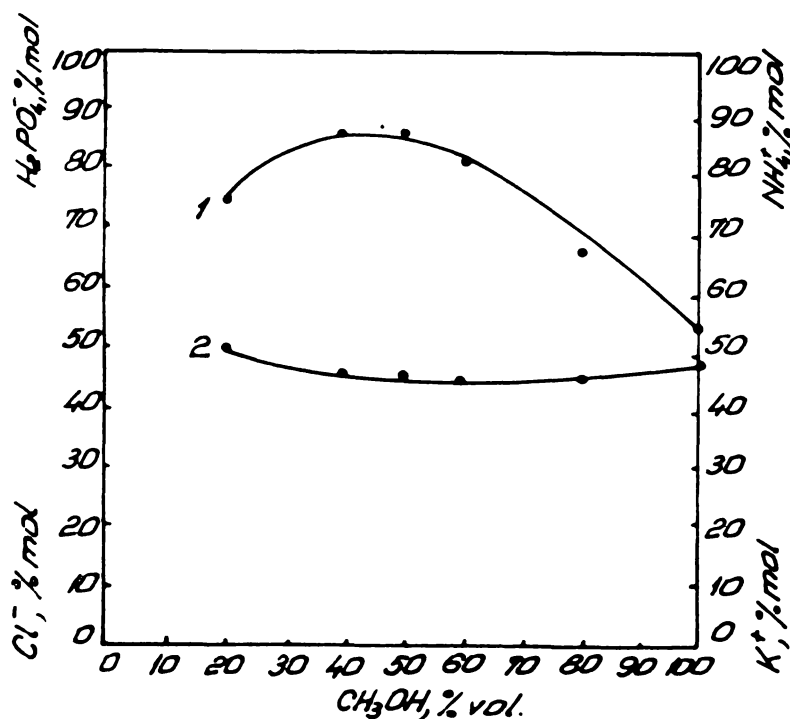


Figura 31. Dependenta compozitiei fazei solide de continutul metanolului in solvent.

$$1 - H_2PO_4^-, Cl^- ; 2 - K^+, NH_4^+ .$$

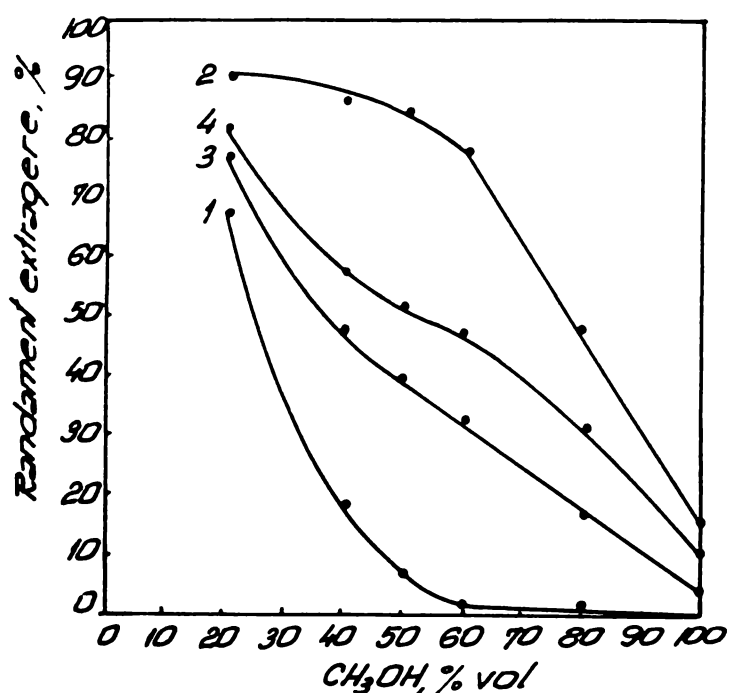


Figura 32. Dependența randamentului de trecere în soluție a ionilor funcție de conținutul metanolului în solvent. 1- H₂PO₄⁻; 2- Cl⁻; 3- K⁺; 4- NH₄⁺.

Odată cu creșterea conținutului de metanol în soluția inițială, concentrația H₂PO₄⁻ în soluția saturată scade brusc până la o concentrație de cca. 60 vol CH₃OH, ca apoi să tindă spre zero. Concentrația ionului de potasiu cunoaște o micșorare lentă (figura 30). În faza solidă, concentrația ionului de fosfat prezintă un maxim la un raport CH₃OH:H₂O=1:1 (vol), iar concentrația K⁺ practic rămâne constantă odată cu mărirea conținutului de metanol în soluția inițială (figura 31).

Randamentul de trecere în soluție a ionilor (figura 32), scade odată cu creșterea conținutului de CH₃OH în soluția inițială. Randamentul de trecere în soluție a ionilor K⁺ și NH₄⁺ scade continuu. În cazul ionului de fosfat, randamentul scade brusc până la un conținut de cca. 60% CH₃OH și apoi tinde spre zero. Trecerea Cl⁻ în soluție prezintă o scădere bruscă la concentrații mai mari de cca. 50% CH₃OH.

Din cele arătate mai sus, rezultă că pentru obținerea unui produs solid cu un conținut maxim în fosfați și minim în Cl⁻ și cu un înalt grad de transformare a ionului de fosfat în produs finit, este necesar să se lucreze cu un conținut al metanolului în solventul inițial de cca. 50% vol.

b. Influența concentrației componenților inițiali.

Cercetările s-au efectuat pentru concentrații ale componenților inițiali ($KCl + NH_4H_2PO_4$), cuprinse între 1-6 mol/l solvent, la temperatura de $20^\circ C$, la un raport $KCl : NH_4H_2PO_4 = 1 : 1$ și la un conținut al metanolului în solvent de 50% vol. Datele experimentale sînt ilustrate în tabela 13 și figurile 33-35.

Concentrația ionului $H_2PO_4^-$ în soluția saturată scade pînă la concentrația componenților inițiali egală cu 3 mol/l solvent și apoi rămîne constantă, iar a ionului de K^+ prezintă un maxim pentru concentrații de 3-4 mol/l solvent (figura 33).

În faza solidă (figura 34), concentrația ionului de $H_2PO_4^-$ atinge un maxim la o concentrație de cca. 3 mol/l solvent a componenților inițiali, iar a ionului NH_4^+ cuprinsă între 3-5 mol/l solvent.

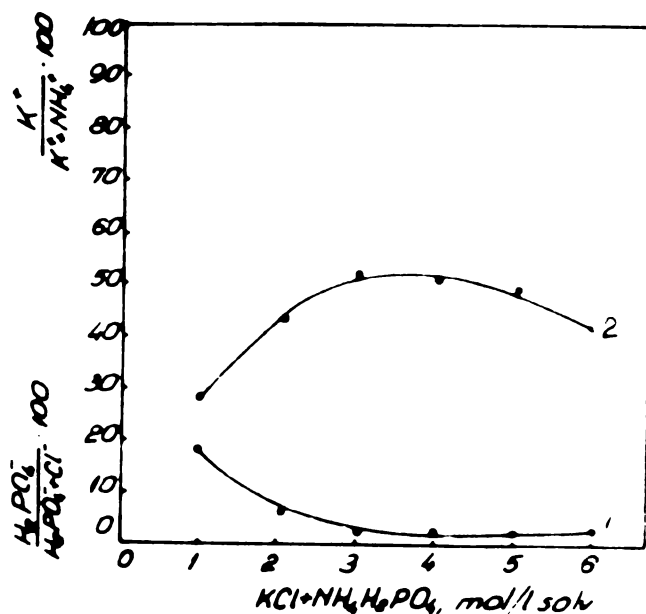


Figura 33. Dependenta compoziției soluției saturate de concentrația componenților inițiali.

$$1 = \frac{H_2PO_4^-}{H_2PO_4^- + Cl^-} \cdot 100 ; 2 = \frac{K^+}{K^+ + NH_4^+} \cdot 100 .$$

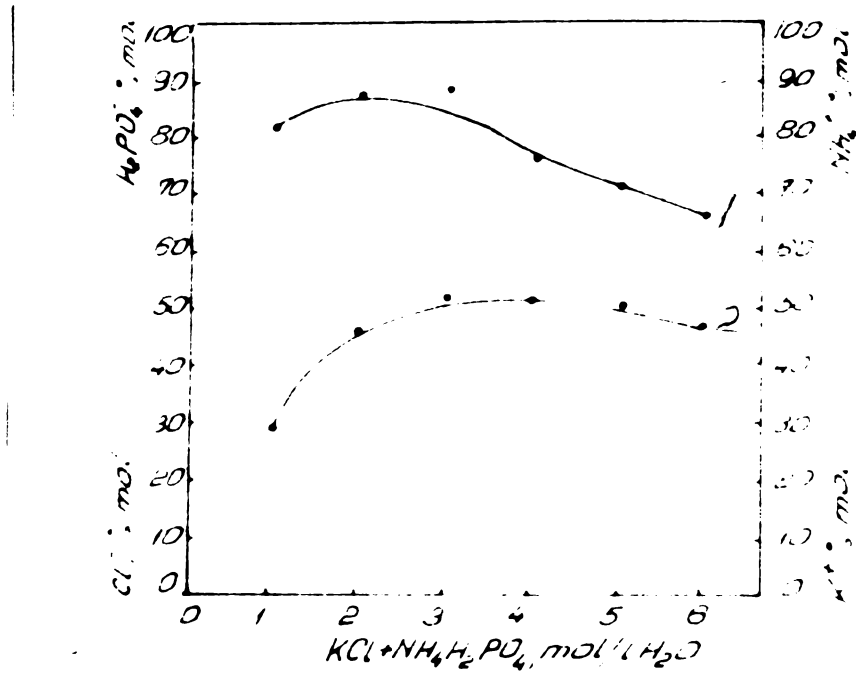


Figura 34. Dependența compoziției fasci solide de concentrația componentilor inițiali.
 1- $H_2PO_4^-$, Cl^- ; 2- K^+ , NH_4^+ .

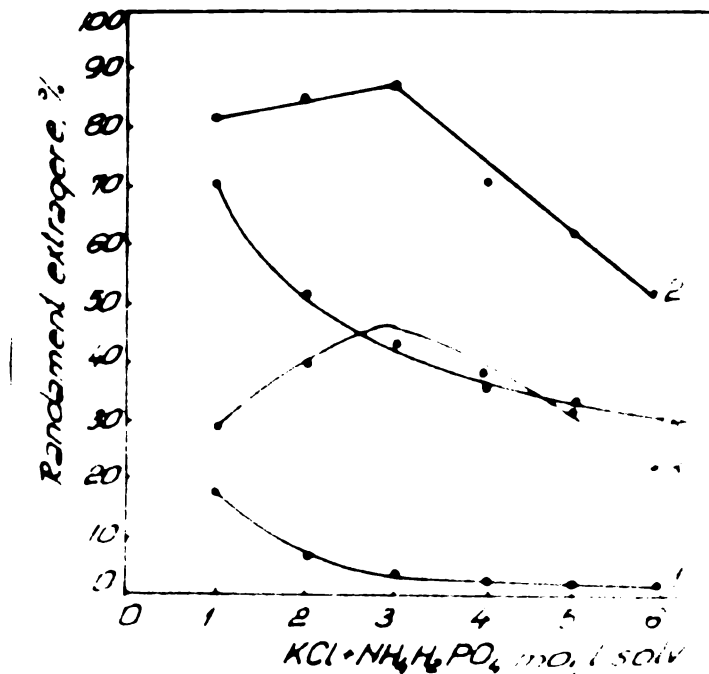


Figura 35. Dependența randamentului de trecere în soluție a ionilor funcție de concentrația componentilor inițiali.
 1- $H_2PO_4^-$; 2- Cl^- ; 3- K^+ ; 4- NH_4^+ .

Randamentul de trecere în soluție a ionilor Cl^- și K^+ (figura 35), trece printr-un maxim la o concentrație a componentelor inițiali de 3 mol/l solvent, randamentul de trecere în soluție a NH_4^+ cunoaște o micșorare continuă, iar a H_2PO_4^- rămâne constant și mic la concentrații mai mari de 3 mol/l solvent.

Rezultă că pentru obținerea unui produs solid cu un conținut minim în Cl^- și maxim în fosfați, concentrația optimă a componentelor inițiali în solvent este de 2-3 mol/l solvent.

c. Influența raportului componentelor inițiali.

Se lucrat cu rapoarte $\text{KCl}:\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ de la 1:0,5 la 1:3, la temperatura de 20°C , la concentrația componentelor inițiali de 2 mol/l solvent și pentru un conținut al metanolului în solvent de 50% vol.

Rezultatele obținute sînt redată în tabela 13 și figurile 36-38.

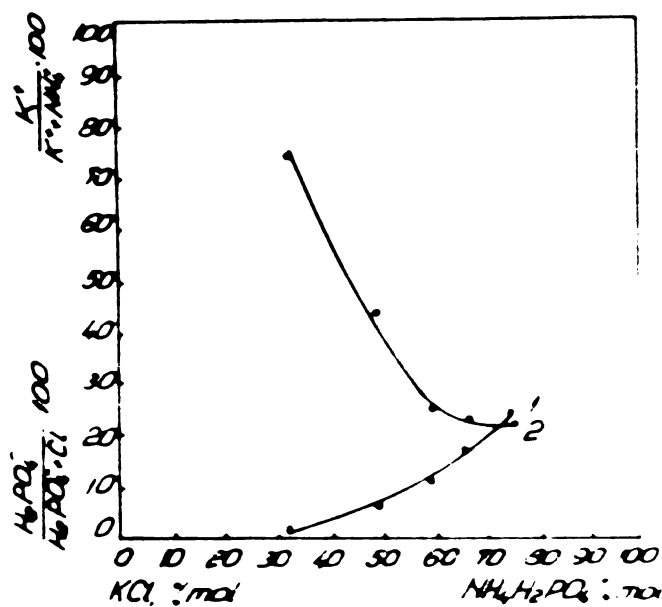


Figura 36. Dependența compoziției soluției saturate de raportul $\text{KCl}:\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

$$1 - \frac{\text{H}_2\text{PO}_4^-}{\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{Cl}^-} \cdot 100 ; \quad 2 - \frac{\text{K}^+}{\text{K}^+ + \text{NH}_4^+} \cdot 100 .$$

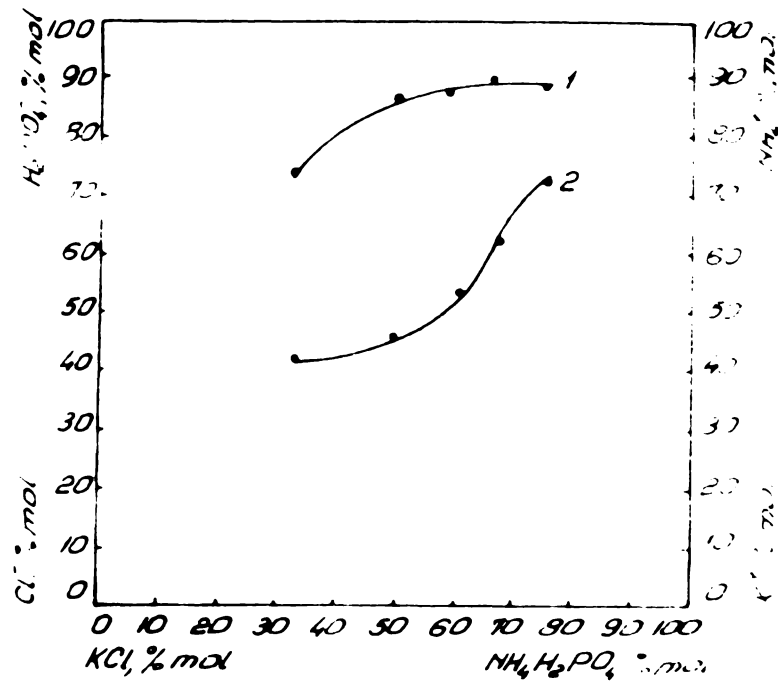


Figura 37. Dependința compoziției fazii solide de raportul $KCl: NH_4H_2PO_4 = 4:1$
 1- $H_2PO_4^-$, Cl^- ; 2- K^+ , NH_4^+ .

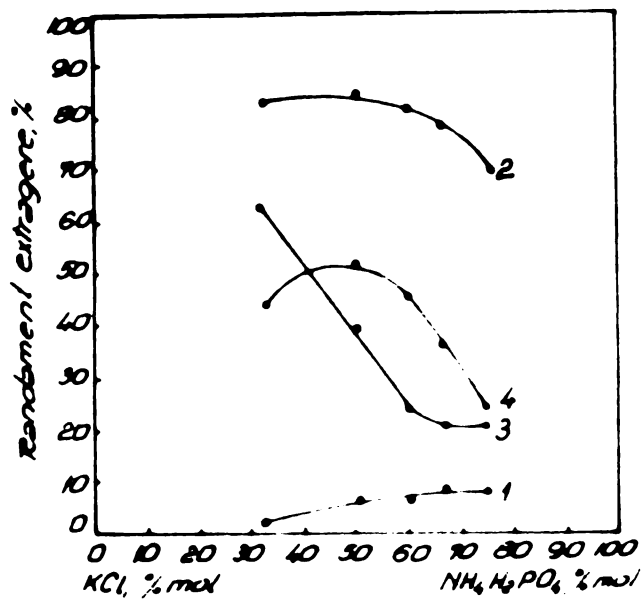


Figura 38. Dependința randamentului de trecere în soluție a ionilor în funcție de raportul $KCl: NH_4H_2PO_4$
 1- $H_2PO_4^-$; 2- Cl^- ; 3- K^+ ; 4- NH_4^+ .

Micșorarea raportului componenților inițiali atrage după sine o creștere a conținutului $H_2PO_4^-$ și o micșorare a concentrației K^+ în soluția saturată (figura 36).

În faza solidă, odată cu micșorarea raportului $KCl : NH_4H_2PO_4$, conținutul ionilor $H_2PO_4^-$ și NH_4^+ crește (figura 37).

Fundamentul de trecere în soluție a Cl^- se micșorează la un raport mai mare de 1:1,5 iar $H_2PO_4^-$ cunoaște o creștere neînsemnată în intervalul studiat (figura 38). Trecerea în soluție a NH_4^+ prezintă un maxim la raportul componenților inițiali de 1:1, iar a K^+ se micșorează pînă la raportul 1:1,5 și apoi rămîne constant. Pentru obținerea unui produs cu conținut minim în Cl^- este indicat să se lucreze cu un raport $KCl : NH_4H_2PO_4 = 1:1 - 1:1,5$.

d. Influența temperaturii.

Cercetările s-au efectuat în intervalul de temperatură 20-60 °C, la un raport al componenților inițiali de 1:1, la o concentrație a acestora de 2 mol/l solvent și la un conținut al metanolului în solvent de 50 vol.

Datele experimentale sînt redată în tabela 13 și figurile 39-41.

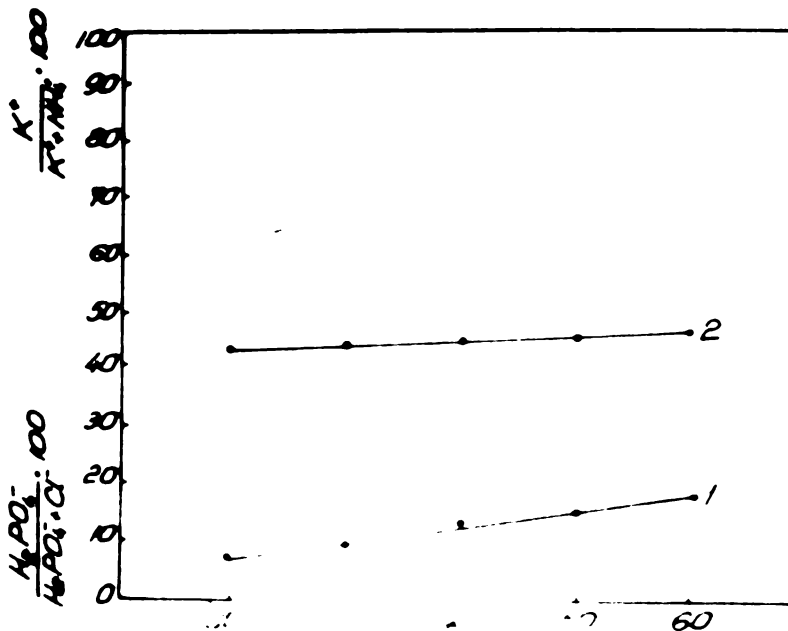


Figura 39. Dependența compoziției soluției saturate de temperatură.

$$1 - \frac{H_2PO_4^-}{H_2PO_4^- + Cl^-} \cdot 100 ; 2 - \frac{K^+}{K^+ + NH_4^+} \cdot 100 .$$

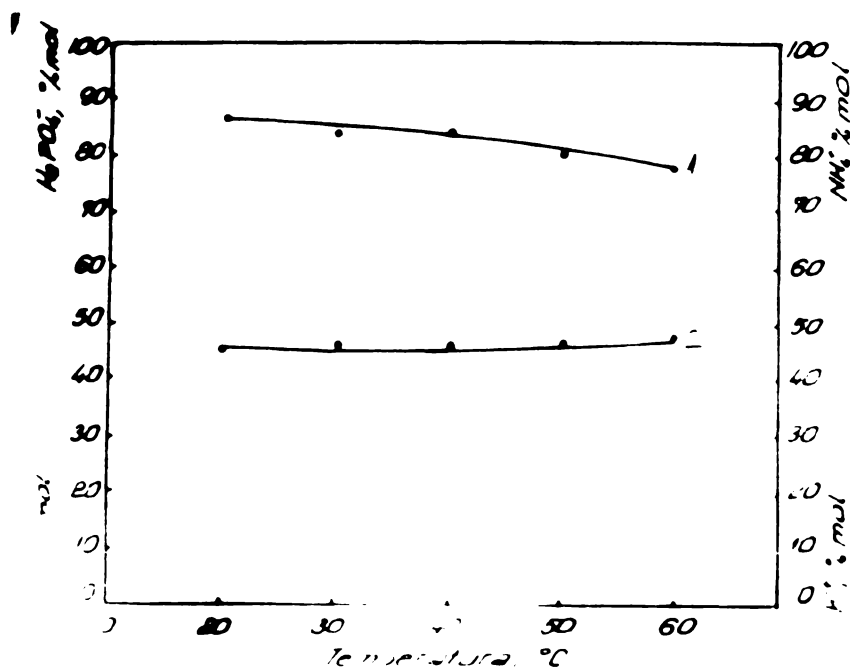


Figura 40. Dependenta compozitiei fazei solide de temperatura.
 1- $H_2PO_4^-$, Cl^- ; 2- K^+ , NH_4^+ .

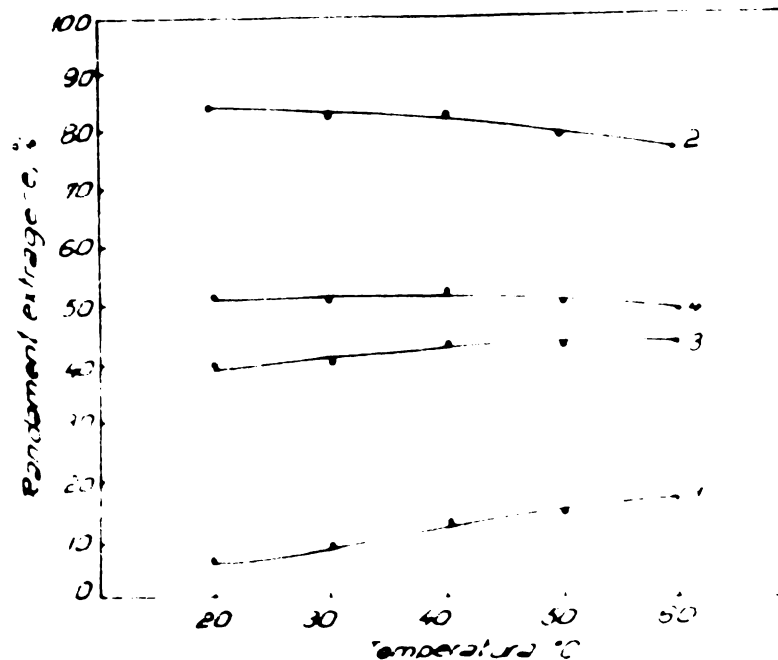


Figura 41. Dependenta randamentului de trecere in solutie a ionilor in functie de temperatura.
 1- $H_2PO_4^-$; 2- Cl^- ; 3- K^+ ; 4- NH_4^+ .

Proba	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
KCl														
NH ₄ Cl														
KH ₂ PO ₄														
NH ₄ H ₂ PO ₄														
(K, NH ₄)H ₂ PO ₄														
1														
5														
7														

Figura 42. Diagramele de fază în sistemul de echilibru



Din datele experimentale rezultă că, compoziția soluției saturate și a fazei solide, precum și randamentele de trecere a ionilor în soluție, sunt puțin influențate de variația temperaturii. Rezultă că procesul poate fi condus la temperaturi cuprinse între 20-25°C, când tensiunea de vapori a metanolului deasupra sistemului este mică.

Cercetarea roentgenografică a fazei solide (probele 1, 5, 7 - tabela 12), a pus în evidență, analog cu concluziile anterioare [155, 165, 170], formarea cristalelor mixte de fosfați de amoniu și potasiu, respectiv cloruri mixte de amoniu și potasiu, corespunzător fazei solide în echilibru cu soluția saturată (figura 42).

Studiul experimental efectuat permite să se stabilească condițiile optime ale procesului de obținere a ingredientelor complexe N-P-K, utilizând ca materii prime KCl și H_2PO_4^- , iar drept solvent $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$.

În condițiile optime, la o singură extragere, ionul Cl^- trece în proporție de cca. 90% în soluție, rezultând o fază solidă practic formată din fosfat de amoniu și potasiu.

5. Influența raportului N:P asupra solubilității în sistemul cvinar $\text{PO}_4^{3-}, \text{Cl}^- \parallel \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ [177].

Pentru obținerea unor compugi cu conținut ridicat de N-P-K și fără Cl^- , plecând de la fosfați de amoniu (cu raport N:P diferit) și KCl, determinările experimentale au urmărit influența raportului $\text{NH}_3: [\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}]$, respectiv a pH-ului, asupra compoziției soluției saturate și a fazei solide și randamentul de extragere a ionilor în soluție, la diferite raporturi KCl:P. Studiile s-au efectuat la 20 °C și pentru o concentrație a componentelor inițiali de 13 mol/l H_2O . Parametrii de lucru sînt cuprinși în tabela 14, iar datele experimentale în tabela 15 și figurile 43-55. Metodica de lucru privind obținerea soluțiilor saturate și metodele de analiză (Cl^- , K^+ , NH_4^+), este cea descrisă anterior [155]. Analiza amestecului de fosfați (primar și secundar), s-a făcut prin titrare cu NaOH în prezența de fenolftaleină și titrare pe aceeași probă cu HCl în prezența de verde de bromcresol. pH-ul soluțiilor s-a măsurat cu un pH-metru Hadelkis tip CH-209.

Tabela 14

Parametrii experimentali de lucru în sistemul $\text{PO}_4^{3-}, \text{Cl}^- \parallel \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$.

Nr. probei	pH	KCl:P mol	P
			$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 : (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 : \text{H}_3\text{PO}_4$ mol
1	1,5	2 : 1	3 : 0 : 1
2		1 : 1	
3		1 : 2	
4	2,7	2 : 1	1 : 0 : 0
5		1 : 1	
6		1 : 2	
7	5,65	2 : 1	2 : 1 : 0
8		1 : 1	
9		1 : 2	
10	5,8	2 : 1	1 : 1 : 0
11		1 : 1	
12		1 : 2	
13	6,15	2 : 1	1 : 2 : 0
14		1 : 1	
15		1 : 2	
16	7,8	2 : 1	0 : 1 : 0
17		1 : 1	
18		1 : 2	

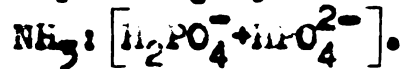
Compoziția fazelor lichide și solide și randamentele de extragere a ionilor în sistemul



N ^o prob.	Compoziția fazelor lichide, mol/l soluție saturată						Compoziția fazelor solide, % mol						Randament de extragere a ionilor în sol. sat.					
	H ₂ PO ₄ ²⁻	HPO ₄ ²⁻	Cl ⁻	K ⁺	NH ₄ ⁺	H ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	Cl ⁻	K ⁺	NH ₄ ⁺	H ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	Cl ⁻	K ⁺	NH ₄ ⁺	H ⁺
1	1.31	-	3.50	2.43	1.78	0.60	18.8	-	31.2	36.0	8.1	5.9	31.7	-	42.4	29.4	57.5	38.9
2	3.06	-	3.39	2.04	3.26	1.15	26.2	-	23.2	30.1	11.2	3.7	46.2	-	21.2	30.8	65.6	46.4
3	4.90	-	2.61	1.77	3.83	1.86	35.3	-	14.7	23.0	17.2	9.8	72.0	-	76.8	52.0	76.1	73.0
4	0.51	-	3.68	2.47	1.72	-	21.8	-	26.2	35.1	14.9	-	11.7	-	42.0	28.2	39.3	-
5	0.60	-	4.77	2.18	3.19	-	46.6	-	3.4	30.2	19.8	-	11.7	-	93.0	42.1	62.1	-
6	1.10	-	2.86	1.41	2.52	-	40.0	-	10.0	16.3	33.7	-	10.8	-	56.1	27.7	25.0	-
7	1.25	1.14	2.66	2.68	3.51	-	10.0	1.3	38.7	37.3	12.7	-	47.6	87.0	33.8	34.0	67.2	-
8	1.09	1.39	2.52	2.34	0.65	-	18.0	3.4	28.0	29.1	20.9	-	49.2	20.7	48.8	45.4	17.5	-
9	1.77	1.96	2.28	1.79	6.16	-	34.4	2.7	12.9	17.0	33.0	-	41.1	91.0	70.5	55.4	71.7	-
10	1.52	1.63	2.28	2.50	4.50	-	3.0	2.1	44.9	40.7	9.3	-	81.0	26.5	30.3	33.9	79.8	-
11	1.96	2.20	2.14	2.21	6.23	-	10.7	7.2	32.1	28.0	21.4	-	61.5	69.0	33.6	34.7	65.1	-
12	2.27	2.46	1.67	1.97	6.89	-	16.7	11.1	22.2	15.0	35.0	-	72.1	78.0	53.0	62.4	73.0	-
13	0.98	2.18	2.44	2.70	5.00	-	2.2	3.0	44.8	39.5	10.5	-	72.3	26.0	32.3	31.9	79.0	-
14	1.31	2.72	1.92	2.30	6.37	-	4.5	9.1	36.4	29.2	10.8	-	74.9	78.0	36.0	43.8	72.9	-
15	1.80	2.84	1.84	2.24	7.08	-	5.6	22.2	22.2	9.1	40.2	-	82.2	64.9	26.0	61.2	64.7	-
16	-	2.64	2.50	2.75	5.03	-	-	10.0	40.0	31.3	12.7	-	-	69.3	31.4	34.0	63.4	-
17	-	2.69	2.48	2.80	5.06	-	-	23.3	26.7	20.6	29.4	-	-	44.2	40.7	46.1	41.6	-
18	-	2.75	2.39	2.97	4.92	-	-	37.1	12.9	9.6	44.4	-	-	22.8	50.2	62.3	25.8	-

x - numărul probei corespunde cu numărul probei din tabela 14.

a. Dependenta pH-ului soluției de raportul



pH-ul soluției saturate în echilibru cu faza solidă, depinde de raportul N:P (tabela 14 și figura 43) și nu depinde de raportul KCl:P.

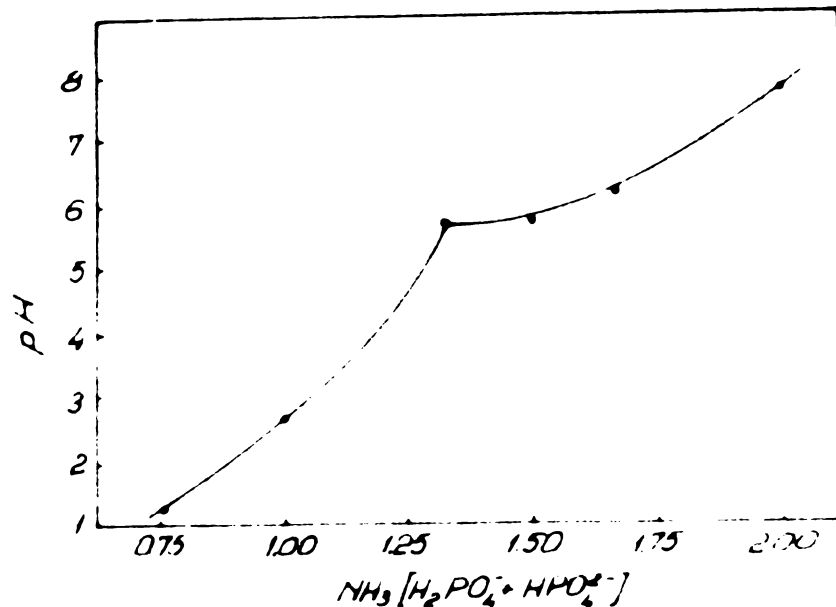


Figura 43. Dependenta pH-ului de raportul $\text{NH}_3 : [\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}]$.

pH-ul soluției prezintă o creștere mai pronunțată odată cu mărirea raportului molar $\text{NH}_3 : [\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}]$ până la valoarea 1,33 și apoi mai lentă.

b. Influența raportului N:P asupra compoziției soluției saturate.

Rezultatele studiului privind influența raportului $\text{NH}_3 : [\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}]$ respectiv a pH-ului asupra compoziției fazei lichide în echilibru cu faza solidă, sunt prezentate în tabela 15 și figurile 44-46.

Odată cu creșterea raportului N:P, respectiv a pH-ului raportul anionilor cunoaște o variație pronunțată, pe cînd a cationilor o variație mică, la diferite raporturi KCl:P. Conținutul ionului Cl^- , odată cu mărirea pH-ului, crește pînă la raportul

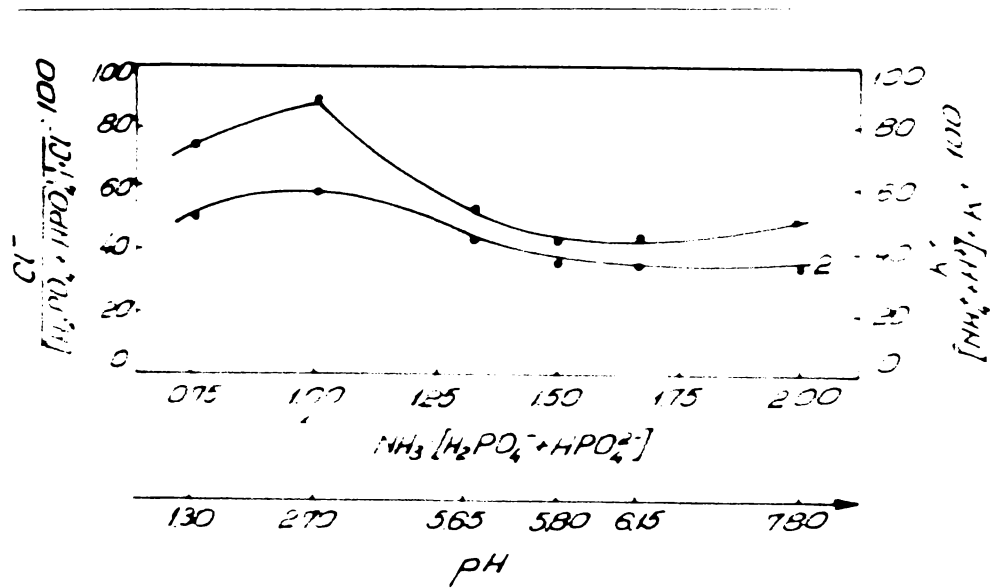


Figura 44. Dependenta compozitiei solutiei saturate de raportul $NH_3 : [H_2PO_4^- + HPO_4^{2-}]$ la raportul KCl:P=2:1.

$$1 - \frac{Cl^-}{[H_2PO_4^- + HPO_4^{2-}] + Cl^-} \cdot 100; \quad 2 - \frac{K^+}{[NH_4^+ + H^+] + K^+} \cdot 100$$

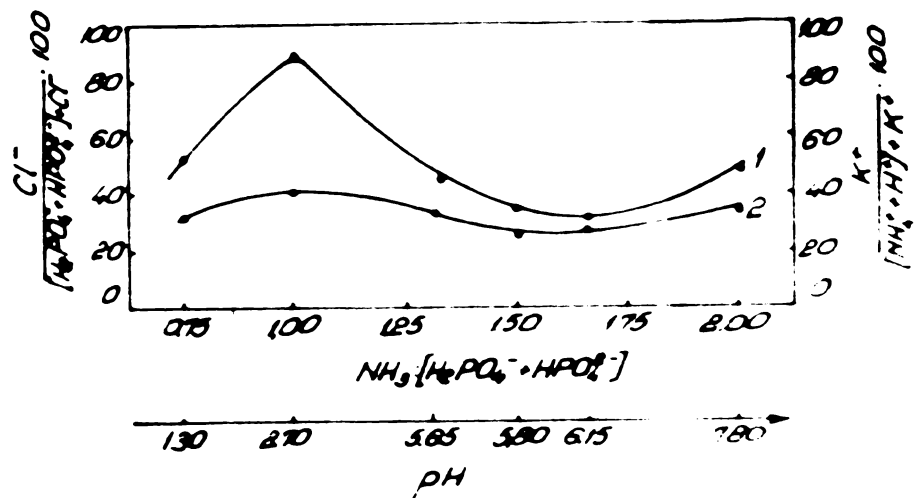


Figura 45. Dependenta compozitiei solutiei saturate de raportul $NH_3 : [H_2PO_4^- + HPO_4^{2-}]$ la raportul KCl:P=1:1.

$$1 - \frac{Cl^-}{[H_2PO_4^- + HPO_4^{2-}] + Cl^-} \cdot 100; \quad 2 - \frac{K^+}{[NH_4^+ + H^+] + K^+} \cdot 100$$

$\text{NH}_3 : [\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}] = 1$, apoi scade brusc, atinge valoarea minimă la un raport $\text{NH}_3 : [\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}] = 1,5-1,6$ și apoi prezintă o creștere lentă. Conținutul ionului K^+ variază în limite înguste în funcție de pH.

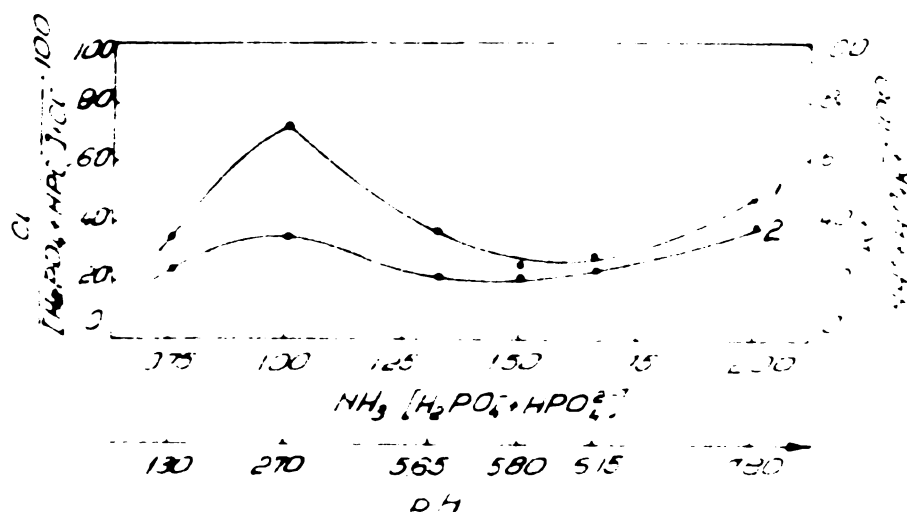


Figura 46. Dependenta compoziției soluției saturate de raportul $\text{NH}_3 : [\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}]$ la raportul $\text{nCl}:\text{P}=1:2$.

$$1 - \frac{\text{Cl}^-}{[\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}] + \text{Cl}^-} \cdot 100; \quad 2 - \frac{\text{K}^+}{[\text{NH}_4^+ + \text{H}^+] + \text{K}^+} \cdot 100 .$$

c. Influența raportului N:P asupra compoziției fazei solide.

Datele experimentale privind influența raportului N:P, respectiv a pH-ului, asupra compoziției fazei solide în echilibru cu soluția saturată, sînt prezentate în tabela 15 și figurile 47-49.

Conținutul cationilor în faza solidă variază puțin cu creșterea pH-ului pe cînd a anionilor mai mult, la toate raporturile $\text{nCl}:\text{P}$. Conținutul maxim în ionul fosforic se atinge la toate raporturile $\text{KCl}:\text{P}$, pentru raportul $\text{NH}_3 : [\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}] = 1$, iar valoarea maximă a acestuia corespunde raportului $\text{KCl}:\text{P}=1:1$.

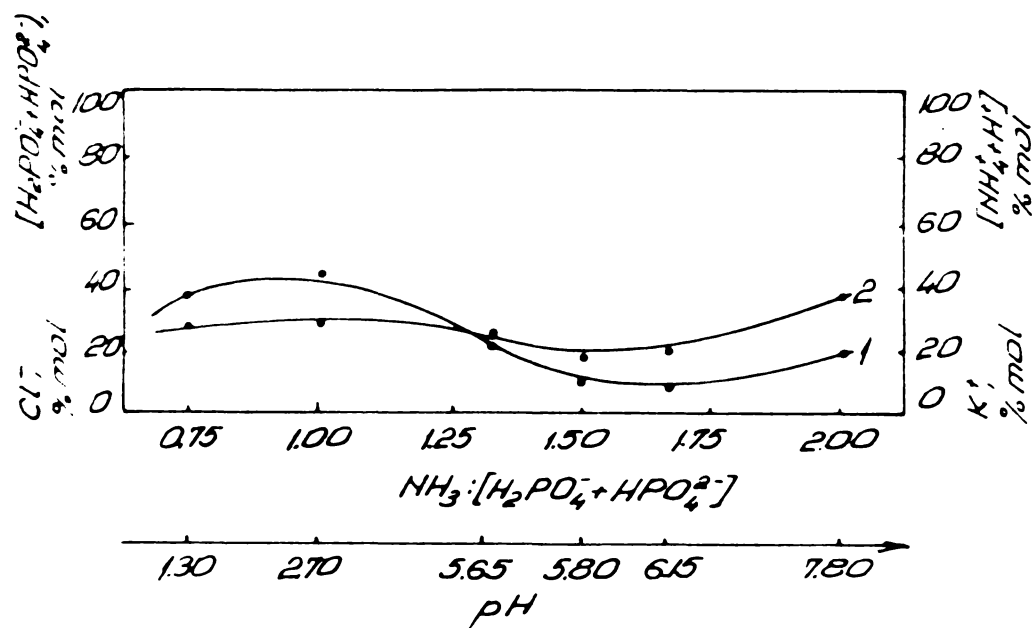


Figura 47. Dependenta compozitiei fazei solide de raportul $NH_3 : [H_2PO_4^- + HPO_4^{2-}]$ la raportul $KCl:P=2:1$.
 1- Cl^- , $[H_2PO_4^- + HPO_4^{2-}]$; 2- K^+ , $[NH_4^+ + H^+]$.

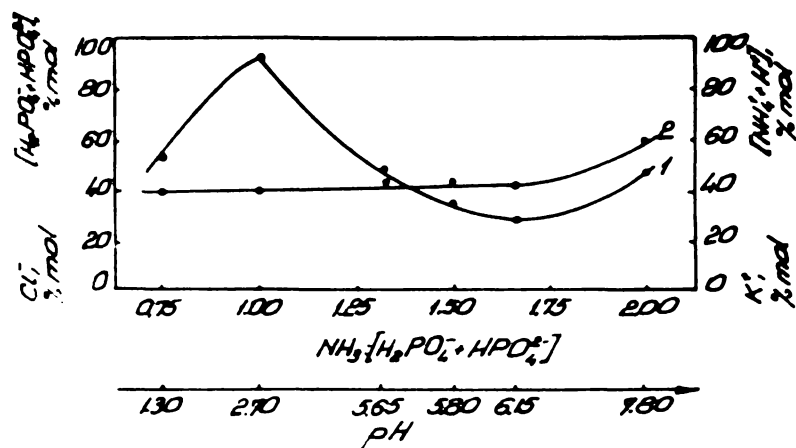


Figura 48. Dependenta compozitiei fazei solide de raportul $NH_3 : [H_2PO_4^- + HPO_4^{2-}]$ la raportul $KCl:P=1:1$.
 1- Cl^- , $[H_2PO_4^- + HPO_4^{2-}]$; 2- K^+ , $[NH_4^+ + H^+]$.

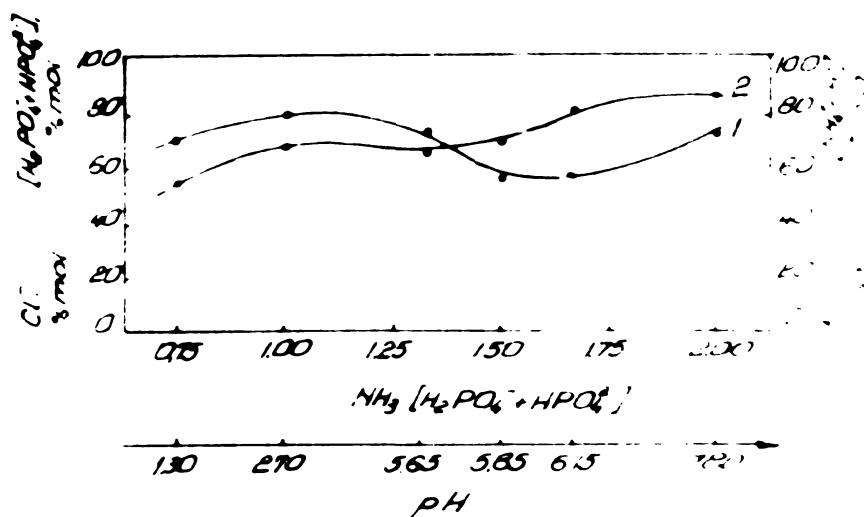


Figura 49. Dependenta compoziției fazei solide de raportul

$\text{NH}_3 : [\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}]$ la raportul $\text{KCl} : \text{P} = 1 : 2$.

1- Cl^- ; $[\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}]$; 2- K^+ , $[\text{NH}_4^+ + \text{H}^+]$.

d. Influența raportului N:P asupra randamentului de extragere a ionilor.

În tabela 15 și figurile 50-55 sunt prezentate rezultatele experimentale ale influenței raportului N:P, respectiv a pH-ului, asupra randamentului de extragere (trecere în soluție) a ionilor.

Se constată că la diferite raporturi KCl:P, randamentul de extragere a ionului K^+ practic nu depinde de pH, pe cînd randamentul de extragere a ionului de NH_4^+ variază mult.

Randamentul de extragere a Cl^- este practic constant la raporturi KCl:P=2:1 și 1:2 și variază la raportul KCl:P=1:1, atingînd valoarea maximă pentru un raport $\text{NH}_3 : [\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}] = 1$.

Randamentul de extragere a ionului H_2PO_4^- indiferent de raportul dintre KCl și P, variază mult cu pH-ul și atinge valoarea minimă la raportul $\text{NH}_3 : [\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}] = 1$.

Randamentul de extragere a ionului HPO_4^{2-} scade cu creșterea pH-ului la toate raporturile KCl:P.

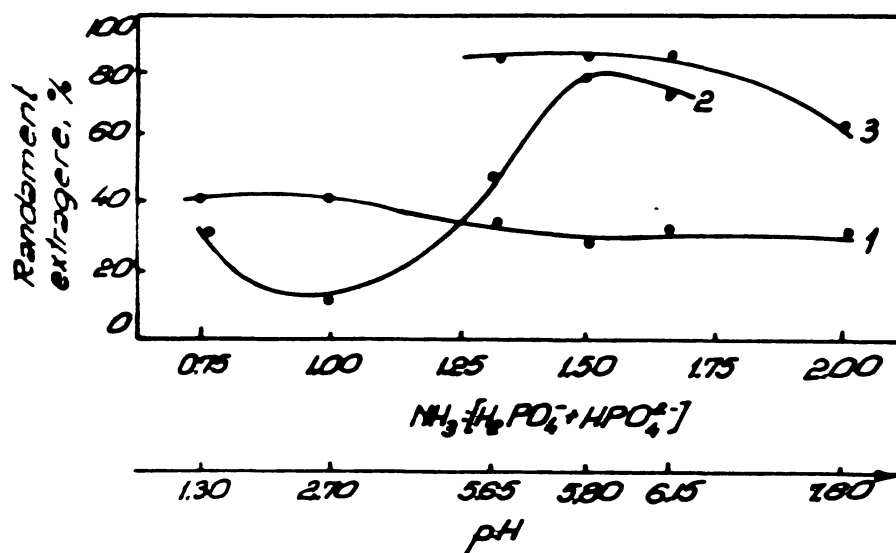


Figura 50. Dependenta randamentului de extragere a anionilor de raportul $NH_3 : [H_2PO_4^- + HPO_4^{2-}]$ la raportul $KCl : P = 2 : 1$.
 1- Cl^- ; 2- $H_2PO_4^-$; 3- HPO_4^{2-} .

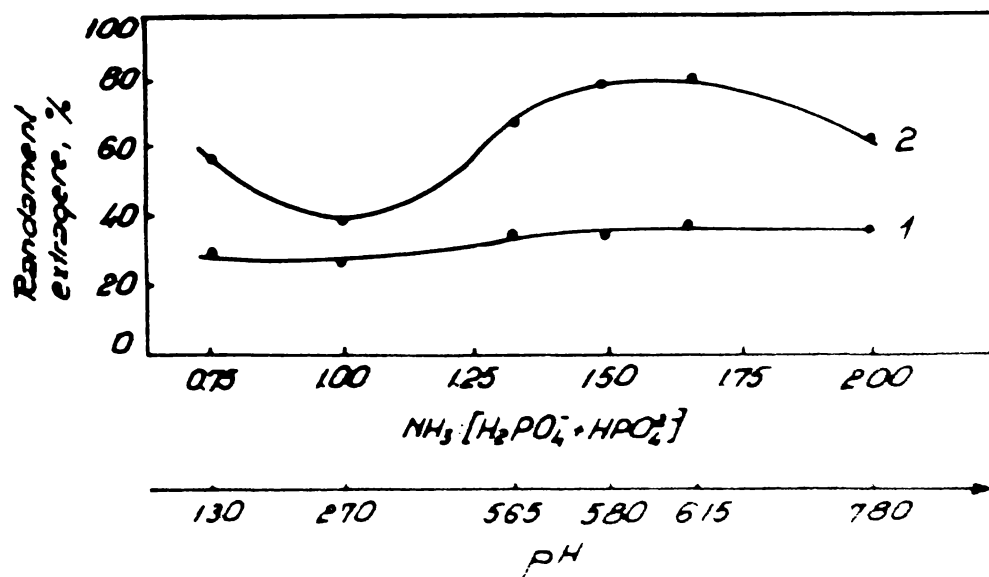


Figura 51. Dependenta randamentului de extragere a cationilor de raportul $NH_3 : [H_2PO_4^- + HPO_4^{2-}]$ la raportul $KCl : P = 2 : 1$.
 1- K^+ ; 2- NH_4^+ .

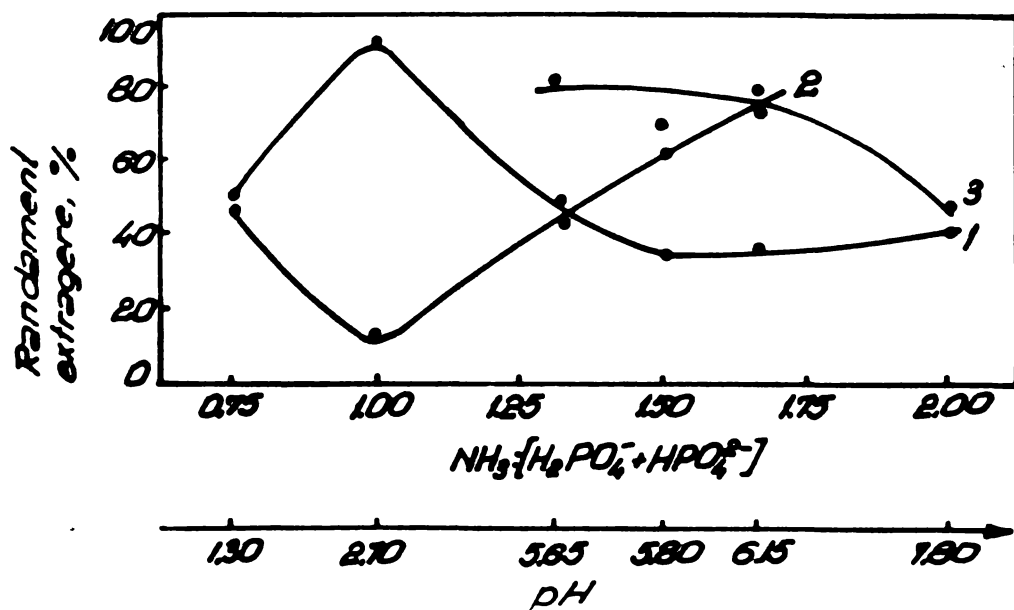


Figura 52. Dependenta randamentului de extragere a anionilor de raportul $\text{NH}_3: [\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}]$ la raportul $\text{KCl:P}=1:1$.
 1- Cl^- ; 2- H_2O_4^- ; 3- HPO_4^{2-} .

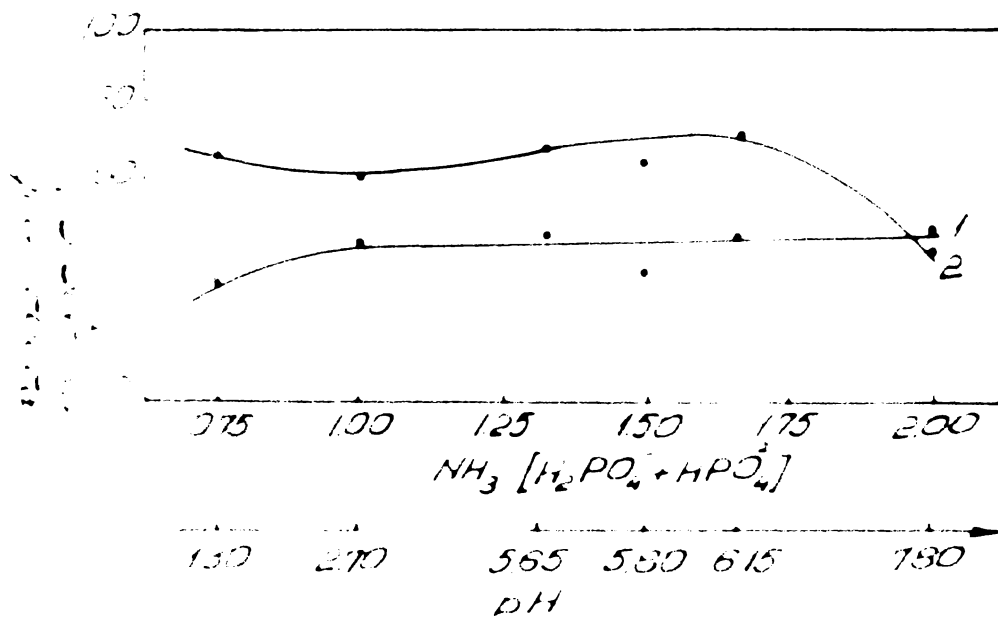


Figura 53. Dependenta randamentului de extragere a cationilor de raportul $\text{NH}_3: [\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}]$ la raportul $\text{KCl:P}=1:1$.
 1- K^+ ; 2- NH_4^+ .

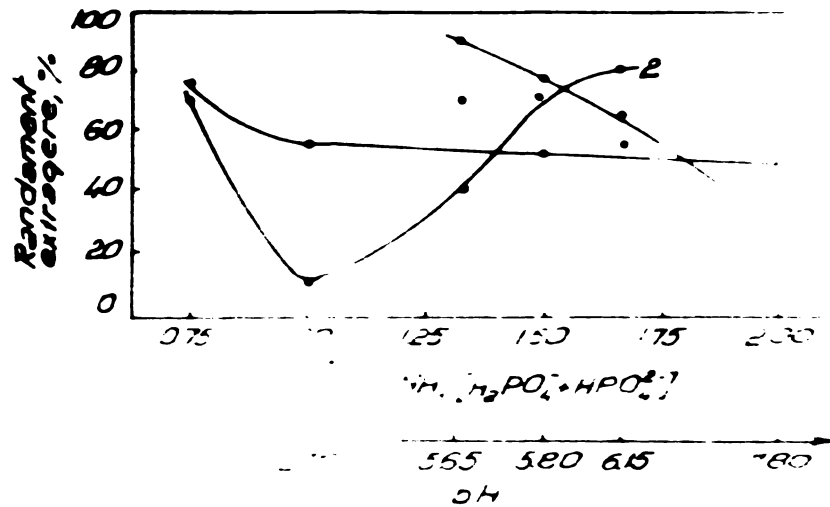


Figura 54. Dependenta randamentului de extragere a anionilor de raportul $NH_3 : [H_2PO_4^- + HPCl_4^{2-}]$ la raportul $KCl:P=1:2$.
1- Cl^- ; 2- $H_2PCl_4^-$; 3- $HPCl_4^{2-}$.

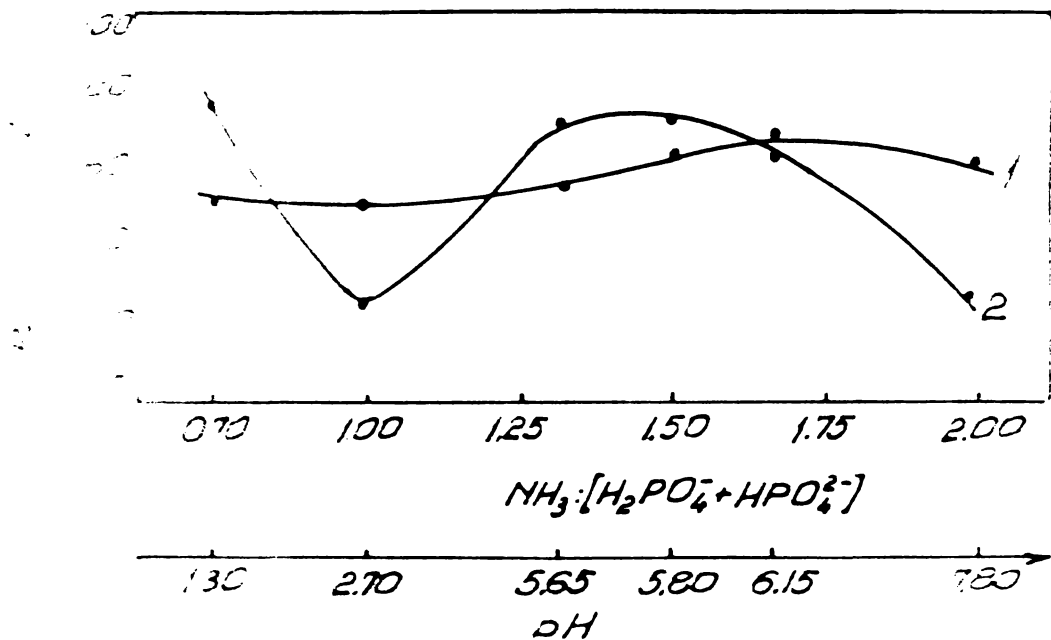


Figura 55. Dependenta randamentului de extragere a cationilor de raportul $NH_3 : [H_2PO_4^- + HPCl_4^{2-}]$ la raportul $KCl:P=1:2$.
1- K^+ ; 2- NH_4^+ .

Datele experimentale arată că, compoziția soluției saturate și a fazei solide aflată în echilibru cu aceasta, precum și randamentul de trecere a ionilor în soluție, sunt influențate de raportul componentelor inițiali ai sistemului (N:P:K).

Existența unor maxime și minime (discontinuități) pe curbele prezentate la raportul $\text{NH}_3 : [\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}] = 1:1$ se poate explica prin apariția acidului fosforic liber (la raport $\text{NH}_3 : [\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}] < 1$) și dispariția acestuia din sistem (la raport $\text{NH}_3 : [\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}] > 1$).

Cercetarea roentgenografică a fazei solide (probele 8 și 14 - tabelu 14), a pus în evidență, analog cu concluziile anterioare [155, 165, 170, 171], formarea cristalelor mixte de fosfați de amoniu și potasiu, respectiv cloruri mixte de amoniu și potasiu, corespunzător fazei solide în echilibru cu soluția saturată (figura 56).

Proba	θ°	15	13	14	13	12	11	10	9	8	7
KCl											
NH ₄ Cl											
KH ₂ PO ₄											
NH ₄ H ₂ PO ₄											
(NH ₄) ₂ HPO ₄											
(K, NH ₄) ₂ HPO ₄											
12											
14											

Figura 56. Diagramele de fază în sistemul $\text{PO}_4^{3-}, \text{Cl}^- || \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$.

Ingrășământul cu conținut minim de Cl^- (3,42 mol) se obține pentru raporturi echimoleculare N:P:K în amestecul inițial.

6. Condițiile optime în vederea obținerii unui îngrășămint complex N-P-K fără Cl^- .

Cercetările efectuate în sistemul de echilibru cuaternar reciproc $\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{Cl}^- \parallel \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ -solvent, asupra influenței raportului componenților inițiali (KCl și $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) și a concentrației acestora în soluție, a temperaturii de lucru și a solventului întrebuintat, cit și influența raportului N:P, respectiv a pH-ului, asupra solubilității în sistemul cvinar de echilibru $\text{PO}_4^{3-}, \text{Cl}^- \parallel \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$, privind compoziția soluțiilor saturate și a fazelor solide aflate în echilibru cu acestea, cit și randamentul de extragere a ionilor în soluția saturată, conduc la concluziile:

a. Raportul componenților inițiali ($\text{KCl}:\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) [170, 171], influențează în mare măsură compoziția fazelor lichide și solide și randamentul de extragere a ionilor în soluția saturată.

Variația raportului $\text{KCl}:\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ în apă între limitele 9:1-1:9 (mol) la diferite temperaturi, conduce la mari variații ale compoziției fazelor solide, situate între 4,61-49,84% (mol) H_2PO_4^- , 0,16-45,39% (mol) Cl^- , 3,29-49,55% (mol) K^+ și 0,45-46,71% (mol) NH_4^+ și randamente de extragere a ionilor în soluție cuprinse între 11,70-76,10% pentru H_2PO_4^- , 40,60-96,90% pentru Cl^- 33,40-79,20% pentru K^+ și 27,20-94,50% pentru NH_4^+ (tabelele 9-11). În cazul trecerii în soluție a componenților inițiali folosind drept solvent $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$, între limitele $\text{KCl}:\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 = 1:0,5-1:3$ (mol), rezultă variații mai mici ale compoziției fazelor solide și anume 36,90-45,10% (mol) H_2PO_4^- , 4,90-13,10% (mol) Cl^- , 13,00-28,80% (mol) K^+ și 21,20-37,00% (mol) NH_4^+ și ale randamentelor de trecere în soluție a ionilor, de 2,70-8,80% pentru H_2PO_4^- , 70,00-84,50% pentru Cl^- , 21,00-62,50% pentru K^+ și 25,00-51,50% pentru NH_4^+ (tabelul 13). În majoritatea cazurilor cercetate, scăderea raportului $\text{KCl}:\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ are ca urmare creșterea randamentului de extragere în soluție a ionului Cl^- și întotdeauna micșorarea conținutului ionului Cl^- în faza solidă. Cele mai bune rezultate, indiferent de ceilalți parametri (diluzia totală, temperatură, natura solventului), privind atât randamentul de extragere în soluție a ionilor componenți (69,90-97,60 % pentru Cl^-) cit și compoziția fazei solide-conținut minim în ionul Cl^- (1,15-5,93% mol), se obțin pentru un raport

$KCl:NH_4H_2PO_4=1:1-1:1,5(\text{mol})$.

b. Concentrația componenților inițiali ($KCl+NH_4H_2PO_4$, mol/l solvent) [170,171] în apă, influențează destul de mult randamentele de extragere a ionilor componenți în soluție (excepțind ionul Cl^-) și într-o măsură mai mică, în cadrul aceleiași temperaturi, compoziția fazelor solide, considerații valabile și în cazul utilizării ca solvent a amestecului CH_3OH+H_2O .

În aproape toate cazurile studiate, variația concentrației componenților inițiali în solvent, determină variații ale randamentului de extragere a Cl^- și conținutului ionului Cl^- în faza solidă sub formă de maxime și minime. Cu toate că în unele cazuri cercetate (temperatura de 20 și 50 °C - tabela 8), randamentul de trecere a Cl^- în soluție și conținutul ionului Cl^- în faza solidă prezintă maxime respectiv minime pentru concentrații de la 6-10 mol/l H_2O (tabelele 9 și 10), nu se justifică, din punct de vedere economic, întrebuițarea acestora din cauza concentrației prea mici. Este justificat a se utiliza diluții cuprinse între 12-13 mol/l H_2O , având în vedere și faptul că diferențele în ceea ce privește randamentul de extragere a Cl^- în soluție și conținutul de Cl^- în faza solidă sînt aproape neglijabile din punct de vedere practic (93,00-97,60% randament de extragere a Cl^- în loc de 98,00-99,40% și 1,32-3,40% mol Cl^- în faza solidă în loc de 0,63-1,08% mol Cl^- - tabela 9).

c. Studiul influenței temperaturii între 20-80 °C (tabelele 8 și 12), asupra solubilității în sistemul de echilibru $H_2PO_4^-, Cl^- || K^+, NH_4^+$ -solvent [170,171] a pus în evidență o variație mai puțin însemnată a randamentului de extragere a ionilor în soluție și neesențială a compoziției fazei solide, indiferent de natura solventului.

Astfel la un raport al componenților inițiali $KCl : NH_4H_2PO_4=1:1-1:1,5(\text{mol})$ și la o diluție de 13 mol/l H_2O , randamentul de extragere a Cl^- în soluție este de 93,00-96,90% la 20 °C, 89,90-95,70% la 50 °C și 96,50-97,60% la 80 °C, iar conținutul de Cl^- în faza solidă este de 1,15-3,40% (mol) la 20 °C, 1,88-5,93% (mol) la 50 °C și 2,01-3,00% (mol) la 80 °C (tabelele 9-11). Cercetarea influenței temperaturii între 20-60 °C în solvent metanol cu apă, arată că randamentele de extragere a Cl^- în soluție scad cu creșterea temperaturii, fapt valabil și în cazul conținutului ionului Cl^- în faza solidă (tabela 13). Aceste con-

siderații cît și cele de ordin economic, determină folosirea unei temperaturi de 20-25 °C.

d. Comparînd randamentele de extragere a ionilor în soluție și compoziția fazelor solide (în special pentru Cl^-) funcție de natura solventului utilizat - H_2O și $\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$ [171] (tabela 12), se constată rezultate inferioare în al doilea caz (tabela 13). Ținînd cont de acest aspect, cît și de cel economic și al securității muncii, devine evidentă utilizarea drept solvent a apei.

e. Cercetările întreprinse asupra influenței raportului N:P în sistemul cvarar $\text{PC}_4^{3-}, \text{Cl}^- || \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$ [177], au arătat că dintre toate rapoartele studiate (tabela 14), cele mai bune rezultate din punct de vedere a randamentelor de extragere a ionilor în soluție și a compoziției fazei solide, se obțin pentru un raport $\text{NH}_3 : [\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}] = 1$ la raportul $\text{KCl}:\text{P}=1:1$ (tabela 15, figura 52).

Compararea tuturor cercetărilor experimentale efectuate privind influența diferiților factori asupra obținerii unor faze solide cu conținut minim de Cl^- și la un randament cît mai ridicat, indică următoarele condiții optime de lucru cu rezultatele corespunzătoare (tabela 16).

Tabela 16

Parametrii optimi de lucru cu rezultatele corespunzătoare, în vederea obținerii unui îngrășămint complex concentrat N-P-K fără Cl^- .

$\text{KCl}:\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ mol	$.. \text{Cl} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ mol/l solv.	Solvent	Temperatură, °C	Țimp, ore
1:1-1:1,5	12-13	H_2O	20-25	5-6
Compoziția fazei lichide, mol/l	H_2PO_4^- 0,60-0,80	Cl^- 4,00-4,77	K^+ 1,80-2,18	NH_4^+ 3,00-3,19
Compoziția fazei solide, mol	H_2PO_4^- 46,60-48,85	Cl^- 1,15-3,40	K^+ 21,05-30,20	NH_4^+ 19,80-28,95
Randament de ex- tragere a ionilor în sol.sat., %	H_2PO_4^- 11,70-12,95	Cl^- 93,00-96,90	K^+ 42,60-43,60	NH_4^+ 48,40-62,10

După cum rezultă din tabela 16, produsul finit obținut în stare solidă, într-o singură extragere, corespunde unui îngrășămint complex concentrat de tip N-P-K cu conținut minim în Cl^- , a cărei compoziție variază între limitele $N:H_2O_5:K_2O = 4,5-6,6: 53,6-56,7:16,2-23,0$ și $0,7-2\%$ Cl^- și care conține între 79,5-81,1% substanță activă.

Tot din tabela 16 se observă că rezultă ca produs secundar o soluție de cloruri și fosfați de amoniu și potasiu, care se poate valorifica ca atare ca îngrășămint, după evaporare și granulare, pentru culturile care suportă ionul Cl^- , sau se poate folosi ca adaos, în loc de clorură de potasiu, în faza de concentrare a fabricării îngrășămintelor complexe N-P-K după procedeul Norsk-Hydro, când acesta este cuplat cu obținerea îngrășămintelor complexe N-P-K fără Cl^- . În primul caz se obține un valoros îngrășămint complex N-P-K de compoziție $N:H_2O_5:K_2O = 12,2: 11,5-16,5:24,6-27,7$ și $41,3-45,8\%$ Cl^- , ce conține 51,3-53,3 % substanță activă.

Randamentele de obținere a îngrășămintelor complexe N-P-K, calculate conform tabelelor 8 și 9, sînt de 61,9-66,2% pentru îngrășămintul cu conținut minim de Cl^- și 33,8-38,1 pentru îngrășămintul cu conținut ridicat în Cl^- , raportul de obținere dintre produsul finit și cel secundar fiind de 1,62-1,96.

CAPITOLUL VI.

PROCESUL TEHNOLOGIC DE OBTINERE A ÎNGRĂȘĂMINTULUI COMPLEX (K, NH_4) H_2PO_4 FĂRĂ Cl^- .

Studiile efectuate asupra solubilității în sistemul $H_2PO_4^-, Cl^- || K^+, NH_4^+ - H_2O$, cit și concluziile rezultate, permit elaborarea unui proces tehnologic de obținere a unui îngrășămint complex concentrat N-P-K de compoziție $N:P_2O_5:K_2O = 4,5-6,6 : 53,6-56,7:16,2-23,0$ și $0,7-2 \% Cl^-$, plecând de la materii prime $KCl, NH_4H_2PO_4 (H_3PO_4 + NH_3)$ și H_2O .

Procesul propus cuprinde următoarele faze (figura 57):

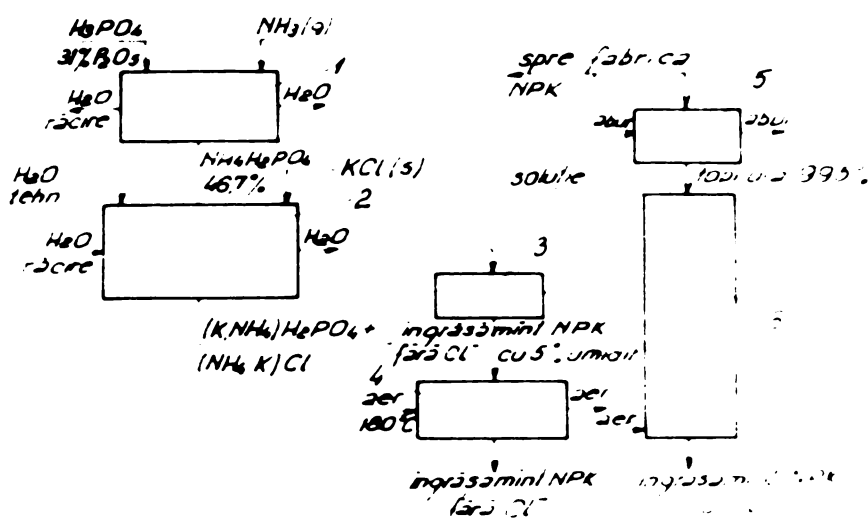


Figura 57. Schema procesului tehnologic de obținere a îngrășămintului complex (K, NH_4) H_2PO_4 fără Cl^- .
1-reactor pentru obținerea $NH_4H_2PO_4$; 2-reactor pentru obținerea produsului; 3-centrifugă; 4-uscător; 5-evaporator; 6-granulator.

- obținerea soluției de fosfat monoamoniacal;
- reacția dintre fosfat monoamoniacal și clorură de potasiu;
- separarea prin centrifugare a fazei solide (produsul finit) de faza lichidă (produsul secundar);

-uscarea produsului finit pentru obținerea îngrășămintului complex N-P-K fără Cl^- ;

-evaporarea și concentrarea soluției saturate separate;

-granularea și obținerea îngrășămintului N-P-K cu conținut ridicat de Cl^- .

Procesul tehnologic se caracterizează prin următoarele:

a. Fosfatul monoamoniacal se obține din amoniac gazos și acid fosforic de extracție de 31% P_2O_5 (42,8% H_3PO_4). Neutralizarea are loc într-un reactor prevăzut cu agitator și răcire cu apă, la 80-90 °C și pH=3-4, cînd rezultă o soluție de 40,7% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

b. Reacția de obținere a îngrășămintului complex fără Cl^- , se petrece într-un reactor prevăzut cu agitator și răcire cu apă, în prezență de soluție de fosfat monoamoniacal și clorură de potasiu solidă, la care se adaugă apă (dacă este necesar), pentru obținerea diluției de lucru (12-13 mol/l H_2O). Temperatura procesului este de 20-25 °C, iar timpul de reacție 5-6 ore.

c. Separarea celor două faze are loc într-o centrifugă, cînd rezultă un produs cu 5% umiditate și o soluție ce conține 58,2-77,6 g/l H_2PO_4^- , 70,2-85,0 g/l K^+ , 54,0-57,4 g/l NH_4^+ și 142,0-169,5 g/l Cl^- .

d. Îndepărtarea umidității din produs se face într-un uscător rotativ la 105 °C, cu aer cald de 180 °C, cînd rezultă un produs finit cristalizat îngrășămintul complex de compoziție 4,5-6,6:53,6-56,7:16,2-23,0 și 0,7-2% Cl^- . Îngrășămintul complex N-P-K obținut este ne higroscopic și nu se aglomerează.

e. Soluția obținută la centrifugare, se trimite fie la fabrica de îngrășăminte complexe N-P-K nitrofosfați (metoda Norsk-Hydro), fie se concentrează prin evaporare pînă la 99,5% și apoi se granulează, într-un turn granulator, cînd rezultă îngrășămintul complex 12,2:11,5-16,5:24,6-27,7 și 41,3-45,8% Cl^- .

Pentru ilustrarea aspectului cantitativ al obținerii unui îngrășămint complex N-P-K fără Cl^- , plecînd de la materii prime P_2O_5 de 31% P_2O_5 , NH_3 gazos și KCl solidă, se prezintă în tabela 17 bilanșul de materiale pentru obținerea a 1000 kg îngrășămint complex N-P-K fără Cl^- , pentru un raport al componențelor $\text{KCl}:\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4=1:1$ și pentru o diluție de 13 mol/l H_2O .

Tabela 17

Bilanț de materiale pentru obținerea a 1000 kg îngrășămint N-P-K fără Cl^- , pentru un raport $KCl:NH_4H_2PO_4=1:1$ și o diluție de 13 mol/l H_2O .

faza	Materiale intrate	kg	Materiale ieșite	kg
Obținerea $NH_4H_2PO_4$	H_3PO_4 31% H_2O	1951,9	$NH_4H_2PO_4$ 46,7	2096,8
	$NH_3(g)$	144,9		
	Total	2096,8	Total	2096,8
Obținerea produsului	$NH_4H_2PO_4$ 46,7	2096,8	Suspensie	2926,9
	KCl	635,1		
	H_2O	195,0		
	Total	2926,9	Total	2926,9
Centrifugare	Suspensie	2926,9	Ingrășăm.N-P-K fără Cl^- cu 5% umiditate	1050,0
			Soluție	1876,9
	Total	2926,9	Total	2926,9
Uscare	Ingrășăm.N-P-K fără Cl^- cu 5% umiditate	1050,0	Ingrășăm.N-P-K fără Cl^- cu 0,1% umiditate	1000,0
			H_2O	50,0
	Total	1050,0	Total	1050,0
Evaporare	Soluție	1876,9	Topitură	615,4
			H_2O	1261,5
	Total	1876,9	Total	1876,9
Granulare	Topitură	615,4	Ingrășăm.N-P-K cu Cl^-	615,4
	Total	615,4	Total	615,4

Luând ca rezultat din tabela 17, consumurile specifice de materii prime pentru obținerea a 1000 kg îngrășămint complex N-P-K fără Cl^- și a 615,4 kg îngrășămint complex N-P-K cu Cl^- , sînt de 1951,9 kg H_3PO_4 31% H_2O , 144,9 kg $NH_3(g)$, 635,1 kg KCl(s) și 195,0 kg H_2O . Atît bilanțul de materiale cit și consumurile specifice se referă la produși puri.

C A P I T O L U L VII.

CONCLUZII GENERALE

Importanța tot mai mare ce se acordă îngrășămintelor chimice atât pe plan mondial cât și la noi în țară, strins legat de mărirea recoltelor agricole, a determinat o creștere vertiginoasă a producției acestora, producție care în momentul de față se cifrează la milioane tone anual. Dacă în trecut industria de îngrășăminte nu punea probleme deosebite, fiind axată în principal pe satisfacerea imediată a nevoilor solului în elementele nutritive de bază - azot, fosfor și potasiu, în prezent în fabricarea îngrășămintelor chimice, un rol din ce în ce mai important îl joacă aspectul calitativ și economic. În cadrul cercetărilor făcute în această direcție, se remarcă acelea care urmăresc fabricarea îngrășămintelor complexe concentrate N-P-K, în sortimente cât mai variate, cu largi posibilități de aplicare la diferite culturi de plante, cu calități agrochimice cât mai bune, simplu de fabricat și cu eficiență economică cât mai ridicată.

În acest sens, lucrarea și-a propus obținerea unui îngrășămint complex concentrat de tip N-P-K lipsit de ionul Cl^- , susceptibil de a fi folosit la unele culturi speciale, utilizând materii prime obișnuite și un proces tehnologic cât mai simplu.

Cercetările efectuate în acest scop, plecând de la materii prime KCl și $\text{Ni}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ni}_3$) au condus la următoarele concluzii generale:

1. În soluție (H_2O și $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$) între KCl și $\text{Ni}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ are loc o reacție de dublu schimb în care, peste o anumită concentrație a componentelor inițiali, funcție de temperatură și natura solventului, apar la echilibru două faze distincte - lichidă și solidă. Atingerea echilibrului se realizează sub continuă agitare, timp de 5-6 ore.

2. Compoziția fazei lichide corespunde sistemului cvinar $\text{H}_2\text{C}_4^{3-}, \text{Cl}^- \parallel \text{K}^+, \text{Ni}_4^+, \text{H}^+$ -solvent, în cazul unui raport N:P=1:1 și a $[\text{H}^+] \neq 0$, sau sistemului cuaternar reciproc de echilibru $\text{H}_2\text{C}_4^{3-}, \text{Cl}^- \parallel \text{K}^+, \text{Ni}_4^+$ -solvent, dacă N:P=1:1 și $[\text{H}^+] = 0$.

3. Analiza roentgenografică a fazelor solide în echilibru cu fazele lichide, pune în evidență existența unui amestec

de cristale mixte de fosfați de amoniu și potasiu- $(K, NH_4)H_2PO_4$ și cloruri mixte de amoniu și potasiu- $(K, NH_4)Cl$.

4. Compoziția fazelor lichide și a fazelor solide în echilibru cu acestea, cit și randamentele de extragere a ionilor în soluție, depinde de raportul componenților inițiali și de concentrația acestora în solvent, de temperatură, de natura solventului și de raportul N:P al componenților inițiali.

5. Studiul variației parametrilor între limitele : $KCl:NH_4H_2PO_4=9:1-1:9$ (mol) în apă și $2:1-1:3$ (mol) în CH_3OH+H_2O , $KCl:NH_4H_2PO_4=6-10$ (mol) în apă și $1-6$ (mol) în CH_3OH+H_2O , temperatură=20-80 °C pentru apă și 20-60 °C pentru CH_3OH+H_2O , amestec metanol și apă (CH_3OH+H_2O)=0-100 (vol) și N:P=0,75-2,00 (mol) în apă, arată posibilitatea obținerii unei faze solide practic lipsită de ionul Cl^- .

6. Condițiile optime la care rezultă fază solidă practic fără ionul Cl^- (1,15-3,40% mol), cu un randament de extragere a ionului Cl^- în soluție de 93,00-96,90% sint, N:P=1:1 (mol), $KCl:NH_4H_2PO_4=1:1-1:1,5$ (mol), $KCl:NH_4H_2PO_4=12-13$ (mol/l H_2O) și temperatura=20-25 °C.

7. Produsul solid obținut la parametrii optimi de lucru, ce conține 46,60-48,85% (mol) $H_2PO_4^-$, 1,15-3,40% (mol) Cl^- , 21,05-30,20% (mol) K^+ și 19,80-28,95% (mol) NH_4^+ , corespunde unui îngrășămint complex concentrat N-P-K de compoziție $N:H_2O_5:H_2O=4,5-6,6:53,6-56,7:16,2-23,0$ și 0,7-2,0% Cl^- cu 79,5-81,1% substanță activă.

8. Odată cu îngrășămintul complex N-P-K fără Cl^- , rezultă o fază lichidă ce conține 0,60-0,80% (mol) $H_2PO_4^-$, 4,00-4,77% (mol) Cl^- , 1,60-2,18% (mol) K^+ și 3,00-3,19% (mol) NH_4^+ , care se poate întrebuiți ca stare la fabricarea îngrășămintelor complexe N-P-K nitrofosfați, înlocind adăosul de clorură de potasiu solidă, sau se poate transforma într-un îngrășămint complex N-P-K de compoziție $N:H_2O_5:H_2O=12,2:11,5-16,5:24,6-27,7$ și 41,3-45,8% Cl^- cu conținut de 51,3-53,3% substanță activă.

9. Cercetările întreprinse permit elaborarea unui proces tehnologic simplu, de obținere a unui îngrășămint complex concentrat N-P-K fără Cl^- și în același timp de valorificare a deșeurilor sub forma unui îngrășămint complex N-P-K cu conținut de Cl^- , sau a cuplării instalației cu o instalație de fabricare a nitrofosfaților, astfel ca materiile prime utilizate- H_3PO_4, NH_3

și KCl să se transforme în proporție de 100% în îngrășăminte complexe de tip N-P-K fără Cl^- , respectiv cu Cl^- .

1c. Produsul final obținut - $(\text{K}, \text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, conține toate trei elemente nutritive de bază și un procentaj mare de substanță activă, este lipsit de balast și ionul Cl^- , este ne-higroscopic și neaglomerabil, are o reacție fiziologică slab acidă asupra solului și prezintă simplitate în fabricare și un preț de cost relativ scăzut, ceea ce justifică folosirea lui ca îngrășămint chimic cu calitate superioară.

BIBLIOGRAFIE

1. Florescu M., *Chimia și Valențele ei cu Agricultura*, Ed. Ceres, București, 1972.
2. Florescu M., *Revista de Chimie*, 1976, 27, nr. 1, p. 1.
3. *Caracteristicile Ingrășămintelor Chimice Fabricate în România*, Caiet special, vol. I, 1968.
4. I. P. A. N., *Engineering Enterprise for Inorganic and Fertilizer Industry*, București, 1972.
5. Prokofev V. N., *Khimia Sel'skogo Khoziaistva*, 1967, 5, p. 2.
6. Margolis F. G., Dubovitski A. M., Glazova T. V., *Khim. Prom.*, 1956, 32, nr. 1, p. 26.
7. Mosaj M., Kwiecien J., *Chem. Przem.*, 1955, 34, nr. 8, p. 449.
8. *Pat. bulgar*, 10223, 10.10.1963.
9. Strelzoff S., *Chem. Ing.*, 1968, 75, nr. 15, p. 121.
10. Peterburschi A. V., *Zemledelie*, 1963, nr. 10, p. 34.
11. *Phosphorus and Potassium*, 1966, nr. 21, p. 18, 22.
12. Zabelesinski I., Iscenko S., *Khim. Prom. za Kubejom*, 1963, nr. 11, p. 29.
13. *Nitrogen*, 1961, nr. 14, p. 11.
14. Slak A. V., *Farm. Chem.*, 1967, 130, nr. 4, p. 28.
15. Slak A. V., *Farm. Chem.*, 1967, 130, nr. 7, p. 30.
16. Krolík F., *Chemik*, 1963, 16, nr. 7-8, p. 199.
17. Klevke V. A., Poliakov N. M., Alexeeva L. Z., *Tehnologhia Azotnih Udobrenii*, Goskhimizdat, Moscva, 1963.
18. Margolis F. G., Glazova T. V., Sverdlova A. I., J. h. v. C., D. I. Mendelceva, 1962, 7, nr. 3, p. 507.
19. *Phosphorus and Potassium*, 1967, nr. 30, p. 21.
20. Dauthieu H., *Allg. Prakt. Chem.*, 1967, 16, nr. 4, p. 104.
21. Kassen L. S., *Agric. Chem.*, 1963, 18, nr. 4, p. 30.
22. *Farm. Chem.*, 1968, 131, nr. 1, p. 79.
23. Iovi A., *Tehnologia Ingrășămintelor Minerale*, Lit. I. P. I., 1970.
24. Aincses G., Bala B., *Ag. Ken. Lap.*, 1960, 15, nr. 7, p. 288.
25. Moldovan I., Popovici N., *Tehnologia Ingrășămintelor Minerale*, vol. I, Ed. Tehnică, București, 1962.
26. Sosin M. S., *Tehnologhia Mineralnih Soli*, Goskhimizdat, Leningrad, 1961.
27. Volkovici S. I., Margolis F. G., Poliakov N. M., *Khim. Prom.*, 1961, 37, nr. 1, p. 34.

28. Revista de Chimie, 1960, 11, nr. 12, p. 728.
29. Koloc M., Jecova N., Nyvit J., Micek F., Chem. Prům., 1966, 16, nr. 9, p. 525.
30. Phosphorus and Potassium, 1963, nr. 6, p. 12.
31. Posin M., Copilev B.A., Van Li Jen, Caganovici M.I., J. Fric. Him., 1961, 34, nr. 5, p. 994.
32. Elwood P., Chem. Ing., 1969, 78, nr. 1, p. 116.
33. Inf. Chim., 1971, nr. 103, p. 133.
34. Kostisek J., Hellmer L., Bethke H., Chem. Age India, 1971, 22, nr. 12, p. 985.
35. Chem. Process. Ing., 1972, 53, nr. 7, p. 42.
36. Phosphorus and Potassium, 1969, nr. 39, p. 18.
37. Phosphorus and Potassium, 1968, nr. 33, p. 26.
38. Ind. Chim., 1969, 56, nr. 628, p. 414.
39. Lucros J.P., Inf. Chim. Special Ingrais, 1969, p. 131.
40. Dukiewicz J., Przem. Chem., 1967, 46, nr. 1, p. 38.
41. Phosphorus and Potassium, 1966, nr. 20, p. 20.
42. Hignett T., Agric. Chem., 1961, 16, nr. 2, p. 38.
43. Chari K., Venk. tsham Y., Chem. Age India, 1968, 19, nr. 4, p. 269.
44. Pat. R.F.G., 1193924, 27.01.1966.
45. Payne A.I., Chem. Process. Ing., 1966, 47, nr. 1, p. 5.
46. Dubovitski A.M., Margolis F.G., J. Fric. Him., 1950, 29, nr. 3, p. 32.
47. Brosheer J.C., Lanfesty F.A., J. Agr. Food Chem., 1958, 6, nr. 11, p. 827.
48. Brevet frances, 122451, 25.03.1960.
49. Brevet R.F.G., 1047804, 02.07.1959.
50. Margolis F.G., Glasova T.V., Semenova O.L., Him. Prům., 1961, 37, nr. 2, p. 11.
51. Leverag V.I., Him. Prům., 1975, 51, nr. 8, p. 52.
52. Artemenco M.V., Ccrugolova A.A., Sidorov N.A., Cehovschih A.I., Izv. V.U.Z. Him. i Him. Tehn., 1973, 16, nr. 3, p. 419.
53. Cuvscinicov I.M., Troitkula M.A., Frolchina V.A., Colidin C.C., Averbah C.C., Him. Prům., 1973, 49, nr. 7, p. 38.
54. Moldovan I., Pat. romAn, 52446, 1971.
55. Taylor A.S., Pat. german, 192136, 1969.
56. Chang C., Fande C., J. Fert. International, 1970, nr. 15, p. 7.
57. Phosphorus and Potassium, 1967, nr. 29, p. 4.
58. Unaniani T., Agrochimia, 1973, nr. 4, p. 149.
59. Graire A., Koikingur M., Chim. Ind., 1962, 87, nr. 1, p. 109.

60. Nitrogen, 1966, nr. 41, p. 25.
61. Poliakov N.N., Chem. Prum., 1962, 12, nr. 12, p. 641.
62. Crşev I., Ivanov D., Bogdanova R., Godisnic Min. Tehn. Inst., 1964, 10, nr. 1, p. 101.
63. Ionescu L., Tomescu E., Muşă A., Revista de Chimie, 1962, 13, nr. 9, p. 517.
64. Mitchell D.A., Pat. german, 1934953, 1970.
65. Quinton G., Pat. britanic, 1153176, 29.05.1969.
66. Boos W., Pat. german, 1920502, 1970.
67. Clat V., Pat. german, 1910005, 1969.
68. Pozin M.L., Coplev B.A., Asbel I.I., Nichitina L.L., Dimitrevschi B.A., J. Pric. Min., 1964, 37, nr. 10, p. 2089.
69. Pozin M.L., Coplev B.A., Nove Metodi Polucenia Mineraknih Udobrenii, Goshimisdat, Leningrad, 1962.
70. Phosphorus and Potassium, 1966, nr. 26, p. 20.
71. Alwood F., Chem. Ing., 1968, 75, nr. 5, p. 124.
72. Pat. belgian, 657292, 16.04.1965.
73. Phosphorus and Potassium, 1968, nr. 37, p. 25.
74. Phosphorus and Potassium, 1969, nr. 40, p. 29.
75. Jacota V., Chem. Prum., 1963, 13, nr. 5, p. 230.
76. Pat. britanic, 1273008, 1972.
77. Brown C.G., Wilson M.C., Brevet american, 3048416, 1962.
78. Labiev N.M., Dubovska V.K., J. Pric. Min., 1963, 34, nr. 9, p. 1882.
79. Mignett T.P., Agric. Chem., 1957, 12, nr. 1.
80. Chem. Age India, 1968, 19, nr. 4, p. 315.
81. Mukherjee S., Pat. indian, 118720, 1970.
82. Munkata A., Pat. japonex, 7037810, 1970.
83. Chem. Ind., 1968, 49, nr. 17, p. 1720.
84. Inf. Chim., 1971, nr. 103, p. 115.
85. Pat. englez, 1395836, 06.03.1965.
86. Farm. Chem., 1966, 129, nr. 12, p. 51.
87. Agric. Chem., 1967, 22, nr. 1, p. 22.
88. Phosphorus and Potassium, 1966, nr. 23, p. 22.
89. Ind. Petrole Chim., 1966, 34, nr. 373, p. 101.
90. Pat. japonex, 9415, 03.06.1964.
91. Pat. U.S.A., 3207595, 21.09.1965.
92. Crehov I.L., Merinov V.S., Min. Prum., 1966, 42, nr. 1, p. 68.
93. Pat. U.S.A., 3165395, 12.01.1965.
94. Carbaev A.N., Min. i Min. Tehnologhia, 1972, 15, nr. 4, p. 571.
95. Phosphorus and Potassium, 1975, nr. 70, p. 48.

96. Frazier A.W., J. Agr. Food Chem., 1965, 13, nr. 4, p. 316.
97. Europ. Chem. News, 1966, 10, nr. 241, p. 50.
98. Moldovan I., Man I., Seciu A., Revista de Chimie, 1965, 16, nr. 2, p. 81.
99. Kelso I., Com. Fertil., 1968, 116, nr. 3, p. 10.
100. Farm. Chem., 1968, 131, nr. 11, p. 52.
101. Phosphorus and Potassium, 1970, nr. 49, p. 18.
102. Nitrogen, 1974, nr. 88, p. 48.
103. The World of NPKS, 1969, nr. 34, p. 11.
104. Julius D.F., Farm. Chem., 1969, 132, nr. 8, p. 3p.
105. Milton I., Roland D.J., Farm. Chem., 1969, 132, nr. 9, p. 41.
106. Stahlber H.E., Pat. S.U.A., 3723602, 27.03.1973.
107. Hodge C., Boylan D., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 1971, 10, nr. 4, p. 437.
108. Slak A.V., J. Agr. Food Chem., 1955, 3, nr. 7, p. 568.
109. Bilman I.I., Klevke V.A., Hamburg D.I., Him. Prom., 1957, 33, nr. 3, p. 7.
110. Kraft I., Chem. Prüm., 1958, 8, nr. 5, p. 225.
111. Klevke V.A., Bilman I.I., J. Agric. Him., 1959, 32, nr. 8, p. 1649.
112. Nitrogen, 1966, nr. 43, p. 13.
113. Nitrogen, 1966, nr. 44, p. 15.
114. Mathisson C.C., Farm. Chem., 1966, 129, nr. 9, p. 46.
115. Mathisson C.C., Farm. Chem., 1966, 129, nr. 11, p. 26.
116. Mathisson C.C., Farm. Chem., 1966, 129, nr. 19, p. 63.
117. Unianic I., Colciughina V.V., Agrochimia, 1971, nr. 2, p. 145.
118. Inf. Chim. Special engrais, 1969, p. 99.
119. Ionescu I., Preda V., Knall I., Revista de Chimie, 1964, 15, nr. 5, p. 245.
120. Moldovan I., Chivu G., Tehnologia Ingrășmintelor Minerale, vol. II, Ed. Tehnică, București, 1964.
121. Slak A.V., Potts J.M., Shaffer H.H., J. Agr. Food Chem., 1965, 14, nr. 2, p. 105.
122. Silverberg J., Hoffmeister G., Com. Fertil., 1958, 97, nr. 2.
123. Slak A.V., Farm. Chem., 1962, 125, nr. 11, p. 16.
124. J. Agr. Food Chem., 1958, 13, p. 1.
125. Languth I., Payne I.H., Avram I.G., J. Agr. Food Chem., 1955, 3, nr. 8, p. 656.
126. Korenkov G.H., Vestnik Tehn. i c. Informații, 1963, nr. 7-8, p. 15.
127. Young H.D., Agric. Chem., 1971, 26, nr. 3, p. 22.
128. Cocetcov V.H., J. Agric. Him., 1974, 47, nr. 7, p. 1445.

129. Cocetcov V.N., Nosov V.N., Zirina T.A., Dubinin V.G., Him. Prom., 1975, 51, nr. 2, p. 27.
130. The World of NPKS, 1969, nr. 35, p. 13.
131. Sauchelli V., Fertilizer Nitrogen, Its Chemistry and Tehnology New York, 1964.
132. Machaj J., Gwosds E., Chem. Prüm., 1974, 24, nr. 2, p. 70.
133. Pat. S. U. A., 3784367, o8. ol. 1974.
134. Slak A.V., Walters H.K., Agric. Chem., 1962, 17, nr. 11, p. 36.
135. Polon J.A., Fyffe H.B., Farm. Chem., 1967, 130, nr. 12, p. 48.
136. Polon J.A., Fyffe H.B., Farm. Chem., 1968, 131, nr. 2, p. 48.
137. Chem. Eng. News., 1974, 52, nr. 41, p. 21.
138. Silverberg J., Com. Fertil., 1966, nr. 8, p. 22.
139. Farm. Chem., 1968, 131, nr. 1, p. 68.
140. Frank J.A., Scott W.C., Farm. Chem., 1969, 132, nr. 11, p. 46.
141. Slak A.V., Achorn F., Farm. Chem., 1966, 129, nr. 12, p. 26, 86.
142. Agric. Chem., 1966, 21, nr. 12, p. 14, 20.
143. Wilbouks J.A., Agric. Chem., 1967, 22, nr. 9, p. 37.
144. Lupan S., Potop P., Revista de Chimie, 1958, 9, nr. 7-8, p. 402.
145. Toma I., Iovi A., Cugatu S., Bul. St. gi Tehn. al I. P. Timișoara, Seria Chimie, 1962, 7(21), p. 61.
146. Potop P., Revista de Chimie, 1963, 14, nr. 10, p. 565.
147. Moldovan I., Revista de Chimie, 1965, 16, nr. 4, p. 233.
148. Moldovan I., Revista de Chimie, 1966, 17, nr. 5, p. 263.
149. Iovi A., Haiduc C., Burtich G., Bul. St. gi Tehn., al I. P. Timișoara, Seria Chimie, 1970, 15(29), p. 111.
150. Iovi A., Burtich G., Haiduc C., Bul. St. gi Tehn. al I. P. Timișoara, Seria Chimie, 1970, 15(29), p. 199.
151. Iovi A., Urdea V., Haiduc C., Parlea G., Revista de Chimie, 1977, 28, nr. 2, p. 127.
152. Iovi A., Urdea V., Parlea G., Haiduc C., Bul. St. gi Tehn. al I. P. Timișoara, Seria Chimie, 1977, 22(36), nr. 1.
153. Iovi A., Urdea V., Parlea G., Haiduc C., Revista de Chimie, 1977, 28 (sub tipar).
154. Florescu M., Revista de Chimie, 1977, 28, nr. 1, p. 7.
155. Iovi A., Haiduc C., Rev. Roumaine Chim., 1971, 16, nr. 11, p. 1743.
156. Jänecke L.Z., Z. Phys. Chem., 1927, 127, p. 71.
157. Askenasy E., Nessler I., J. Anorg. Chem., 1930, 189, p. 305.
158. Kurnakov N.S., Ivorfkin A.I., Netkovicci V.I., Izvest. Sekt. Fiz.-Him. Analiza, 1948, 16, p. 108.

159. Bergman A.G., Radigeev V.P., Nikonova I.N., Svegnikova V.N.,
Jternina L.B., Iajuk M.A., *Izvest. Sekt. Fiz.-him. Analiza*, 1947,
15, p.157.
160. Zvorzkin A.I., Ferelman F.M., *J. Neorg. him.*, 1956, 1, p.1523.
161. Joklakov A.I., Vasilenko M.A., Pavlichis A.M., Portnova K.L.,
J. Neorg. him., 1969, 14, p.2867.
162. Liteanu C., *Chimie Analitică Cantitativă, Ed. Didactică și
Pedagogică, București*, 1964.
163. Mirkin L.I., *Spravocnik po Rentgenostrukturnomu Analizu
Polikristallov*, Gos. Izd. fiz.-mat. literatury, Moscva, 1961.
164. Karnauhov A.S., Lepegeov I.N., Fursova A.F., *J. Neorg. him.*,
1969, 14, nr.7, p.1939.
165. Maiduc C., Iovi A., *Bul. St. și Tehn. al I. P. Timișoara, Seria
Chimie*, 1971, 16(30), p.179.
166. Naray-Szabo I., *Kristaly-emia, Akademiai Kiado, Budapest*, 1965.
167. Naray-Szabo I., Peter L., *Chimia*, 1964, 18, p.275.
168. Peter L., Kalman A., *Acta Chim. Hung.*, 1964, 41, nr.4, p.411.
169. Grosicsik I., Naray-Szabo I., Peter T., *Épitőanyag*, 1966, 18,
nr.11, p.405.
170. Maiduc C., Iovi A., *Bul. St. și Tehn. al I. P. Timișoara, Seria
Chimie*, 1974, 19(33), p.115.
171. Maiduc C., Iovi A., *Bul. St. și Tehn. al I. P. Timișoara, Seria
Chimie*, 1974, 19(33), p.169.
172. Serghieva V.P., *J. Obščii him.*, 1962, 32, nr.3, p.676.
- 173.mons H.H., *Miss. Z. tech. Hochsch. Chem. Leuna Merseburg*, 1966, 8,
nr.2-3, p.195.
174. Novikov V.K., *him. rom.*, 1969, 45, nr.6, p.467.
175. Filipescu M., *revista de Chimie*, 1972, 23, nr.1, p.25.
176. Lope I., *Chem. techn.*, 1966, 18, nr.5, p.1262.
177. Maiduc C., Iovi A., *Bul. St. și Tehn. al I. P. Timișoara, Seria
Chimie*, 1976, 21(35), p.105.

CUPRINS

	pag.
Introducere	1
PARTEA I. Metode de obținere a îngrășămintelor complexe N-P-K	5
CAPITOLUL I. Îngrășăminte complexe N-P-K -nitrofosfați ..	5
1. Separarea excesului de calciu prin răcire ..	7
2. Legarea excesului de calciu sub formă de carbonat de calciu	11
3. Legarea excesului de calciu sub formă de sulfat de calciu	12
4. Legarea excesului de calciu cu acid fosforic	14
CAPITOLUL II. Îngrășăminte complexe N-P-K pe bază de fosfați de amoniu	16
1. Fosfat-azotatul de amoniu	16
2. Fosfat-sulfatul de amoniu	17
3. Fosfat-azotat-sulfatul de amoniu	18
4. Fosfați de amoniu-uree	18
5. Polifosfați de amoniu	19
CAPITOLUL III. Îngrășăminte lichide complexe N-P-K	20
1. Îngrășăminte lichide complexe din acid fosforic sau fosfați de amoniu	20
2. Îngrășăminte lichide complexe din acid superfosforic	22
3. Îngrășăminte lichide complexe în suspensie .	22
CAPITOLUL IV. Tendințe de dezvoltare și direcții de cercetare în fabricarea îngrășămintelor complexe N-P-K	24
PARTEA II. Studii experimentale	26
CAPITOLUL V. Echilibre de solubilitate în sistemul cvinar $PO_4^{3-}, Cl^- K^+, NH_4^+, H^+$ -solvent	26
1. Influența temperaturii asupra echilibrelor de solubilitate în sistemul cuaternar reci- proc $H_2PO_4^-, Cl^- K^+, NH_4^+$ -H ₂ O	27
2. Compoziția fazelor solide în sistemul cua- ternar reciproc $H_2PO_4^-, Cl^- K^+, NH_4^+$ -H ₂ O	31

3. Izoterme de solubilitate in sistemul $H_2PO_4^-, Cl^- K^+, NH_4^+ - H_2O$	38
4. Influența metanolului asupra solubilității in sistemul $H_2PO_4^-, Cl^- K^+, NH_4^+ - (Cl_3OH + H_2O)$.	54
5. Influența raportului N:P asupra solubilității in sistemul cvinar $PO_4^{3-}, Cl^- K^+, NH_4^+, H^+ - H_2O$	66
6. Condițiile optime in vederea obținerii unui ingrășămint complex N-P-K fără Cl^-	77
CAPITOLUL VI. Proces tehnologic de obținere a ingrășămin- tului complex $(K, NH_4)H_2PO_4$ fără Cl^-	81
CAPITOLUL VII. Concluzii generale	84
Bibliografie	87
Cuprins	93

