

**CONTRIBUȚII LA STUDIUL
PROCESELOR DE VALORIFICARE A
ZINCULUI ȘI CUPRULUI DIN
CATALIZATORII UZAȚI
PROVENIȚI DE LA CONVERSIA CO
ȘI OBȚINERII
ÎNGRĂȘĂMINTELOR DE TIPUL NP
CU MICROELEMENTE**

Teză destinată obținerii titlului științific de doctor
la
Universitatea „Politehnica” din Timișoara
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ
de către

Ing. Mihaela Ramona Ghiga

Conducător științific:
Referenți științifici:

Prof. Dr. Ing. Aurel IOVI
C.S. I Dr. Ing. Cecilia Savii
Prof. Dr. Ing. Rodica Pode
Prof. Dr. Ing. Nicolae Doca

Ziua susținerii: 14.11.2008

Seriile Tezei de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|------------------------|---|
| 1. Automatică | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie | 8. Inginerie Industrială |
| 3. Energetică | 9. Inginerie Mecanică |
| 4. Ingineria Chimică | 10. Știința Calculatoarelor |
| 5. Inginerie Civilă | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 6. Inginerie Electrică | |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2008

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Prezenta lucrare este rezultatul activității prestate în perioada stagiului ca doctorand cu frecvență la Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului Timișoara.

Tema luată în studiu este de mare actualitate teoretică și practică. Ea vizează probleme legate de recuperarea ionilor metalici din deșeurile provenite din procesul de conversie al CO și valorificarea lor sub formă de îngrășăminte de tipul fosfaților de metal-amoniu.

Lucrarea are caracter aplicativ, ingineresc și poate fi considerată un model de abordare a unui proces chimic, de la scară de laborator la conceperea procesului tehnologic.

Pentru realizarea actualei lucrări doresc să aduc mulțumiri deosebite conducătorului științific Prof. Dr. Ing. Aurel Iovi, pentru competența cu care m-a îndrumat pe întreaga durată a stagiului meu doctoral și în perioada redactării tezei.

Doresc să adresez mulțumiri alese referenților: doamnei C.S. I Dr. Ing. Cecilia Savii, doamnei Prof. Dr. Ing. Rodica Pode și domnului Prof. Dr. Ing. Nicolae Doca, pentru că au acceptat să facă parte din comisia tezei de doctorat și pentru recomandările și sfaturile oferite.

În afara activității mele de documentare și cercetare desfășurată în perioada stagiului doctoral, un efect pozitiv pentru elaborarea lucrării la constituit ajutorul primit de la cadrele didactice universitare din cadrul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, care în perioada studenției mi-au îndrumat pașii în tainele cunoașterii din domeniul ingineriei și îmi face o deosebită plăcere să le mulțumesc cu acest prilej.

Nu pot uita că în toți acești ani am avut sprijinul moral, înțelegerea, răbdarea și căldura sufletească a familiei mele, în special a soțului, precum și a colegilor.

Timișoara, Noiembrie 2008

Ing. Mihaela Ramona Ghiga

Ghiga, Mihaela Ramona

Contribuții la studiul proceselor de valorificare a zincului și cuprului din catalizatorii uzați proveniți de la conversia CO și obținerii îngrășămintelor de tipul NP cu microelemente

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 23, Editura Politehnica, 2008, 136 pagini, 55 figuri, 45 tabele.

ISSN: 1842-8223

ISBN: 978-973-625-751-3

Cuvinte cheie:

recuperare, valorificare, extracție, zinc, cupru, îngrășăminte de tipul fosfaților de metal-amoniu

Rezumat:

Ținând seama de ritmul rapid în care se dezvoltă industria, de introducerea tot mai accentuată în viața noastră a elementelor civilizației moderne, o problemă de importanță vitală este protejarea mediului înconjurător. În acest sens, prelucrarea reziduurilor are un rol important în rezolvarea acestor probleme.

Valorificarea unor reziduuri industriale pentru obținerea îngrășămintelor cu microelemente este o problemă de strictă actualitate în condițiile crizei de energie și de materii prime. Astfel, lucrarea redă contribuțiile teoretice, practice și originale referitoare la stabilirea condițiilor optime ale proceselor de recuperare a ionilor metalici din catalizatorii uzați proveniți de la conversia oxidului de carbon, precum și stabilirea condițiilor optime ale proceselor de obținere a fosfaților de metal-amoniu.

Eliminarea și recuperarea ionilor metalici din deșeurile reprezintă un mare avantaj din punct de vedere economic. Datorită conținutului ridicat în ioni metalici a deșeurilor rezultate din procesul de conversie a CO, acestea reprezintă surse secundare valoroase, în special de zinc și cupru.

Utilizarea îngrășămintelor cu microelemente contribuie la obținerea unor recolte superioare. Microelementele au un rol important în procesele de antagonism ale ionilor, în cele de oxido-reducere și biocatalitice, sunt constituenți ai unor enzime active în metabolismul plantelor. În prezența lor, se îmbunătățesc condițiile de asimilare a îngrășămintelor chimice, asigurându-se astfel necesarul elementelor de bază.

CUPRINS

INTRODUCERE	7
PARTEA I. STUDII TEORETICE	9
CAPITOLUL 1. GENERALITĂȚI	9
1.1. Îngrășămintele chimice	9
1.2. Impactul îngrășămintelor chimice asupra mediului înconjurător	12
1.2.1. Fertilitatea solului	14
1.2.2. Calitatea recoltei și poluarea solului	15
1.2.3. Poluarea apelor subterane și de suprafață	17
1.2.4. Poluarea atmosferică	17
1.3. Rolul îngrășămintelor chimice în nutriția plantelor.....	17
1.3.1. Rolul macroelementelor primare în nutriția plantelor	18
1.3.2. Rolul macroelementelor secundare în nutriția plantelor	23
1.3.3. Rolul microelementelor în nutriția plantelor	24
CAPITOLUL 2. ÎNGRĂȘĂMINTE COMPLEXE DE TIPUL NP	27
2.1. Fosfați de amoniu	27
2.1.1. Procesul de obținere a ortofosfaților de amoniu	27
2.1.1.1. Neutralizarea H_3PO_4 cu NH_3	28
2.1.1.2. Concentrarea masei de reacție	30
2.1.1.3. Prelucrarea masei de reacție în produs cristalizat sau granulat	30
2.1.1.4. Uscarea și răcirea fosfaților de amoniu	30
2.1.2. Procedee de obținere a fosfaților de amoniu	31
2.1.2.1. Procedee de obținere a fosfatului monoamoniacal.....	31
2.1.2.2. Procedee de obținere ale fosfatului diamoniacal.....	32
2.1.2.3. Procedee de obținere a amofosului	33
2.2. Fosfați de metal – amoniu	35
2.2.1. Fosfatul de zinc – amoniu	35
2.2.2. Fosfatul de cupru – amoniu	36
2.3. Polifosfați de amoniu cu microelemente.....	38
CAPITOLUL 3. VALORIFICAREA DEȘEURILOR INDUSTRIALE ÎN VEDEREA OBȚINERII ÎNGRĂȘĂMINTELOR CU MICROELEMENTE	39
3.1. Deșeurile industriale, surse importante de microelemente	39
3.2. Valorificarea deșeurilor industriale solide la obținerea îngrășămintelor cu microelemente.....	41
3.2.1. Zguri	41
3.2.2. Șlamuri	42
3.2.3. Catalizatori uzați.....	43
3.2.4. Alte deșeuri.....	44
3.3. Valorificarea deșeurilor industriale lichide la obținerea îngrășămintelor cu microelemente.....	44
3.3.1. Soluții reziduale	44
3.3.2. Ape reziduale	45
PARTEA a II - a. CERCETĂRI EXPERIMENTALE	48
CAPITOLUL 4. STUDII ASUPRA PROCESELOR DE OBȚINERE A FOSFAȚILOR DE METAL-AMONIU	48
4.1. Generalități.....	48

4.2. Modul de lucru	48
4.3. Rezultate experimentale.....	50
4.3.1. Studii privind dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar $\text{NH}_3:\text{Me}^{2+}$	50
4.3.2. Studii asupra procesului de separare a ionilor metalici din soluție	52
4.3.2.1. Influența pH-ului masei de reacție.....	52
4.3.2.2. Influența raportului molar Zn:Cu:P.....	64
4.3.2.3. Influența concentrației inițiale a reactanților	66
4.3.2.4. Influența temperaturii masei de reacție.....	67
4.3.3. Studii asupra produselor solide separate.....	69
4.3.3.1. Studii asupra compoziției chimice.....	70
4.3.3.2. Studii spectroscopice FT-IR	70
4.3.3.3. Studii de difracție de raze X.....	72
4.3.3.4. Studii termice	74
4.4. Concluzii	77
CAPITOLUL 5. STUDII ASUPRA MODALITĂȚII DE RECUPERARE A METALELOR DIN CATALIZATORII UZAȚI PROVENIȚI DE LA CONVERSIA OXIDULUI DE CARBON	80
5.1. Generalități	80
5.2. Modul de lucru	80
5.3. Rezultate experimentale	81
5.3.1. Studii asupra compoziției chimice a catalizatorului uzat	81
5.3.2. Studii asupra procesului de extracție a ionilor metalici din catalizatorul uzat.....	82
5.3.2.1. Influența concentrației acidului	82
5.3.2.2. Influența timpului de agitare	98
5.3.2.3. Influența vitezei de agitare.....	106
5.3.2.4. Influența naturii acidului utilizat pentru extracție.....	112
5.3.3. Studii asupra valorificării ionilor metalici extrași din catalizatorul uzat sub formă de fosfați de metal-amoniu.....	114
5.3.4. Procesul tehnologic	115
5.4. Concluzii	117
CAPITOLUL 6. CONCLUZII FINALE	119
BIBLIOGRAFIE	125

INTRODUCERE

Tările de pe întreg globul se confruntă cu o provocare importantă, apărută în dezvoltarea lor, și anume, o agricultură sustenabilă, bazată pe o utilizare „sănătoasă” a îngrășămintelor chimice. Agricultura, se găsește în strânsă interdependență cu calitatea mediului înconjurător, iar una din marile probleme ale generației actuale, este „cum să hrănim o planetă în plină dezvoltare, în condițiile menținerii integrale a calității mediului”.

Stadiul actual de dezvoltare a agriculturii impune o atenție deosebită folosirii microelementelor alături de îngrășămintele de bază (N, P, K), în vederea obținerii unor producții superioare cantitativ și calitativ. Prin urmare, îngrășămintele cu microelemente constituie azi un mijloc indispensabil pentru îmbunătățirea recoltelor, respectiv asigurarea necesarului de hrană pentru întreaga populație a globului [1].

Toate formele de viață au nevoie de energie, hrană și apă, iar plantele nu fac excepție. Fără apă, oxigen, dioxid de carbon și o serie de minerale, acestea ar muri, iar omenirea nu ar supraviețui. Dintre minerale, plantele au nevoie de cantități sporite de N, P, K, Ca, Mg S. Numeroase alte elemente sunt necesare în cantități mult mai mici.

Precipitațiile asigură apa și o parte din oxigen. Atmosfera, asigură dioxidul de carbon, și restul de oxigen necesar. Legumele și o serie de alte plante, pot obține necesarul de azot din atmosferă, dar cele mai multe plante extrag azotul din sol sau din ce este adăugat solului de oameni sau plante.

Dacă unul din elementele nutritive este deficitar, recolta este afectată. Fertilizarea echilibrată reprezintă amestecul de elemente nutritive care satisface necesarul culturii respective și nu generează deșeuri.

Cantitățile de substanță ce pot servi ca sursă de nutriție pentru plante, se află în majoritatea solurilor în cantități foarte mari comparativ cu necesarul plantelor, dar în forme asimilabile se găsesc în cantități mici și variabile, deseori sub nivelul reclamat de vegetația plantelor [2].

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

Lucrarea redă contribuțiile teoretice, practice și originale referitoare la stabilirea condițiilor optime ale proceselor de recuperare a ionilor metalici din catalizatorii uzați proveniți de la conversia oxidului de carbon, precum și stabilirea condițiilor optime ale proceselor de obținere a fosfaților de amoniu cu zinc și cupru, formării unor produse ușor de decantat și filtrat, realizării unui grad maxim de separare a ionilor microelementelor și caracterizarea produselor solide obținute în vederea utilizării lor ca îngrășămintă solide de tipul NP cu microelemente.

Recuperarea și valorificarea ionilor metalici din aceste deșeuri prezintă importanță, atât din punct de vedere al protecției mediului, cât și din punct de vedere economic. Prin reducerea cantității de deșeuri deversate în mediu și recuperarea ionilor metalici valoroși se reduce impactul acestora asupra mediului înconjurător, are loc minimizarea exploatarea resurselor naturale, reducerea consumului energetic și obținerea unui eventual profit prin valorificarea ionilor metalici recuperați sub forma unor noi produși ce pot reprezenta produse finite sau subproduse utilizate în alte tehnologii.

PARTEA I. STUDII TEORETICE

CAPITOLUL 1. GENERALITĂȚI

1.1. Îngrășămintele chimice [3,4,5]

Este dificil de aproximat contribuția pe care au avut-o îngrășămintele la sporirea recoltei. Dar, în Europa de vest, după 150 de ani de fertilizare intensă, se estimează că, aproximativ 50% din valoarea actuală a recoltei se datorează îngrășămintelor. Această creștere nu ar fi fost posibilă însă fără diversificarea speciilor cultivate, a dezvoltării creșterilor animalelor, utilizării de pesticide și de echipament modern de lucru.

În zonele tropicale și subtropicale, experiențele au demonstrat faptul că, chiar și în condițiile unei agriculturi tradiționale, nivelul recoltei poate crește cu 40 – 50%, chiar și numai prin utilizarea îngrășămintelor. Astfel, s-a stabilit, că, după pământ și apă, îngrășămintele sunt probabil cel mai important factor extern care duce la creșterea producției agricole.

S-a estimat că, îngrășămintele minerale asigură aproximativ 40% din cantitatea de azot care este extrasă cu recolta pe întreg globul.

Industria îngrășămintelor a avut un dublu impact asupra mediului înconjurător: emisiile de gaze în timpul producerii și resturile rezultate în urma utilizării lor.

În prezent, energia consumată de industria îngrășămintelor, este estimată la aproximativ 4400 GJ, unele regiuni fiind mult mai eficiente decât celelalte (consumul energetic total la nivel mondial a fost estimat la 360.000 GJ) [6].

Preocuparea pentru impactul pe care îngrășămintele chimice îl au asupra mediului, este recentă. La începutul anilor '80, au fost cercetători care au analizat

beneficiile aduse de folosirea îngrășămintelor și importanța impactului asupra mediului.

În anii '90, îngrășămintele chimice au devenit nepopulare. Viteza cu care opinia publică s-a orientat împotriva îngrășămintelor, a luat industria prin surprindere. Probabil că, acest „curent” a luat naștere în anii '70, când eutrofizarea apelor, datorită poluării cu fosfor, a devenit o problemă recunoscută. Ulterior, această problemă a fost atribuită folosirii pe scară largă a detergenților casnici pe bază de fosfați. În urma reducerii consumului de detergenți casnici și a introducerii unor instalații speciale de tratare a apelor uzate, conținutul de fosfați din ape a fost redus, dar a fost atrasă atenția asupra îngrășămintelor.

Prezența în concentrații mari în apele de suprafață și de subteran a unor nutrienți, a fost însoțită în multe țări vest-europene de estimări care indicau aplicarea în unele zone de cantități excesive de îngrășămintele. Marea parte din aceste concentrații ridicate în ape, proveneau din depozitarea îngrășămintelor în condiții neadecvate, dar a fost implicată și utilizarea acestora în agricultură. În completarea celor de mai sus, cu toate că îngrășămintele stimulează dezvoltarea plantelor, sunt adesea, greșit asociate cu produse pentru protecția plantelor, care reprezintă subiectul unor mari controverse [7].

Conținutul de azot, fosfor, și potasiu în îngrășămintele, reprezintă baza în stabilirea valorii comerciale. Pot de asemenea să conțină și alți macronutrienți (calciu, magneziu, sulf), precum și microelemente ca: zinc, cupru, bor, fier, mangan, molibden, cobalt, prezența acestora influențând de asemenea prețul.

Un îngrășământ ideal trebuie să însumeze următoarele caracteristici:

- conținut ridicat în elemente nutritive majore (azot, fosfor, potasiu);
- conținut ridicat al sumei de elemente nutritive secundare (calciu, magneziu, sulf);
- conținut scăzut în microelemente (200 : 1);
- îngrășămintele chimice solide să fie nehigroscopice, granulate, cu solubilitate ridicată când se introduc în sol;
- îngrășămintele chimice lichide să-și mențină această stare la concentrații ridicate și la schimbarea temperaturii (să nu cristalizeze);
- să aibă un coeficient de utilizare de către plante ridicat;
- să nu se fixeze în sol în forme neaccesibile pentru plante;
- să nu se piardă prin levigare;
- să aibă o reacție acidă pe solurile alcaline și o reacție bazică pe solurile acide;

- să fie ușor de fabricat;
- să se păstreze și să se aplice ușor;
- să aibă un preț scăzut.

Bazele industriei moderne de îngrășăminte chimice se consideră că au fost puse odată cu apariția primei fabrici pentru obținerea superfosfatului, în Anglia, în anul 1843.

Până în anul 1960, în sortimentul mondial, au predominat îngrășămintele cu fosfor.

La începutul secolului XX, producția mondială de îngrășăminte chimice era de circa 690.000 tone ($N + P_2O_5 + K_2O$). Ulterior, ca urmare a cerințelor mereu crescânde de produse agricole și alimentare, acestea au atins valoarea aproximativă de 180.000.000 tone în 1995.

Datorită unor condiții obiective, producția și consumul de îngrășăminte a sporit continuu, cu excepția perioadelor din timpul celor două războaie mondiale și a crizei economice.

În ultimii 30 de ani, producția aproape s-a dublat la fiecare 10 ani. Capacitatea mondială de producție instalată este mult mai mare și, cu toată criza energetică, are tendința de creștere.

Între anii 1999 - 2000 și 2004 - 2007, se prognozează o rată anuală a creșterii consumului global de îngrășăminte de 2,3%, de la valoarea de 140,5 Mt la 157,4 Mt (total $N+P_2O_5+K_2O$) [8].

În țara noastră, după 1985, producția de îngrășăminte chimice a cunoscut o mare amploare, astfel că, în medie, pe hectarul de teren arabil, se folosea în 1985, o cantitate de 100 - 110 kg substanță activă ($N + P_2O_5 + K_2O$), ceea ce revenea la aproximativ 200 - 230 kg îngrășământ brut/hectar. În perioada 1990 - 1995, perioada de tranziție la economia de piață, consumul de îngrășăminte chimice exprimat în kg substanță activă/hectar, a scăzut la 28 kg/ha, în 1992, 50 kg/ha în 1993 și 47 kg/ha în 1994 [9].

În ceea ce privește sortimentul, schimbări deosebite s-au petrecut abia în ultimele decenii. În perioada 1913 - 1960, a predominat superfosfatul simplu, urmat de zgura lui Thomas. Până în anul 1960, superfosfatul simplu reprezenta peste 50% din totalul îngrășămintelor cu fosfor. După această perioadă, se constată o schimbare în sortiment, și anume o creștere a producției de superfosfat concentrat și a îngrășămintelor complexe ce conțin fosfor [8].

Îngrășămintele complexe au un conținut total ridicat în elemente nutritive, sunt de obicei granulate, au însușiri fizice bune, sunt mai puțin higroscopice, au aciditatea echivalentă neutralizată și un coeficient de utilizare a elementelor nutritive mai ridicat.

Tendința în cazul îngrășămintelor complexe, este realizarea unor produse care să nu lase reziduuri în sol.

Forța de muncă implicată în folosirea îngrășămintelor complexe, la același conținut de elemente nutritive, se reduce de 2-3 ori, făcându-se economie la transport, aplicare, ambalare, depozitare și introducerea în sol. Forma complexă mărește coeficientul de utilizare a unor îngrășăminte, ca de exemplu, a celor fosfatice, cărora le crește solubilitatea și scade capacitatea de retrogradare, datorită unor componenți prezenți (acid azotic, acid sulfuric) [8, 10].

1.2. Impactul îngrășămintelor chimice asupra mediului înconjurător [11-14]

Îngrășămintele moderne, sunt în mare parte compuși anorganici relativ simpli, al căror ciclu în natură este reprezentat schematic în figura 1.1.

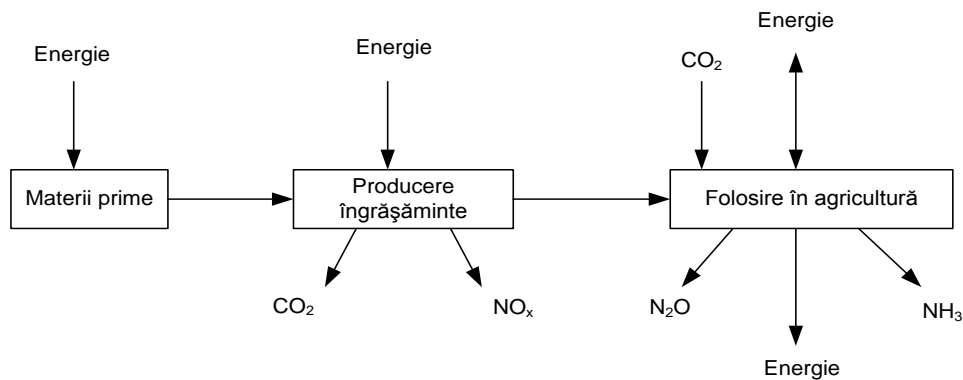


Figura 1.1. Ciclul îngrășămintelor minerale în natură [10]

Producerea îngrășămintelor minerale este asociată în mod normal cu o serie de factori: surse de agenți de acidifiere pentru sol și apă, consum mare de energie însoțit de emisii semnificative de gaze, care sporesc efectul de seră.

Impactul îngrășămintelor minerale asupra mediului, este reprezentat schematic în figura 1.2.

Îngrășămintele ca materii, nu produc deprecierea calității mediului, ci folosirea lor nepotrivită. În condițiile necesității creșterii cantității de hrană, pentru a acoperi nevoile omenirii, îngrășămintele chimice nu au alternativă.

În ultimii ani, folosirea îngrășămintelor chimice pentru creșterea producției agricole a fost mult criticată, punându-se accent numai pe aspectele negative, fără a se aminti de „neplăcerile” cauzate de nefolosirea îngrășămintelor.

Într-un mod sau altul, toate activitățile omului modern au influență asupra mediului înconjurător, iar noțiunea de „bun” sau „rău” este relativă, în funcție de scopul urmărit. O sustenabilitate pe termen lung a oricărui sistem, necesită corelații complicate între beneficii și pierderi. Aproape întotdeauna există căi de minimizare a pierderilor și de insistare asupra beneficiilor. Nici utilizarea îngrășămintelor nu prezintă o excepție, dar utilizatorii trebuie să stăpânească toate cunoștințele de folosire și eficientizare a acestora în anumite condiții. Cele mai multe dintre efectele negative ale utilizării îngrășămintelor sunt urmare a cunoștințelor insuficiente în domeniu ale celor care le utilizează.

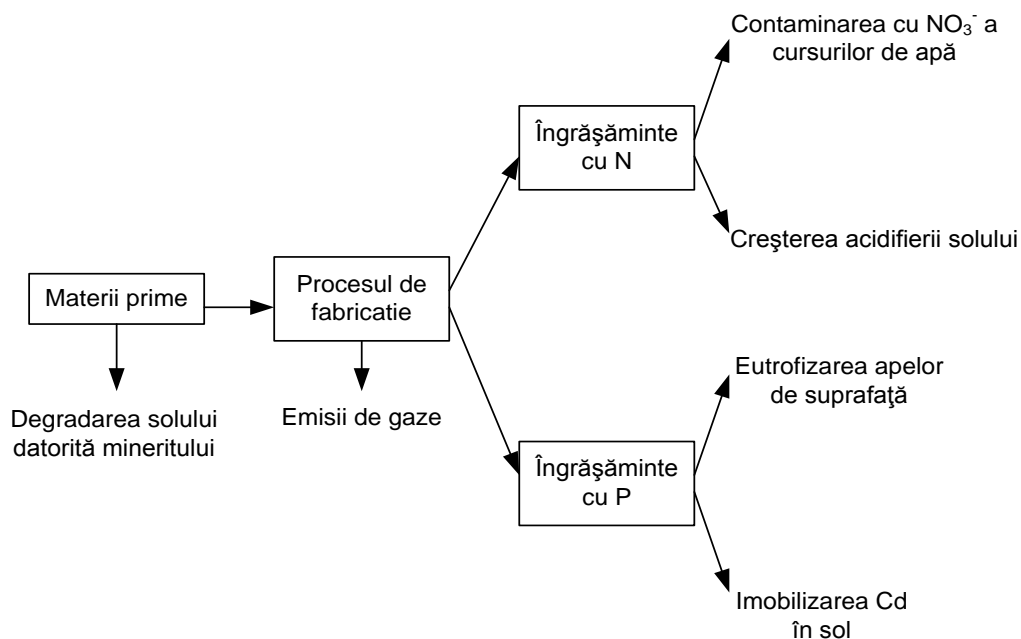


Figura 1.2. Aspecte ale impactului îngrășămintelor asupra mediului [15]

1.2.1. Fertilitatea solului [12, 16-19]

Fertilitatea solului este un concept cu numeroase definiții. Conform celei mai simple dintre definiții, fertilitatea solului reprezintă capacitatea latentă a solurilor de a asigura plantelor elemente nutritive – o calitate care trebuie susținută pentru a asigura rezerva de hrană a populației.

O exprimare mai științifică, definește fertilitatea ca o combinație de proprietăți ale solului, care în viitor sub acțiunea unor factori externi (climă, sistem de cultivare, irigare și altele) asigură o valoare scontată a recoltei unui anumit tip de cultură. Pentru un anumit tip de sol, fertilitatea variază în timp și cu tipul de cultură și este influențată de efectul combinat al tuturor factorilor externi.

Caracteristicile care alcătuiesc fertilitatea solului cuprind nu doar concentrațiile și formele elementelor nutritive, ci și aspecte chimice precum: aciditatea sau alcalinitatea și proprietăți fizice: densitatea, capacitatea de reținere a apei, adâncimea de înrădăcinare, precum și proprietățile biologice care cuprind viața subterană, fără de care, în scurt timp, orice sol ar deveni steril.

Folosirea îngrășămintelor chimice în cantități foarte mari sau foarte mici, poate să producă efecte care să sprijine această teorie. Câteodată, îngrășămintelor le sunt atribuite efecte cu care au foarte puțin sau chiar deloc legătură.

De exemplu, pentru problemele de salinitate a solului, sunt învinuite îngrășămintele, pe când, cauza predominantă pentru această problemă o reprezintă drenajul slab sau irigarea excesivă.

În plus, scăderea nivelului recoltei în urma fertilizării este inevitabilă, dacă aplicarea elementelor nutritive nu se face în conformitate cu nevoile solului și plantei.

Singura modalitate de observare a efectului îngrășămintelor chimice asupra fertilității solului, este înființarea de experiențe de lungă durată, utilizând îngrășămintele în mod corect, împreună cu cele mai bune practici agricole. Experiența cea mai îndelungată din lume (Rothamsted – Marea Britanie), care a avut o desfășurare pe o perioadă de 150 de ani, a demonstrat că acolo unde îngrășămintele s-au aplicat în mod continuu, solul este mai productiv acum decât cu 150 de ani în urmă. Într-o experiență similară, în Askov, Danemarca, îngrășămintele chimice au fost mult mai eficiente decât cele organice care au asigurat aceleași cantități de elemente nutritive, experiențe care au durat jumătate de secol.

În întreaga lume, dar mai ales în țările în curs de dezvoltare, an după an, tot mai multe elemente nutritive au fost extrase din sol și nu au fost integral înlocuite. Această dereglare a echilibrului natural a devenit o amenințare reală și imediată la adresa hranei pentru comunități de milioane de oameni.

În timp ce, pentru unele plante, necesarul de elemente nutritive poate fi asigurat prin aplicarea de materii organice, disponibile în ferme sau în comunitate, aceste materiale însă sunt ineficiente în înlocuirea cantității de nutrienți îndepărtați din sol.

O altă variantă de fertilizare, ar fi recuperarea, tratarea și reciclarea deșeurilor rezultate în urma activităților umane. Nămolul rezultat în stațiile de epurare a apelor uzate, poate fi utilizat în anumite doze în agricultură. Problema care se ridică este cea a îndepărtării agenților patogeni și a substanțelor toxice. Utilizarea pe termen lung în agricultură a nămolurilor din stațiile de epurare, necesită procese de tratare care nu sunt economice.

Datorită acestor motive, nu se poate afirma că sursele organice pot înlocui fertilizarea chimică într-o agricultură modernă. De asemenea, nu se poate nega necesitatea integrării resurselor organice și a plantelor leguminoase în sistemul de nutriție al plantelor.

1.2.2. Calitatea recoltei și poluarea solului

Calitatea recoltei poate fi raportată la aspect, conținut nutritiv sau gust.

Îngrășămintele nu afectează aspectul, excepție atunci când afectează creșterea și dezvoltarea sănătoasă a plantelor; pot afecta în schimb conținutul nutrițional. Gustul poate fi de asemenea afectat, prin modificarea compoziției chimice – acidității, conținutului de zaharuri sau a texturii și structurii fizice. Efectele benefice sau adverse rezultă din faptul dacă sunt sau nu aplicate corect.

Îngrășămintele au fost concepute pentru a corecta dezechilibrul natural sau deficiența nutrienților accesibili plantelor. Calitatea produselor rezultate este modificată datorită acestor corecții.

De exemplu, adăugarea suplimentară de azot duce la creșterea conținutului de proteină și al unor vitamine, în timp ce, conținutul de vitamina C și de zaharuri, se poate diminua.

O suplimentare cu fosfor, în cantitatea potrivită, favorizează dezvoltarea sistemului radicular, crește rezistența la rupere și influențează pozitiv creșterea plantei.

Potasiul stimulează producerea de vitamine, creșterea conținutului de minerale, textura, fermitatea și rezistența la transport. Deficiența de microelemente poate produce scăderea calității produselor agricole.

Combinarea și cantitatea nutrienților care asigură cea mai bună calitate a produselor, nu trebuie să coincidă cu cele care furnizează cea mai mare valoare a producției [20, 21].

1.2.3. Poluarea apelor subterane și de suprafață

Îngrășămintele aplicate pe sol, nu sunt în întregime valorificate de către plante.

O parte rămâne în sol, asigurând o rezervă pentru recolta viitoare, iar o altă parte, părăsește solul, ca rezultat al eroziunii sau al precipitațiilor puternice. Altele se pierd în atmosferă prin denitrificare sau volatilizare, sau sunt levigate și ajung în apele subterane. Aceste fenomene au loc și cu elementele nutritive rezultate din mineralizarea rezervelor naturale ale solului sau din resursele fertilizante organice. În schimb, îngrășămintele minerale, de cele mai multe ori se găsesc într-o formă solubilă, în timp ce, procesul de solubilizare al nutrienților din formele organice este îndelungat, și poate atinge maximul într-o perioadă în care nu favorizează dezvoltarea plantei. Astfel, pierderile de elemente nutritive din îngrășămintele chimice sunt mult mai controlabile decât pierderile din sursele organice.

Fosfații pot contribui la eutrofizarea lacurilor și râurilor, iar nitrații la eutrofizarea apelor de coastă. Originea elementelor nutritive nu implică numai agricultura, dar acolo, unde se produce eutrofizarea, cauzele sunt în principal eroziunea solului și alunecările de teren ca urmare a vânturilor puternice și a precipitațiilor. În timp ce, în apele continentale este limitată concentrația fosforului, în apele de coastă și estuare, este limitată concentrația azotului.

În aceleași condiții de mediu, cu cât agricultura este mai intensă, cu atât contribuie mai mult la problema eutrofizării. Eroziunea solului poate fi redusă prin menținerea vegetației pe sol, reducerea arăturilor etc.

1.2.4. Poluarea atmosferică

Datorită naturii efemere a compușilor cu azot în sol, emisia de gaze în atmosferă ca urmare a folosirii îngrășămintelor chimice, se reduce la azot.

Azotul este pierdut din circuitul agricol nu numai prin levigarea nitraților, ci și prin volatilizarea amoniacului și denitrificarea nitraților, cei doi compuși rezultând în urma proceselor naturale de descompunere. Emisiile de amoniac provin în special de la fermele de animale, prin volatilizarea acestuia din gunoiul de grajd. În orice caz, aplicarea ureei la suprafața terenului, precum și injectarea de amoniac în sol, intensifică volatilizarea [22].

Îngrășămintele cu azot, contribuie anual cu aproximativ $4,5 \cdot 10^6$ tone la cantitatea totală de amoniac degajată în atmosferă. Acesta coboară spre sol cu precipitațiile, și printr-o serie de reacții chimice, acidifică solul și apa, cu efecte adverse asupra ecosistemelor.

Produsul procesului de denitrificare este azotul în stare gazoasă, care este inert în atmosferă.

Fiecare macroelement are propriile caracteristici care afectează eficiența utilizării lor.

Azotul spre exemplu, are o mare mobilitate în sol și este ușor pierdut prin levigare, volatilizare și denitrificare.

Perioada și metoda de aplicare a îngrășămintelor cu azot este crucială. Îngrășămintele cu fosfor și potasiu au efecte reziduale puternice, deoarece doar o parte din ele sunt preluate de către plantele fertilizate. În sol, fosfații solubili, sunt transformați rapid într-o formă mai puțin solubilă [22].

1.3. Rolul îngrășămintelor chimice în nutriția plantelor [23-25]

În compoziția plantelor intră un număr de 50 – 60 elemente chimice.

Șaptesprezece elemente chimice au fost definite ca fiind esențiale pentru creșterea și dezvoltarea plantelor. Trei dintre aceste elemente C, O și H sunt denumite elemente nutritive non-minerale. Plantele extrag aceste elemente din atmosferă și din apă și dețin un rol important în procesul fotosintezei. De primă necesitate se consideră a fi un număr de 14 elemente chimice: N, P, K, Ca, Mg, S,

Fe, Co, Mn, B, Cu, Zn, Mo, Cl. Aceste elemente chimice, denumite și elemente nutritive, se împart în:

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

Din sol, plantele consumă cel mai mult N, P și K, iar acestea, în mod frecvent, sunt primele care devin deficitare în sol. Îngrășămintele minerale ce conțin macroelementele primare, sunt cel mai des utilizate, iar procentul în care aceste elemente nutritive sunt conținute în îngrășăminte variază în limite largi.

Macroelementele secundare (Ca, Mg, S) sunt la fel de importante ca și cele primare, dar sunt necesare plantelor în cantități mai mici. Calciul și magneziul sunt în mod frecvent aplicate pe solurile acide cu amendamente pentru corectarea reacției. În trecut, sulful era aplicat pe sol neintenționat, sub formă de impurități conținute în îngrășămintele minerale. În prezent, pentru solurile ce prezintă deficit de sulf, există îngrășăminte ce conțin acest element nutritiv.

Microelementele sunt necesare plantelor în cantități foarte mici. Acestea sunt aplicate în special când plantele manifestă carențe specifice sau când analiza solului indică suplimentarea conținutului în microelemente.

Substanțele minerale nutritive favorizează creșterea și dezvoltarea plantelor, și de aceea, ele trebuie să se găsească într-o formă ușor asimilabilă.

Dacă aceste substanțe sunt insuficiente sau lipsesc, plantele sunt afectate. În aceste situații, se impune aplicarea îngrășămintelor minerale.

1.3.1. Rolul macroelementelor primare în nutriția plantelor [26-31]

Azotul. Spre deosebire de celelalte elemente nutritive esențiale, azotul nu se găsește în cantități semnificative în rocile și mineralele din scoarța terestră. Aproape întreaga cantitate de azot provine din atmosferă. Aerul atmosferic, respirabil, conține aproape 80% N. Dar, pentru a fi utilizat de către plante, azotul elementar, gazos, trebuie convertit în NH_4^+ sau NO_3^- .

Cea mai mare parte a azotului din sol (97 – 98%), se găsește sub formă organică, inaccesibilă plantelor. Restul de 2 – 3% se găsește sub formă minerală, îndeosebi NH_4^+ și NO_3^- .

O cantitate mică din azotul conținut în sol sub formă organică, este convertită în fiecare sezon de creștere a plantelor, în formă anorganică, procedeu cunoscut sub denumirea de mineralizare. Procesul invers, prin care azotul anorganic, este transformat de plante și organismele din sol în formă organică, este denumit imobilizare. Cele două procese au loc în sol concomitent și depind de activitatea acestuia.

Astfel, umiditatea solului, temperatura, pH-ul, aerația, au influență asupra cantității de azot disponibil plantelor, la un moment dat.

Cele mai multe îngrășăminte minerale ce conțin azot sunt convertite rapid în NH_4^+ și NO_3^- , prin urmare, acestea trebuie aplicate pe sol cu atenție. Nitrații, datorită încărcării lor negative și solubilității mari, nu sunt reținuți în sol prin schimb cationic și pot fi levigați cu ușurință din regiunea rădăcinilor. Cantitatea de azot nitric îndepărtată prin levigare este greu de estimat, deoarece depinde în mare parte de umiditatea solului, temperatură și de cantitatea de apă care pătrunde în sol în adâncime odată cu precipitațiile. Azotul poate fi de asemenea pierdut rapid din sol și sub formă gazoasă.

Dacă spre exemplu, se folosește ureea sau o soluție de uree-azotat de amoniu 30%, în anumite condiții se poate forma amoniac, care se pierde rapid în atmosferă. Pe solurile umede, în anumite perioade care favorizează procesele anaerobe, îngrășămintele cu azot sunt pierdute printr-un proces numit denitrificare. În condiții anaerobe, conținutul de oxigen fiind limitat, nitrații pot fi reduși pe cale biologică la oxid de azot și chiar la azot.

Din motive economice și de protejare a mediului, aplicarea îngrășămintelor cu azot trebuie făcută cu atenție, în perioada în care planta cultivată are cea mai mare nevoie de acest element nutritiv. Conversia îngrășămintelor cu azot în sol este prezentată în figura 1.3.

Fosforul. Fosforul este găsit foarte rar în stare pură, elementară. Este foarte reactiv din punct de vedere chimic și preponderent este întâlnit sub forma unor combinații cu diverse elemente chimice, în special cu oxigenul, sub formă de H_2PO_4^- sau HPO_4^{2-} .

Acești ortofosfați reacționează rapid cu calciul, fierul, manganul, aluminiul și alte elemente, formând compuși insolubili, care devin foarte greu accesibili plantelor. Acest proces reprezintă o reducere chimică a fosforului accesibil plantelor.

pH-ul solului este un parametru extrem de important ce controlează cantitatea de fosfor asimilabil.

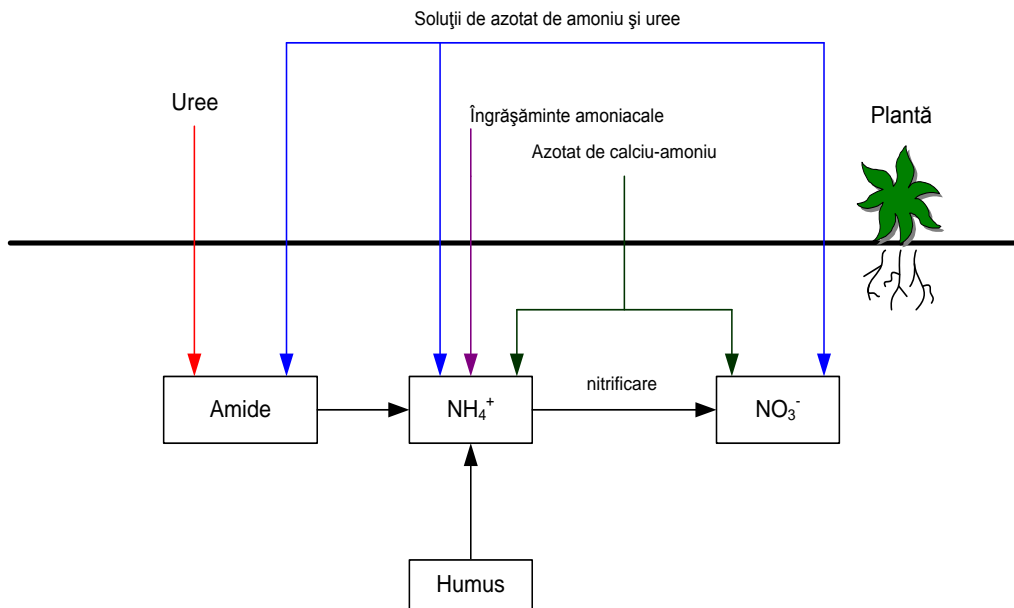


Figura 1.3. Conversia îngrășămintelor cu azot în sol [32]

Cea mai mare accesibilitate a fosforului din sol, s-a înregistrat la valori ale pH-ului cuprinse între 6 și 7,5, dar chiar și un sol cu o valoare potrivită a pH-ului, va conține cantități mari de fosfor inaccesibil plantelor.

În plante, fosforul se găsește întotdeauna în starea de oxidare cea mai înaltă (+5), sub formă de orto- și pirofosfat. Sub formă anorganică de ion fosfat, fosforul este acumulat în vacuole, de unde trece în citoplasmă, pe măsură ce este consumat în diferite procese. Acest element are o importanță deosebită în metabolismul energetic al plantelor, având un rol unic în procese de transfer energetic, vitale pentru existența acestora. O serie de esteri ai acidului fosforic, posedă însușirea unică de a înmagazina durabil energia liberă rezultată în procesele metabolice, pe care, prin reacții controlate enzimatic o transmit apoi proceselor de sinteză, ce se desfășoară cu aport energetic [33].

Prin prezența sa în acizii nucleici, fosforul contribuie indirect la biosinteza proteinelor necesare creșterii celulelor și plantelor în ansamblu. Fosforul stimulează

formarea organelor de reproducere, înflorirea, fructificarea, depozitarea substanțelor de rezervă și maturarea fructelor și semințelor. Mărește rezistența plantelor la condiții extreme de mediu și la cădere.

Accesibilitatea fosforului din îngrășăminte este măsurată prin solubilitatea în reactivi specifici, ca o indicație a ratei de transformare în condiții variabile. Fosforul solubil în apă, (de exemplu CaH_2PO_4) este ușor accesibil plantelor și rămâne accesibil chiar dacă, o parte din acesta, este imobilizat sub forme mai puțin solubile. Fosforul solubil în citrat sau acid citric, este moderat accesibil plantelor, și este cea mai potrivită formă pentru multe tipuri de soluri și situații (pH acid – neutru), exceptând situațiile când se impun îngrășăminte cu fosfor cu reacție rapidă. Fosforul solubil în acid formic, din roca fosfatică fin măcinată, este foarte greu accesibil plantelor. Eliberarea fosforului din aceste roci este favorizată de solurile călduțe, umede și mai acide [34-37].

În condițiile unei agriculturi intensive, practică corect, îngrășămintele cu fosfor comune, produc cam aceleași efecte asupra recoltei, adică sporuri de recoltă / unitatea de P_2O_5 accesibil aplicată. Îngrășămintele cu fosfor solubile în apă sunt benefice pentru culturile cu perioadă scurtă de vegetație, cu sistem radicular limitat și pe un sol deficitar.

Dinamica îngrășămintelor fosfatice în sol, este ilustrată în figura 1.4.

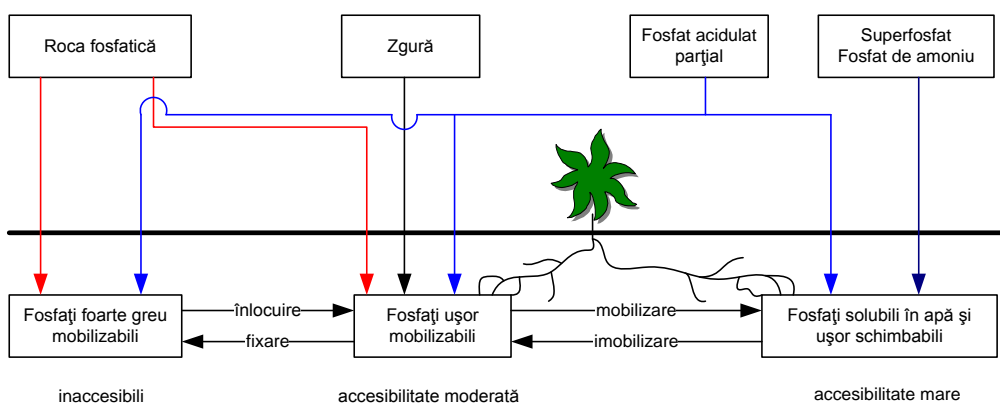


Figura 1.4. Dinamica îngrășămintelor fosfatice în sol [32]

Potasiul. Cantitatea de potasiu necesară plantelor este apropiată ca valoare cu cea de azot, uneori chiar mai mare. În mod normal, planta conține mult mai mult azot și potasiu decât fosfor. Este un element nutritiv esențial, iar în plantă nu este conținut sub forma unor compuși organici (ca în cazul azotului și fosforului).

În analizele curente de laborator, se constată că plantele tinere sunt bogate în potasiu. Aceasta înseamnă că potasiul are un rol important în metabolismul proteic.

Exercită de asemenea o acțiune de reglare a bilanțului apei în plantă.

Favorizează și grăbește maturarea fructelor, determină colorația și conservarea fructelor. Potasiul, prin mărirea vigoriei plantei, crește rezistența la agenții patogeni. Este elementul ce mărește capacitatea de înfrățire la cereale și rezistența lor la cădere.

Îmbunătățește calitatea fructelor și legumelor, iar la plantele rădăcinoase contribuie la dezvoltarea rădăcinii. Favorizează acumularea în plantă a unor cantități mai mari de vitamina B₁, vitamina B₂, vitamina C și caroten.

Simptomul caracteristic insuficienței de potasiu, este apariția de arsuri pe frunze sau pe marginile acestora, fenomen ireversibil. Are loc maturarea timpurie a plantelor.

Apare cloroza frunzelor.

Excesul de potasiu se constată printr-un conținut foarte ridicat în potasiu al frunzelor, raportat la conținutul normal, necrozarea frunzelor și oboseala plantelor [38-40].

1.3.2. Rolul macroelementelor secundare în nutriția plantelor

[24, 28-30]

Calciul, magneziul și sulful, sunt denumite macroelemente secundare deoarece nu sunt necesare plantelor în cantități atât de mari ca și elementele principale.

Calciul. În sol, calciul provine din rocile de solidificare. Rocile sedimentare sunt cele mai bogate în minerale primare cu calciu (calcit, dolomit). În procesele de alterare a mineralelor primare, ionii Ca²⁺ sunt puși în libertate.

O parte trec în soluția solului, de unde sunt preluați de plante, o parte sunt reținuți în complexul absorbantiv al solului, sub formă schimbabilă, iar o parte pot fi

levigați pe profilul solului, de curenții gravitaționali ai apelor. Cele mai multe soluri conțin cantități suficiente de calciu, deficiența acestui element fiind rară.

Principalele forme ale calciului din sol sunt:

- calciul din mineralele primare: calcit, aragonit, dolomit, gips, fluorapatită;
- calciul schimbabil, reținut în complexul absorbtiv al solului;
- calciul solubil din soluția solului.

Plantele asimilează calciul, sub formă de ioni bivalenți Ca^{2+} . În metabolismul plantelor, nu poate fi înlocuit de nici un alt cation. Prezența calciului mărește în anumite condiții asimilarea potasiului. Ca^{2+} este singurul ion care, în general nu este toxic, chiar atunci când se găsește în cantități mari. Însuficiența Ca^{2+} în soluția solului, reduce absorbția ionilor fosforici și nitrici.

Magneziul. Magneziul se găsește în sol în rocile magmatice, sedimentare și metamorfice, sub forma diferitelor minerale în a căror constituție intră: brucit $\text{Mg}(\text{OH})_2$, carnalit $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, magnezit MgCO_3 , dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, eustatit $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, biolit $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})_3(\text{SiAlO}_{10})(\text{OH}, \text{F})_2$. Conținutul de magneziu din sol este mai mic decât cel de calciu, pentru că este mai solubil, și poate fi subiectul pierderilor prin levigare. Deficiența de magneziu este asociată cu pH-ul scăzut al solului. Magneziul total din sol se află sub trei forme, care au semnificații diferite pentru nutriția plantelor:

- magneziul neschimbabil;
- magneziul schimbabil;
- magneziul solubil în soluția solului.

În plantă, magneziul reprezintă o componentă importantă a clorofilei. Nutriția corespunzătoare cu magneziu, determină o creștere a conținutului de proteină în rădăcini, muguri și lăstari tineri. Carențele se manifestă în primul rând la frunzele bătrâne, bazale.

Sulfur. În scoarța terestră, sulfurul, element sedimentofil, se găsește sub formă minerală și organică, sub formă de sulfuri, sulfați, sulfurul elementar se găsește mai rar.

Mineralele cu sulf cele mai răspândite sunt: pirita FeS_2 , pirotina FeS , calcopirita CuFeS_2 , gipsul $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, anhidritul CaSO_4 și în cantități mai mici, sulfați ai metalelor alcaline.

Între conținutul de C, N și S există un raport C/N/S cu valori caracteristice fiecărui tip de sol, cuprinse între 113 - 155/10/1,21 - 1,52. Când conținutul de

carbon organic din sol este scăzut, se diminuează și cantitatea de sulf organic, transformându-se în forma minerală.

Plantele și microorganismele absorb sulful oxidat ca anion SO_4^{2-} . O parte din sulf se extrage din sol cu recolta, iar altă parte se reîntoarce în sol prin resturile organice. Parțial, sulful este reținut chimic în sol, prin formarea sulfaților și a sulfurilor insolubile. Sulfații ușor solubili, reținuți prin adsorbția la particulele de sol pot fi levigați.

Mineralizarea sulfului organic prezintă oscilații sezoniere, paralele cu dinamica NO_3^- în sol, dar cu valori cantitative mult mai mici. Formarea anionului SO_4^{2-} în sol este însoțită de scăderea pH-ului.

1.3.3. Rolul microelementelor în nutriția plantelor [32-46]

Problematika nutriției plantelor și a dirijării ei, a fost privită mult timp în agricultura clasică numai prin prisma necesității de azot, fosfor și potasiu și a reglării compoziției ionice a soluției solului.

Dezvoltarea rapidă a cunoștințelor în domeniul plantei și solului, ca și în cel al biologiei moleculare, au pus în evidență prezența și rolul unui însemnat număr de alte elemente, care participă în special la alcătuirea unor sisteme enzimatic, la catalizarea unor procese de sinteză, transport, depunere a substanțelor, la stabilirea echilibrului nutritiv.

Participarea lor la alcătuirea organismelor vegetale nu depășește în medie 0,01% substanță utilă, dar rolul lor fiziologic este esențial în desfășurarea normală a ciclului biologic.

Datorită conținutului lor scăzut în organismele vegetale, aceste elemente au fost denumite microelemente sau oligoelemente.

În compoziția organismelor vegetale din sol, poate fi găsit în cantități variabile, un număr de peste 30 de microelemente. Dintre acestea, s-au dovedit a avea un rol esențial un număr mai restrâns și anume 6 metale (zinc, cupru, fier, mangan, molibden, cobalt) și 4 nemetale (bor, fluor, iod, seleniu). Pentru organismele vegetale, importanță prezintă: fierul, manganul, zincul, cuprul, borul, molibdenul. Acestea, trebuie să se găsească în sol sub formă accesibilă, la un anumit nivel, iar în organismele vii într-o anumită concentrație, insuficiența, precum

și excesul fiind la fel de periculoase pentru desfășurarea normală a proceselor biologice.

Folosirea microelementelor în agricultură, reprezintă de fapt o parte a marii probleme a dirijării nutriției minerale prin îngrășăminte, întrucât într-o agricultură intensivă, nu se pot elabora bazele științifice ale utilizării îngrășămintelor, fără a lua în considerare microelementele necesare nutriției plantelor cultivate [3].

Utilizarea rațională a microelementelor, reprezintă un factor cheie într-o agricultură sustenabilă. Efectele microelementelor sunt însă extrem de specifice și depind de sol, condițiile climatice și tipul de agricultură practicat. Pentru aplicarea rațională a fertilizării cu microelemente, trebuie să se ia în considerare următoarele aspecte:

- necesarul de microelemente ale plantei;
- corecția conținutului de microelemente din sol;
- restricția dată de optimul economic.

Faptul că microelementele sunt necesare în cantități mici, nu le face mai puțin importante decât macroelementele. Cantități foarte mici de microelemente sunt suficiente pentru a produce o dezvoltare optimă a plantelor.

Calea ideală de aplicare a microelementelor, este încorporarea lor în celelalte îngrășăminte. Folosirea îngrășămintelor cu microelemente este mult mai eficientă din toate punctele de vedere, decât introducerea separată a microelementelor în sol. În procesele legate de introducerea purtătorilor de microelemente, apar următoarele probleme: reacțiile chimice care pot avea loc, modificarea nedorită a solubilității sau a altor proprietăți, necesitatea introducerii substanțelor active în rapoarte adecvate pentru a satisface specificul solurilor și nevoile plantelor. Îngrășămintele cu microelemente se pot obține sub formă solidă, lichidă și suspensie [32].

CAPITOLUL 2. ÎNGRĂȘĂMINTE COMPLEXE DE TIPUL NP

Îngrășămintele complexe sunt produse atât sub formă de fosfați de amoniu cât și de nitrofosfați și prezintă numeroase avantaje: calitate bună, granule stabile cu conținut omogen în elemente nutritive. Calitatea este controlată în timpul procesului de fabricație. Granulele sunt ușoare, rezistente la umiditate și la sfărâmare, ușor de manipulat și aplicat. Elementele secundare și microelementele sunt sub forme ușor accesibile plantelor, în cantități foarte variate, ce satisfac cerințele plantelor și solului. Evident, datorită acestor calități îngrășămintele complexe au un preț mult mai ridicat decât cele simple.

2.1. Fosfați de amoniu [47-49]

Îngrășămintele complexe de tip NP sunt produse atât sub formă de fosfați de amoniu și prezintă numeroase avantaje: calitate bună, granule stabile cu conținut omogen în elemente nutritive. Calitatea este controlată în timpul procesului de fabricație. Granulele sunt ușoare, rezistente la umiditate și la sfărâmare, ușor de manipulat și aplicat.

Ele pot fi îngrășămintele complexe pe bază de fosfați de amoniu și îngrășămintele cu microelemente de tipul fosfaților de metal-amoniu sau polifosfați de amoniu.

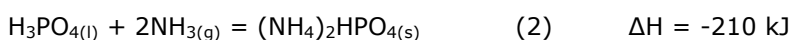
2.1.1. Procesul de obținere a ortofosfaților de amoniu

Procesul de obținere a ortofosfaților de amoniu, constă în neutralizarea acidului fosforic cu amoniac, concentrarea masei de reacție (în cazul utilizării unui acid mai diluat), prelucrarea masei de reacție în produs cristalizat sau granulat, răcirea produsului obținut.

2.1.1.1. Neutralizarea H_3PO_4 cu NH_3

Chimismul procesului.

Fosfații de amoniu se obțin prin neutralizarea cu amoniac a acidului fosforic termic sau de extracție. Reacțiile de bază ale procesului sunt:



Conducerea procesului după prima reacție, duce la obținerea fosfatului monoamoniacal, după cea de-a doua reacție, la obținerea fosfatului diamoniacal, iar după reacțiile 1 și 3, la obținerea amofosului (fosfat monoamoniacal cu 10-20% fosfat diamoniacal).

În cazul utilizării acidului fosforic de extracție, datorită impurităților conținute (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} , H_2SiF_6 , etc.), au loc reacții secundare, care duc la impurificarea produsului obținut. Odată cu creșterea conținutului de H_2SO_4 liber și de H_2SiF_6 din H_3PO_4 , rezultă un produs cu un conținut mai ridicat în N și mai redus în P_2O_5 total.

În timpul procesului de neutralizare, se mai formează și alte combinații complexe, a căror compoziție depinde de pH-ul masei de reacție.

În cazul utilizării fosfaților (amofosului) ca îngrășăminte, pentru a evita formarea combinațiilor complexe neasimilabile de către plante, este necesar ca procesul de neutralizare să aibă loc la $pH > 3$, respectiv să nu depășească valoarea $pH = 4,5$, în cazul acidului fosforic obținut din apatită și $pH = 5-5,5$, în cazul acidului fosforic obținut din fosforite.

Temperatura de fierbere a masei de reacție

Datorită exotermicității reacțiilor de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac, masa de reacție poate atinge o temperatură care depinde de concentrația acidului fosforic. Această dependență este prezentată în tabelul 2.1.

Tabelul 2.1. Temperatura masei de reacție, în funcție de concentrația H_3PO_4 utilizat

Concentrația H_3PO_4 (%P_2O_5)	20 - 23	28 - 29	45 - 48
Temperatura ($^{\circ}C$)	90 - 95	105 - 110	125 - 135

Dacă masa de reacție atinge temperatura de fierbere a fazei lichide, pe seama căldurii de reacție se evaporă o parte însemnată din apa introdusă în sistem cu acidul fosforic, rezultând o pulpă cu un conținut bine definit în umiditate (în funcție de concentrația inițială a acidului fosforic).

Temperatura de fierbere a pulpei nu trebuie să depășească $115^{\circ}C$, pentru a evita pierderile de amoniac.

Dacă acidul fosforic se preîncălzește, se poate atinge o astfel de temperatură a masei de reacție, încât devine posibilă obținerea directă a produsului solid, uscat, în formă de pulbere.

Presiunea de vapori a amoniacului

În procesul neutralizării, odată cu creșterea raportului $NH_3:H_3PO_4$, respectiv a pH-ului masei de reacție și a temperaturii, crește presiunea de vapori deasupra masei de reacție, ceea ce determină pierderi de amoniac.

Pentru a evita pierderile excesive de amoniac, mai ales în cazul fosfatului diamoniacal, este indicat să se lucreze la o temperatură și un raport $NH_3:H_3PO_4$ bine alese. Pierderile de amoniac cresc odată cu creșterea pH-ului soluției, deoarece acesta depinde de raportul $NH_3:H_3PO_4$.

Solubilitatea în sistemul $NH_3-H_3PO_4-H_2O$

La obținerea fosfaților de amoniu cristalizați, pentru stabilirea condițiilor optime ale procesului, trebuie să se țină cont de solubilitatea în sistemul $NH_3-H_3PO_4-H_2O$.

Solubilitatea este funcție de raportul molar $NH_3:H_3PO_4$, respectiv de pH-ul mediului de reacție.

Pentru a obține fosfatul monoamoniacal, se lucrează la un raport $NH_3:H_3PO_4 = 1-1,1$ și la $pH = 4 - 4,5$. Acestor condiții le corespund pierderi neînsemnate de amoniac, o solubilitate minimă, o bună separare și proprietăți bune de păstrare ale produsului.

La obținerea fosfatului diamoniacal, în general, parametrii procesului sunt: $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 1,7-1,8$ și $\text{pH} = 7,5$. În aceste condiții, vâscozitatea soluției are valoare mică și rezultă cristale de compoziție granulometrică bună.

2.1.1.2. Concentrarea masei de reacție

În procesul de neutralizare, în funcție de concentrația acidului fosforic (22-54% P_2O_5), rezultă o masă de reacție cu un conținut de umiditate de 65-18%. Prelucrarea masei de reacție în produs finit, granulat, presupune un conținut de umiditate de 18-25%, iar prelucrarea în fosfați de amoniu cristalizați, necesită o masă de reacție cu un conținut de 34-36 % P_2O_5 .

Conținutul de umiditate din masa de reacție se poate micșora prin concentrare în evaporatoare peliculare sau uscare parțială a masei de reacție prin pulverizare.

2.1.1.3. Prelucrarea masei de reacție în produs cristalizat sau granulat

Pentru obținerea fosfaților de amoniu cristalizați, se utilizează soluții cu 34-36% P_2O_5 . Procesul de cristalizare are loc prin răcirea acestor soluții la temperaturi de 18-20°C, când gradul de cristalizare realizat este de 95%, iar produsul rezultat conține circa 6% umiditate.

Fosfații de amoniu granulați, se obțin într-un interval larg de temperatură (55-95°C), corespunzător unui conținut variabil de umiditate (4-12%). La un conținut de umiditate mai mare de 12%, se formează fracțiunea mare a granulelor în proporție mai ridicată și crește capacitatea de lipire a granulelor.

Procesul de granulare se realizează într-un granulator tambur, granulator șneac și granulatoare uscătoare tambur, amonizator granulator, în turn și în strat fluidizat.

2.1.1.4. Uscarea și răcirea fosfaților de amoniu

Fosfații de amoniu cristalizați sau granulați, au un conținut de umiditate bine definit, în funcție de modul de obținere. Din această cauză, se supun procesului de

uscare, când umiditatea scade sub 1%. Pentru a evita pierderile de amoniac în faza de uscare, este necesar să se mențină o temperatură optimă. Temperatura optimă în cazul fosfatului monoamoniacal este de 100-110°C, în cazul amofosului de 80°C, iar în cel al fosfatului diamoniacal de 50-60°C. În aceste condiții, pierderile de amoniac sunt de 0,1-0,2%. Fosfații de amoniu uscați, se supun procesului de răcire cu aer la 20°C, în strat fluidizat, până la o temperatură de 40-45°C.

2.1.2. Procedee de obținere a fosfaților de amoniu

2.1.2.1. Procedee de obținere a fosfatului monoamoniacal

Unul din procedee constă în neutralizarea cu amoniac a acidului fosforic termic, la temperatura de 112 - 113°C, când pierderile de amoniac sunt neglijabile. La neutralizarea acidului fosforic de 75% rezultă o masă păstoasă. După separarea cristalelor în centrifugă, soluția limpede se recirculă în proces, amestecându-se cu acidul fosforic. Cristalele de fosfat, cu conținut de 3 - 4% apă, se usucă la 100°C.

După alt procedeu, acidul fosforic (26-28% P₂O₅) se neutralizează parțial cu amoniac în treapta I.

Impuritățile precipitate se separă prin filtrare, iar soluția limpede se trimite la treapta a II-a de neutralizare, unde, într-un cristalizor sub vid, are loc neutralizarea completă a acidului fosforic la fosfat monoamoniacal. Cristalele formate se separă prin centrifugare.

Un alt procedeu constă în neutralizarea cu amoniac a acidului fosforic de extracție cu 25 - 30% P₂O₅, până la pH = 4 - 4,5, la 112 - 113°C, când precipită impuritățile, care se separă prin decantare și centrifugare și constituie un îngrășământ de tipul 5-35-0. Soluția de fosfat monoamoniacal se supune concentrării prin autoevaporare și apoi cristalizează la 18-20°C. După uscarea cristalelor la 100-110°C, rezultă un produs finit 14,5-60-0, iar prin saturarea cu NH₃ a soluției concentrate, până la pH ~ 8, se poate obține fosfatul diamoniacal.

În alt procedeu, acidul fosforic de extracție (44% P₂O₅), este neutralizat în două trepte: în prima treaptă, până la raport N:P = 0,8, iar în treapta a doua, până la raport N:P = 1,3. Fosfatul amoniacal cu proprietăți bune, neaglomerabil, se poate obține dacă în primă fază are loc neutralizarea acidului fosforic până la un raport

N:P = 1,5-1,6, iar în faza următoare, prin adaos de acid fosforic, să scadă valoarea acestui raport N:P = 1 [52].

Într-un alt procedeu, reacția de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac, are loc într-o autoclavă cu agitator la o presiune de 2 ata, 170°C și pH = 3,8-4,2. Rezultă o masă de reacție cu 10% umiditate.

Un alt procedeu constă în neutralizarea acidului fosforic în prima treaptă până la pH = 2,5, la o temperatură de 117 - 120° și un raport NH₃:H₃PO₄ = 0,67 - 0,75. Pulpa ce conține 19% apă, este neutralizată în treapta a doua într-un amonizator granulator cu amoniac lichid. Rezultă un produs de tipul 12-53-0.

În alt procedeu, acidul fosforic se neutralizează cu amoniac, până la pH = 4 - 4,2, când precipită fierul, aluminiul și alte impurități care se filtrează.

Filtratul se neutralizează cu NH₃ până la pH = 4,5-6, în prezență de EDTA sau acid nitrilacetic, care leagă restul de impurități. Prin eliminarea impurităților se favorizează formarea de cristale de fosfat monoamoniacal.

2.1.2.2. Procedee de obținere ale fosfatului diamoniacal

Un procedeu constă în obținerea fosfatului diamoniacal din acid fosforic termic (54% P₂O₅) și amoniac. Reactanții se introduc continuu, în raport NH₃:H₃PO₄ = 2:1, la 60°C. Valoarea pH-ului în soluție este pH = 6, ceea ce permite menținerea unui conținut minim de amoniac în gazele ce părăsesc evaporatorul. După evaporare sub vid, soluția se supune cristalizării și apoi centrifugării.

Conform unui alt procedeu, acidul fosforic cu 47% P₂O₅, este neutralizat în prima treaptă până la raportul NH₃:H₃PO₄ = 0,68 - 0,7, la 110 - 120°C, iar în treapta a doua până la raportul NH₃:H₃PO₄ = 1,35 - 1,4, când rezultă o pulpă cu 19 - 20% umiditate, ce se supune centrifugării.

Acidul fosforic de extracție se neutralizează cu amoniac (raport molar NH₃:H₃PO₄=1,65-1,9), la 50-80°C. Cristalele de fosfat diamoniacal se centrifughează.

În alt procedeu, acidul fosforic de extracție (28-35% P₂O₅), este neutralizat în prima treaptă până la pH = 6,3 - 6,4, iar în treapta a II-a până la pH = 7,4 - 8, folosind exces de amoniac. Se obține o pulpă formată din fosfat diamoniacal.

2.1.2.3. Procedee de obținere a amofosului

Procedee ce utilizează acid fosforic diluat

Procedeu cu uscător cu pulverizare, cu granulator și uscător tambur. Conform acestui procedeu, acidul fosforic de extracție (25 - 30% P_2O_5), se neutralizează cu amoniac la $pH = 4,5 - 5$, când rezultă o pulpă cu 50 - 55% apă. După uscare prin pulverizare și apoi granulare, rezultă un produs cu 6 - 7% umiditate. Acesta este uscat cu gaze de ardere și apoi sortat. Aceste procedee necesită o aparatură simplă, însă uscătoarele prin pulverizare sunt voluminoase și produc o cantitate mare de gaze ce conțin amoniac.

Procedee cu uscător-granulator cu pulverizare și strat fluidizat. În acest procedeu, acidul fosforic cu 25 - 28% P_2O_5 este neutralizat la $pH = 5 - 5,5$, la 100 - 110°C când rezultă o pulpă cu 36 - 40% umiditate. Pulpa este dispersată cu aer comprimat la partea superioară a aparatului de uscare-granulare, unde în echicurent circulă gazele de ardere la 700°C. În stratul fluidizat are loc creșterea granulelor, iar menținerea acestora în strat fluidizat, se realizează cu gaze la o temperatură de 180°C.

Procedee cu evaporatoare sub vid și granulator-uscător tambur. Acidul fosforic de extracție (23 - 28% P_2O_5) purificat în prealabil, este neutralizat cu amoniac, la $pH = 5,5$, la 100 - 105°C, când rezultă o pulpă cu 55 - 65% apă. Pulpa este concentrată în evaporatoare peliculare. Evaporarea se realizează în trei trepte: la 75, 100 și 115°C. Pulpa se supune granulării, într-un granulator-uscător, în echicurent cu gazele de ardere. Aceste procedee permit utilizarea acidului fosforic diluat, însă evacuează un volum mare de gaze.

Procedee ce utilizează acid fosforic concentrat

Procedee cu amonizator-granulator și uscător-tambur. Acidul fosforic cu 52 - 54% P_2O_5 este neutralizat cu amoniac la un raport molar $NH_3:H_3PO_4 = 0,5 - 0,75$ și o temperatură de 115 - 125°C, în două neutralizatoare și apoi în neutralizatorul-granulator, până la raportul $NH_3:H_3PO_4 = 1,05$.

În timpul neutralizării se evaporă o mare parte din apă, astfel încât, după neutralizator rezultă o pulpă cu 17 - 18% umiditate, iar după amonizatorul-granulator, o pulpă cu 2,5 - 3,5% umiditate. Produsul granulat finit, este răcit în

strat fluidizat. Gazele de la neutralizare și uscare sunt spălate cu acid fosforic, iar soluția este recirculată la neutralizare.

Aceste procedee permit obținerea atât a amofosului, cât și a fosfatului diamoniacal și a altor tipuri de produse NP și NPK. Cu ajutorul acestui procedeu se poate obține și fosfatul monoamoniacal. În acest scop este necesar ca în preneutralizator să se realizeze un raport $N:P = 0,6$, iar în amoniatorul-granulator, raportul $N:P = 1$.

Conform unui alt procedeu, în primul reactor are loc neutralizarea acidului fosforic termic, la $100 - 115^{\circ}\text{C}$, până la raportul molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 1,3 - 1,4$, la $\text{pH} = 5$, când rezultă o pulpă, ce ulterior este neutralizată într-un granulator-amonizator. Se realizează un raport molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 1,85 - 1,9$.

Produsul granulat rezultat, cu circa 4% apă, este uscat într-un uscător tambur, cu ajutorul gazelor de ardere. Produsul finit se răcește în strat fluidizat și este pudrat cu kieselgur.

Procedee cu amestecător-granulator și uscător tambur. Procesul de neutralizare are loc la 105°C și o cantitate mare de apă se evaporă pe seama căldurii de reacție, astfel încât, la ieșirea din reactoare, masa de reacție conține 17% umiditate. Granularea se realizează prin amestecul masei de reacție cu produs solid recirculat, iar uscarea produsului se face cu gaze de ardere. Produsul granulat este sortat.

Într-un alt procedeu, neutralizarea acidului are loc consecutiv în două neutralizatoare, iar granularea într-un amestecător.

Procedee cu amonizare în reactoare tubulare și pulverizare în turnuri. Acidul fosforic (52 - 54% P_2O_5) este neutralizat cu amoniac la presiune de 3 - 3,5 ata și $\text{pH} = 4 - 5$, într-un reactor tubular la $180 - 200^{\circ}\text{C}$, iar masa de reacție rezultată este granulată într-un turn, în care circulă în contracurent aerul. Produsul granulat este sortat.

În reactorul tubular se poate introduce și acid fosforic (30 - 40% P_2O_5) împreună cu amoniac lichid, la presiunea de 3,5 ata și temperatura de $115 - 125^{\circ}\text{C}$, rezultând o suspensie de fosfați de amoniu. Suspensia se introduce în granulatorul-atomizor. Datorită reducerii presiunii, are loc o evaporare rapidă a apei. Când produsul a atins o anumită granulație, este trecut în granulatorul tambur, după care se usucă și se sortează.

- Un alt procedeu constă în neutralizarea cu amoniac a acidului fosforic de extracție (38 - 43% P₂O₅), pulverizat în turnuri (pentru obținerea produsului solid este indicat să se lucreze cu acid fosforic cu un conținut de minim 45% P₂O₅). Produsul de la baza turnului, lichid sau solid, poate fi folosit la obținerea îngrășămintelor mixte, granulându-se împreună cu uree și săruri de potasiu. Comparativ cu alte procedee, cheltuielile de investiție sunt mai reduse, iar pierderile de amoniac mai mici.

- Procedee cu amonizare sub presiune și granulare în granulator-uscător tambur. În cadrul acestui procedeu, amonizarea are loc la o presiune de 2,5 - 3 ata, la pH = 4,5 - 5 și 130 - 140°C, când rezultă o pulpă cu 23 - 25% umiditate. Pulpa împreună cu returul este introdusă în granulatorul-uscător, în echicurent cu gazele de ardere. Produsul granulat este sortat.

2.2. Fosfați de metal - amoniu [47-49, 52, 53-55]

Fosfații de metal-amoniu pot fi utilizați ca îngrășăminte primare cu microelemente. Ei conțin microelementul legat chimic de azot și fosfor, ceea ce determină o eficiență sporită a procesului de asimilare a îngrășământului de către plante.

2.2.1. Fosfatul de zinc - amoniu

a) Proprietăți

Fosfatul de zinc - amoniu se prezintă sub formă anhidră ZnNH₄PO₄, cristalele sunt anizotrope de formă rombică.

b) Obținere

Fosfatul de zinc - amoniu se obține prin prelucrarea soluțiilor de clorură de zinc cu fosfat diamoniacal și amoniac, conform reacției:



În industria metalurgică precum și la prelucrarea deșeurilor de zinc cu acid clorhidric, rezultă soluții reziduale concentrate de clorură de zinc, din care zincul poate fi valorificat ca fosfat de zinc - amoniu.

Procesul de obținere a fosfatului de zinc - amoniu se desfășoară în două faze. În prima fază, soluția de clorură de zinc se tratează cu fosfat diamoniacal

(solid sau soluție saturată), iar în faza a doua, masa de reacție obținută se neutralizează suplimentar cu amoniac.

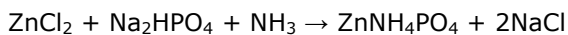
Parametrul de control al fazei de neutralizare este pH-ul masei de reacție.

Între pH-ul masei de reacție și raportul $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$, respectiv $\text{NH}_3: (\text{Zn}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$, există o dependență bine definită, caracteristică fiecărui tip de soluție.

Gradul de separare al zincului din soluție, sub formă de fosfat de zinc - amoniu, este influențat de parametrii procesului: pH-ul final al masei de reacție, concentrația soluției de clorură de zinc, raportul $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Zn}^{2+}$, durata procesului, temperatură.

Gradul de separare al zincului este influențat în cea mai mare măsură de pH-ul final al masei de reacție [54,59-65].

Fosfatul de zinc - amoniu poate fi obținut și prin tratarea soluțiilor sărurilor de zinc cu o soluție de fosfat disodic, în mediu slab amoniacal și în prezența sărurilor de amoniu [48]:

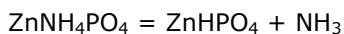


O altă metodă de obținere a fosfatului de zinc - amoniu o constituie tratarea soluțiilor de amoniacați de zinc cu acid fosforic.

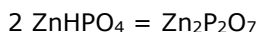
c) Comportament termic [50]

Descompunerea termică a ZnNH_4PO_4 este asociată cu următoarele reacții:

- îndepărtarea amoniacului din sarea anhidră formată:



- eliminarea apei structurale asociată cu condensarea anionică, urmată de cristalizarea pirofosfatului format:



2.2.2. Fosfatul de cupru – amoniu

a) Proprietăți

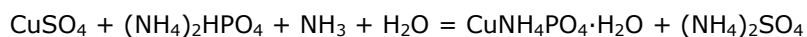
Fosfatul de cupru - amoniu se prezintă sub formă de monohidrat $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Cristalele de fosfat de cupru - amoniu sunt anizotrope de formă cubică. Produsul este stabil până la temperatura de 205°C.

În intervalul de temperatură 205 - 340°C, pierde apa de cristalizare. Până la temperatura de 420°C, se elimină NH₃. De la 420 - 480°C, are loc transformarea fosfatului în pirofosfat și pierderea apei de constituție.

Fosfatul de cupru - amoniu monohidrat poate fi utilizat ca îngrășământ complex primar conținând cupru, ca fosfat tehnic sau la obținerea îngrășămintelor solide pe bază de cupru.

b) Obținere

Fosfatul de cupru - amoniu monohidrat se obține prin prelucrarea soluțiilor de sulfat de cupru cu fosfat diamoniacal și amoniac, conform reacției [54, 55]:



Soluțiile de sulfat de cupru sunt soluții reziduale, rezultate din diferite ramuri industriale.

Gradul de separare a cuprului din soluție, sub formă de fosfatul de cupru - amoniu monohidrat, este influențat de următorii parametri ai procesului: pH - ul final al masei de reacție, concentrația soluției de sulfat de cupru, raportul (NH₄)₂HPO₄:Cu²⁺, durata procesului, temperatură. Gradul maxim de separare a cuprului se realizează în domeniul de pH = 4,5-6,5, la un raport (NH₄)₂HPO₄:Cu ≥ 1,02:1. Pentru obținerea unui precipitat ușor de decantat, filtrat și spălat, este necesară o durată a procesului de 45 de minute și o temperatură de 35°C. În condiții optime se realizează un grad de separare a cuprului de circa 100%.

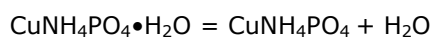
Fosfatul de cupru - amoniu monohidrat poate fi obținut din oxid de cupru, acid fosforic și amoniac gazos.

Din soluțiile puternic amoniacale ale oxidului de cupru, în exces de acid fosforic, precipită fosfatul complex (NH₄)₂Cu(NH₃)₂(PO₄)₂·7H₂O, prin a cărui prelucrare cu apă, la o temperatură de 35°C, se formează CuNH₄PO₄·H₂O.

c) Comportament termic [5]

Descompunerea termică a CuNH₄PO₄·H₂O este asociată cu următoarele reacții:

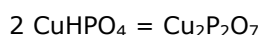
- deshidratarea hidratului cristalin:



- îndepărtarea amoniacului din sarea anhidră formată:



- eliminarea apei structurale asociată cu condensarea anionică, urmată de cristalizarea pirofosfatului format:



2.3. Polifosfați de amoniu cu microelemente

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

Prin amestecarea topiturii de polifosfați de amoniu cu o soluție de săruri de zinc și granulare în strat fluidizat se obține polifosfat de amoniu cu 1,8% Zn. De asemenea, prin granulara polifosfaților de amoniu cu praf de zinc (deșeu de la obținerea zincului), se obțin îngrășăminte complexe cu zinc.

Prin adăugarea unor deșeuri ce conțin oxizi metalici, la topitura de polifosfați de amoniu, se obțin îngrășăminte NP cu microelemente, solubile în apă.

Conținutul de microelemente este cuprins în intervalul 0,05 - 0,9%.

CAPITOLUL 3. VALORIFICAREA DEȘEURILOR INDUSTRIALE ÎN VEDEREA OBȚINERII ÎNGRĂȘĂMINTELOR CU MICROELEMENTE

3.1. Deșeurile industriale, surse importante de microelemente

Ținând seama de ritmul rapid în care se dezvoltă industria, de introducerea tot mai accentuată în viața noastră a elementelor civilizației moderne, o problemă de importanță vitală este protejarea mediului înconjurător. Sunt necesare măsuri riguroase pentru combaterea noxelor industriale, preîntâmpinarea poluării apelor și aerului, protecția pădurilor și a locurilor considerate monumente ale naturii.

În acest sens, prelucrarea reziduurilor are un rol important la rezolvarea problemelor legate de protecția mediului înconjurător. Ea reprezintă ultima verigă din lanțul proceselor de producție. Sunt prevăzute concepte pentru dezafectare, în care reziduurile sunt evitate sau valorificate astfel încât rămâne numai un rest care trebuie prelucrat [66].

În același timp, ajunsă la o dezvoltare tehnică și tehnologică neîntrezărită cu ani în urmă, omenirea s-a văzut deodată pusă în fața unei situații deosebit de dificile: rezerva limitată de materii prime disponibile și exploatabile prin tehnologiile cunoscute.

Căile de depășire a acestei crize s-au impus de la sine: reconsiderarea resurselor de materii prime pe baza perfecționării tehnologiilor de extracție convenționale și stabilirii de noi tehnologii, pentru a face exploatabile și resursele mai demult neglijate, intensificarea cercetărilor pentru descoperirea de noi resurse, reintroducerea în circuitului economic a materialelor re folosibile.

Marea majoritate a materialelor refolosibile, nu se pot utiliza direct în forma în care au fost colectate. Ca urmare, acestea sunt doar potențial refolosibile. Transformarea lor în materiale direct refolosibile necesită o prelucrare tehnologică adecvată, care să le confere valoare. Doar în urma acestei valorificări, materialul potențial refolosibil este transformat în direct refolosibil, care poate fi chiar un produs utilizabil ca atare, sau sub formă de materie primă sau semifabricat. Sub aceste forme, materialul refolosibil este reintrodus în circuitul economic, alături sau în locul altor produse, materii prime sau semifabricate similare, dar provenite din resurse primare [66, 67].

Problema valorificării unor reziduuri industriale pentru obținerea îngrășămintelor cu microelemente este de strictă actualitate în condițiile crizei de energie și de materii prime.

Mult timp, aplicarea îngrășămintelor cu microelemente era considerată doar un remediu împotriva bolilor plantelor, știind că microelementele au un rol specific complex și esențial în metabolismul organismelor vii. Astăzi, însă, se consideră această aplicare ca un mijloc eficace de creștere a randamentului recoltelor.

În același timp, volumul fizic al îngrășămintelor cu microelemente este mai redus decât cel al îngrășămintelor chimice convenționale.

De exemplu, dozele de îngrășămintă chimice cu azot aplicate sunt de ordinul a 150 - 200 kg /ha, iar cele pe bază de zinc de 450 - 1000 g/ha.

Modul de obținere a îngrășămintelor cu microelemente este determinat de două aspecte importante: sursa de microelemente și forma de utilizare a lor (îngrășămintă primare cu microelemente sau îngrășămintă de bază cu microelemente) [68].

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

Surse importante și ieftine de microelemente constituie deșeurile solide și lichide rezultate în urma unor procese tehnologice industriale, dar și apele reziduale care conțin ioni ai metalelor grele.

Aceste resurse pot fi utilizate direct sau în urma prelucrării lor. Ionii metalici conținuți în reziduurile solide precum și în apele reziduale din industria metalurgică prelucrătoare, siderurgică, minieră, etc., pot fi recuperați sub forma unor săruri și reintroduși în procesele tehnologice consumatoare de astfel de materii prime deficitare.

3.2. Valorificarea deșeurilor industriale solide la obținerea îngrășămintelor cu microelemente

3.2.1. Zguri [68-76]

Zgurile, utilizate pe soluri acide, contribuie la îmbunătățirea fertilității solului, micșorând valoarea acidității libere și hidrolitice, fiind în același timp surse excelente de microelemente. Eficacitatea zgurilor depinde de compoziția acestora și de dimensiunile particulelor.

Zgurile sunt în general supuse procesului de recuperare a metalelor [69, 73].

Zgura din procesul de elaborare a fontei, care se sfărâmă ușor, în stare măcinată, se prezintă sub formă de praf gri-albicios, are $\text{pH} = 9,6$ și conține: 5,5% Al, 12 - 29% Ca, 1,88% Fe, 1,33% Mn, 0,37% Mg, 0,009% Cu, 0,012% Zn, 0,003% Co și 46,73% Si.

Zgura din procesul de elaborare a oțelului, se prezintă sub forma unei mase vitroase, neomogene, se macină ușor, are culoare negru-verzui, $\text{pH} = 7,5$ și conține 2,37% Al, 0,44% Ca, 0,12% Mg, 9,98% Mn, 9,84% Fe, 0,042% Cu, 0,022% Zn, 0,002% Co și 49,39% Si [53].

Zgura de furnal, rezultată în timpul prelucrării minereurilor în uzinele metalurgice conține: 7,8 - 10,2% Zn, 0,17 - 0,47% Mn, 0,015 - 0,054% B și alte microelemente.

Zgurile rezultate la topirea alamei conțin 48,6% Zn și 7,3% Cu. Utilizarea acestor zguri pentru obținerea îngrășămintelor cu microelemente (mai ales cu zinc) s-a dovedit a fi deosebit de avantajoasă (de exemplu, 3 kg zgură înlocuiesc 1 kg ZnSO_4) [77-79].

Prelucrarea cu acid sulfuric a zgurilor obținute la topirea concentratelor cuproase prin procesul hidrometalurgic de topire în suspensie, permite obținerea soluțiilor în care ionii metalici (Zn, Cu, Fe) se găsesc sub forma de sulfat, ce pot fi folosite ca surse de microelemente [53].

Zgura obținută la retopirea fosfuri de cupru este utilizată ca și aditiv cu conținut de cupru, în proporție de 3 - 6%, la obținerea fosfatului de amoniu cu conținut de cupru. Zgura se adaugă în faza de amonizare a acidului fosforic, uscare și granulare și conduce la formarea unor granule cu porozitate mare și capacitate ridicată de absorbție a uleiului, în condițiile păstrării unei bune rezistențe mecanice și a unor proprietăți fertilizante remarcabile [84].

Introducerea zgurii obținute la retopirea zgurii de cupru în faza de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac, permite obținerea ortofosfaților de amoniu cu cupru, cu proprietăți agrochimice bune.

Prin încorporarea zgurii de turnătorie (10 - 11% Mn) în topitura NP sau NPK înainte de granulare se obțin îngrășăminte complexe cu mangan (0,1 - 0,3% Mn), care mai conțin și microelementele Fe, Zn și Cu.

Introducerea în topitură a zgurii de oțelărie și a molibdatului de amoniu, permite obținerea de îngrășăminte NP și NPK cu Mn (0,1 - 0,3%) și Mo (0,005%), care mai conțin fier, zinc și cupru. Manganul se leagă parțial sub formă de fosfat de mangan-amoniu monohidrat, produs solubil în citrat de amoniu și asimilabil de către plante [63].

3.2.2. Șlamuri

În cazul utilizării șlamului de mină, îngrășămintele NP și NPK, pe lângă zinc, mai conțin și microelementele mangan, fier și cupru. Prin încorporarea unei surse de zinc în îngrășămintele complexe nu se modifică compoziția de fază a îngrășământului, zincul legându-se doar într-o anumită proporție, sub formă de ortofosfat de zinc - amoniu, produs solubil în citrat de amoniu și asimilabil de către plante [85-88].

Utilizarea nămolului de la apele de mină, permite obținerea îngrășămintelor complexe cu polimicroelemente [53].

Acest nămol este adăugat în timpul uscării, în procent de 7,5-10% (greutate) din masa produsului finit. Acesta crește fracțiunea solubilă a zincului disponibil [88, 92].

Suspensiile fine, insolubile în apă, ale combinațiilor cuprului (sau deșeuri industriale cu conținut de asemenea elemente), care au fost supuse unui proces mecanic de activare, se amestecă cu șlamurile metalurgice oxidice foarte bine mărunțite și se granulează. Raportul de masă al componentei cu conținut de cupru și zgură este de 1 : (4-200) [87].

3.2.3. Catalizatori uzați

Catalizatorii sunt cheia proceselor chimice eficiente, deoarece ei măresc viteza de reacție, fără a se consuma substanțial. În cursul reacțiilor competitive la care participă, catalizatorii sunt convertiți în specii care nu mai au capacitate catalitică. De aceea ei, trebuie să fie regenerați sau înlocuiți [93-100].

Cei mai mulți catalizatori solizi sunt materiale anorganice poroase.

În procesul de conversie a oxidului de carbon cu vapori de apă, în practica industrială se folosesc două tipuri de catalizatori: catalizatori de temperatură medie și catalizatori de temperatură joasă [121, 130].

Catalizatorii de temperatură joasă sunt pe bază de oxid de cupru, oxid de zinc și oxid de crom (30% CuO, 30% ZnO, 38% Cr₂O₃ și 2% liant), oxid de cupru și oxid de zinc, oxid de cupru și oxid de aluminiu, oxid de cupru, oxid de zinc și oxid de aluminiu.

Catalizatorii de temperatură joasă sunt foarte sensibili la otrăvirea de către compușii sulfului, concentrația maximă admisă a acestora fiind de 0,1-10 mg/m³ (în funcție de catalizatorul folosit și condițiile procesului).

Ei își reduc activitatea în timp și devin uzați, respectiv trebuie înlocuiți și constituie un deșeu. Pentru protecția mediului ei trebuie prelucrați în vederea recuperării zincului și cuprului sub formă de produși utili [131, 146].

Adăugarea de deșeuri cu microelemente în procesul de amestecare a fosfatului mono și diamoniacal, duce la obținerea îngrășămintelor de tip amofos, cu un conținut de microelemente de 0,2 - 2,5%. Ca deșeuri cu microelemente, se folosesc catalizatori de temperatură joasă de la sinteza amoniacului sau catalizatori pe bază de zinc de la conversia monoxidului de carbon [147].

3.2.4. Alte deșeuri

Neutralizarea reziduurilor rezultate la fabricarea acidului sulfuric cu Ca(OH)_2 , conduce la formarea unui precipitat ce conține 8,2 - 10,6% Zn, 1,2 - 3,8% Cu, 0,3 - 0,5% Mn, 0,1 - 3,7% Fe, 1,6 - 3,1% Mg, 11 - 22% Ca, 29,3 - 39,7% SO_4^{2-} și numai 0,0013 - 0,002% As și 0,1 - 0,6% F. Adaosul acestui precipitat cu conținut de microelemente în proporție de 2-4% în cursul procesului de fabricare a fosfatului de amoniu (după faza de neutralizare a H_3PO_4 cu NH_3), determină obținerea unui îngrășământ cu 0,4 - 1,4% Zn, 0,26 - 0,34% Mn, 0,3 - 0,5% Cu și 0,04 - 0,06% Mo. Fosfații de amoniu îmbogățiți pe această cale cu microelemente se caracterizează prin capacitate antihigroscopică și antiaglomerare mărită.

Cuprul conținut în praful de cenușă rezultat din industria metalurgică, poate fi recuperat cu acid fosforic de extracție, ce conține 20,7% P_2O_5 . Acidul fosforic folosit la recuperarea cuprului, poate fi neutralizat cu amoniac gazos, la $\text{pH} = 4,5$ și uscat la 95 -100°C, cu obținerea de fosfat de amoniu cu conținut de cupru [146, 148, 149].

Prin adăugarea de oxizi metalici (deșeuri) la topitura de polifosfat de amoniu, se obțin îngrășăminte cu microelemente, solubile în apă [150, 156].

La fabricarea polifosfaților de amoniu cu microelemente, prin reacția dintre polifosfați cu compuși ai zincului, urmată de neutralizarea cu amoniac gazos și granulare, sursa de zinc constă în vapori condensați de la reciclarea deșeurilor (fierul vechi) [157, 160].

3.3. Valorificarea deșeurilor industriale lichide la obținerea îngrășămintelor cu microelemente

3.3.1. Soluții reziduale [59]

Soluțiile reziduale de clorură de zinc, sulfat de cupru, sulfat de mangan și clorură de cobalt, provenite din industria chimică și metalurgică pot fi folosite ca sursă de microelemente la obținerea îngrășămintelor complexe primare cu microelemente de tipul fosfaților de metal-amoniu [57].

Procesul de obținere a fosfaților de metal-amoniu constă în prelucrarea cu fosfat diamoniacal și amoniac a soluțiilor reziduale corespunzătoare.

Acest proces tehnologic nepoluant asigură o recuperare avansată a cationilor (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+}) din soluțiile reziduale industriale și valorificarea lor sub formă de produși valoroși – fosfați de metal-amoniu (îngrășăminte complexe primare cu microelemente, respectiv fosfați tehnici) [57, 161].

Reziduul provenit de la fabricarea acidului sulfuric, după neutralizare cu hidroxid de calciu, formează un precipitat cu conținut de 8,2-10,6% Zn, 1,2-3,8% Cu, 0,3-0,5% Mn, 0,1-3,7% Fe, 1,6-3,1% Mg, 11-22% Ca, și 29,3-39,7% SO_4^{2-} . Adăugarea de precipitat (ce conține 2-4% microelemente), în timpul fabricării amofosului (înaintea neutralizării în procedeul umed a acidului fosforic cu amoniac), duce la formarea unui amofos, cu următoarea compoziție a microelementelor: 0,4-1,4% Zn, 0,26-0,34% Mn, 0,5-0,3% Cu și 0,04-0,06% Mn. Amofosul astfel preparat prezintă proprietăți de rezistență mecanică și higroscopicitate îmbunătățite. Aplicarea îngrășămintelor îmbogățite cu microelemente este mai eficientă decât aplicarea îngrășămintelor neîmbogățite și adăugarea suplimentară a îngrășămintelor cu microelemente [162, 164].

3.3.2. Ape reziduale

În prezent, recuperarea metalelor grele din apele industriale este deosebit de importantă pentru reducerea problemelor de mediu, problemelor de sănătate și economice.

Substanțele valorificabile din apele reziduale, care provin din industria de prelucrare a metalelor neferoase, industria siderurgică, industria metalurgică, mine, etc., sunt metalele grele, care obținute sub forma sărurilor lor, pot fi utilizate ca îngrășăminte primare cu microelemente, sau reintroduse în unele procese tehnologice [165-169].

Apele reziduale de la galvanizare, cu conținut de zinc, au fost tratate cu o soluție de $Ca(OH)_2$ 20%, obținându-se îngrășăminte cu conținut de zinc. Administrând 15-33 kg zinc/ha, sub forma îngrășămintelor cu zinc astfel obținute, s-a permis sporirea producției, a conținutului în amidon în materia uscată a boabelor de cereale [170].

Sulfatul de zinc pur ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) se poate obține din apele reziduale ce conțin ZnCl_2 , rezultate în urma procesului de clorometalizare a copolimerului granulat stiren-divinilbenzen.

Apele reziduale rezultate în anumite procese industriale (procesul de zincare), conțin clorură de zinc (circa 35%) și clorură de fier (circa 3%). Prin tratarea cu amoniac a acestor ape, se poate elimina concomitent atât clorul, cât și zincul, sub formă de cloruri complexe de zinc-amoniu, care înglobează și fierul [171].

Pentru îndepărtarea din apele reziduale orășenești a metalelor Zn, Cu, Cr, s-au utilizat sulfuri și nămoluri active. S-a stabilit că 90-95% Zn, Cu și Cr, la un pH apropiat de cel neutru, după amestecare cu sulfuri și nămoluri active, se sedimentează în decurs de 5 minute și se îndepărtează din apa reziduală prin metoda separării fazelor. Nămolul rezultat cu concentrații reziduale ale ionilor Zn^{2+} și Cu^{2+} , se poate utiliza direct la obținerea îngrășămintelor cu microelemente [172, 173].

S-a studiat eliminarea ionilor de Cu^{2+} și Ni^{2+} din apa reziduală provenită de la electroliza cuprului cu un conținut de 1,42g/L Cu^{2+} și 0,61g/L Ni^{2+} prin absorbție pe serpentin de Banat, regenerat termic. Adsorbția s-a realizat în trei trepte, realizând o reducere a concentrației ionilor de cupru și nichel din apă până la 0,001 mg/L. Serpentinul epuizat poate fi folosit ca pudrant pentru îngrășămintele complexe și totodată ca sursă de microelemente [174, 175].

Datorită regulamentelor sanitare tot mai severe, cât și a prețului ridicat al cuprului pe piața mondială, toate apele reziduale provenite din metalurgia cuprului și de la prelucrarea obiectelor din cupru și a aliajelor pe bază de cupru, se tratează prin cristalizarea sulfatului de cupru, care necesită neutralizarea acidului uzat cu oxid de cupru, cementarea, care constă în trecerea lichidului peste șpan de fier sau alte deșeuri de la prelucrarea fierului sau oțelului, electroliza lichidului de la decapare pentru recuperarea cuprului și regenerarea acidului și în final, folosirea de rășini schimbătoare de ioni.

Cristalizarea sulfatului de cupru se face sub formă de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, din soluția reziduală din care întreaga cantitate de acid liber rămas, a reacționat cu pilitură de cupru, reziduu de cupru sau oxid de cupru. Produsul rezultat poate fi folosit ca materie primă pentru mulți compuși ai cuprului, printre care și la obținerea de îngrășămintă chimice cu cupru.

Dacă apele reziduale provin de la decaparea alamei, și au un conținut ridicat în sulfat de zinc, cementarea se face cu reziduuri de tablă de zinc, operație prin care se neutralizează și acidul liber prezent, iar din soluția rezultată se recuperează sulfatul de zinc heptahidrat, care poate fi folosit la fabricarea îngrășămintelor chimice cu zinc [176, 177].

PARTEA a II-a. CERCETĂRI EXPERIMENTALE

CAPITOLUL 4. STUDII ASUPRA PROCESELOR DE OBȚINERE A FOSFAȚILOR DE METAL-AMONIU

4.1. Generalități

În scopul obținerii fosfaților de metal-amoniu unde metalul este zinc și cupru, s-au efectuat cercetări experimentale asupra procesului de separare a ionilor metalici din soluție.

Parametrul de control al procesului de separare a fost pH-ul masei de reacție.

În vederea obținerii acestor îngrășăminte complexe cu zinc și cupru, s-au determinat condițiile optime ale procesului: pH-ul masei de reacție, raportul molar Zn:Cu:P, concentrația reactanților și temperatura la care se obține un grad maxim respectiv, o concentrație reziduală minimă a ionilor metalici din soluții, sub formă de fosfați de metal amoniu cu ambele microelemente.

4.2. Modul de lucru

Pentru obținerea fosfaților de metal-amoniu (unde metalul este zinc și cupru), soluții reziduale de sulfat de zinc și sulfat de cupru au fost tratate cu fosfat diamoniacal, apoi masa de reacție a fost neutralizată cu soluție amoniacală. Procesul a avut loc sub agitare continuă, utilizând un agitator cu tija de sticlă.

Studiile s-au efectuat pentru 6 rapoarte molare Zn:Cu:P, astfel încât să se mențină raportul molar $Me^{2+}:P = 1:1$ și anume: Zn:Cu:P = 1:0:1;

Zn:Cu:P = 0,8:0,2:1; Zn:Cu:P = 0,6:0,4:1; Zn:Cu:P = 0,4:0,6:1; Zn:Cu:P = 0,2:0,8:1 și Zn:Cu:P = 0:1:1. În procesul de neutralizare cu amoniac are loc modificarea pH-ului masei de reacție. Întrucât pH-ul este parametrul de control al procesului, studiile de laborator au urmărit dependența acestuia în funcție de raportul molar $\text{NH}_3:\text{Me}^{2+}$ (unde $\text{Me}^{2+} = \text{Zn}^{2+}$, $\text{Me}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$ și $\text{Me}^{2+} = \text{Cu}^{2+}$).

Determinarea pH-ului masei de reacție s-a realizat cu un pH-metru Denver Instrument 250 [178].

După agitarea soluțiilor, precipitatele obținute au fost separate prin filtrare, iar în soluția rezultată au fost analizate concentrațiile reziduale ale ionilor metalici prin spectrometrie de absorbție atomică, utilizând un spectrofotometru de absorbție atomică Varian SpectrAA 110 [178].

Pentru obținerea fosfaților de metal-amoniu (unde metalul este zinc, cupru și zinc și cupru) s-au determinat condițiile optime ale proceselor de separare ale ionilor metalici din soluții. În acest scop, s-a studiat dependența concentrației reziduale, respectiv a gradului de separare a ionilor metalici de pH-ul masei de reacție, raportul molar Zn:Cu:P, concentrațiile inițiale ale reactanților și temperatură.

Produsele solide obținute au fost uscate în atmosferă și apoi au fost supuse unui studiu complex de analiză și anume: analiză chimică, spectroscopie FT-IR, difracție de radiații X și analiză termică.

Analiza P_2O_5 s-a realizat spectrofotometric, folosind soluții de vanadomolibdat [179], cu ajutorul spectrofotometrului Varian Cary 50, la lungimea de undă $\lambda = 460 \text{ nm}$.

Conținutul în azot amoniacal a fost determinat spectrofotometric, prin metoda cu reactiv Nessler, folosind spectrofotometrul Varian Cary 50, la lungimea de undă $\lambda = 425 \text{ nm}$.

Spectrele obținute prin spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR) s-au înregistrat la un spectrofotometru Prestige-21 Shimadzu în intervalul de frecvență $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$.

Spectrele de difracție de raze X în pulbere a fosfatului de zinc-amoniu, respectiv a fosfatului de cupru-amoniu și a amestecului de fosfat de zinc-amoniu și fosfat de cupru-amoniu, au fost înregistrate cu un difractometru PANalytical XpertPRO MPD cu tub de Cu. [180- 182].

Curbele TG și DTG au fost înregistrate cu o termobalanță Perkin Elmer Diamond TG/DTA Analyzer, în atmosferă dinamică – aer – debit 100 mL/min, utilizând creuzete de aluminiu. Temperatura maximă de încălzire a fost 550°C, la o viteză de 10°C/minut.

4.3. Rezultate experimentale

4.3.1. Studii privind dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar $\text{NH}_3:\text{Me}^{2+}$

Soluția reziduală de sulfat de zinc și sulfat de cupru a fost tratată cu soluție de fosfat diamoniacal la un raport molar $\text{Me}^{2+}:\text{P}^{5+} = 1:1$ (unde $\text{Me}^{2+} = \text{Zn}^{2+}$, $\text{Me}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$, $\text{Me}^{2+} = \text{Cu}^{2+}$), apoi amestecul de reacție a fost neutralizat cu amoniac.

În cadrul procesului de neutralizare s-a urmărit dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar $\text{NH}_3:\text{Me}^{2+}$, întrucât pH-ul este parametrul de control al procesului. Datele experimentale obținute sunt prezentate în tabelul 4.1 și figura 4.1.

După adaosul fosfatului diamoniacal, pH-ul masei de reacție a fost $\text{pH} \approx 3$, acesta reprezentând punctul de plecare al procesului de neutralizare. Se observă o dependență bine definită între pH-ul masei de reacție și raportul molar $\text{NH}_3:\text{Me}^{2+}$.

Din datele experimentale se observă că dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar $\text{NH}_3:\text{Me}^{2+}$ prezintă aceeași alură a curbei de neutralizare pentru cele șase rapoarte molare Zn:Cu:P studiate. pH-ul masei de reacție crește odată cu creșterea raportului molar $\text{NH}_3:\text{Me}^{2+}$.

Se poate constata că în cazul obținerii fosfaților de metal-amoniu cu un singur microelement, pentru neutralizarea masei de reacție este necesar un volum de soluție amoniacală mai mic decât în cazul obținerii amestecului de fosfați de cupru-amoniu cu fosfat de zinc amoniu.

Deasemenea, se observă că, pentru a atinge pH-ul de neutralizare $\text{pH}=7$, în cazul obținerii amestecului de fosfați de metal-amoniu, raportul molar respectiv cantitatea necesară de soluție amoniacală scade cu scăderea conținutului de zinc respectiv cu creșterea conținutului de cupru.

Tabelul 4.1. Dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar $\text{NH}_3:\text{Me}^{2+}$, la 25°C

Raport molar $\text{NH}_3:\text{Me}^{2+}$	Raport molar Zn:Cu:P					
	1:0:1	0,8:0,2:1	0,6:0,4:1	0,4:0,6:1	0,2:0,8:1	0:1:1
	pH					
0	3	3	3	3	3	3
0,01	3,2	3,2	3,1	3,1	3,1	3,1
0,02	3,4	3,35	3,2	3,2	3,2	3,18
0,03	3,6	3,62	3,4	3,3	3,35	3,28
0,04	3,7	3,71	3,6	3,4	3,55	3,4
0,05	3,8	3,82	3,8	3,6	3,79	3,6
0,06	4	4	4	3,8	4	3,8
0,07	4,2	4,2	4,2	4	4,3	4
0,08	4,6	4,4	4,4	4,3	4,5	5
0,09	4,7	4,65	4,6	4,5	4,7	6
0,1	4,8	4,7	4,8	4,8	5	6,5
0,11	5	4,85	5	5	5,5	7
0,12	6	5,1	5,5	6	6	
0,13	6,5	5,2	6	6,4	6,5	
0,14	7	5,5	6,4	6,7	7	
0,15		6	6,7	7		
0,16		6,4	7			
0,17		6,7				
0,18		7				

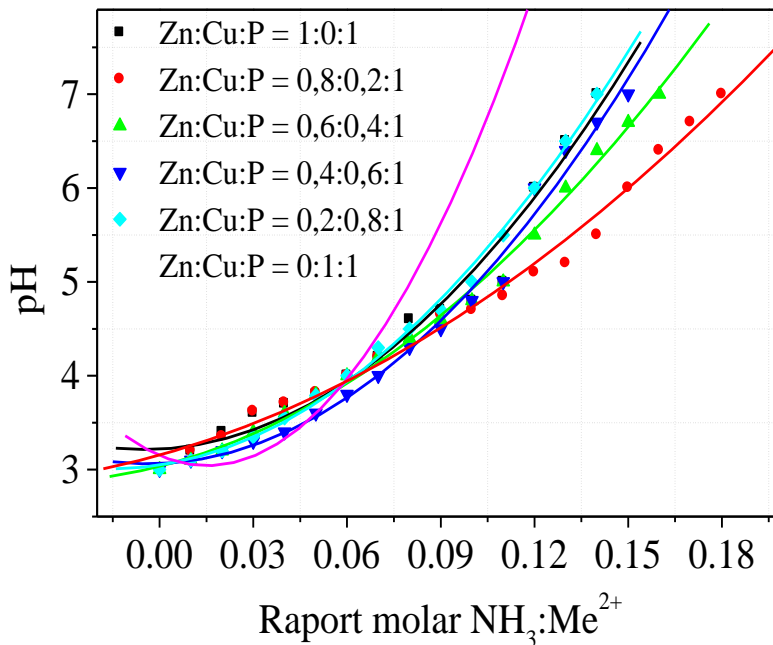


Figura 4.1. Dependenta pH-ului masei de reacție de raportul molar $\text{NH}_3:\text{Me}^{2+}$, la 25°C

4.3.2. Studii asupra procesului de separare a ionilor metalici din soluție [183-188]

Pentru determinarea condițiilor optime de separare a ionilor metalici din soluții în vederea obținerii fosfaților de metal-amoniu, s-a studiat dependența concentrației reziduale, respectiv a gradului de separare a acestora de pH-ul masei de reacție la cele 6 rapoarte molare Zn:Cu:P luate în studiu, concentrația inițială a reactanților și temperatură.

4.3.2.1. Influența pH-ului masei de reacție

S-a studiat dependența concentrației reziduale, respectiv a gradului de separare a ionilor metalici de pH-ul masei de reacție pentru cele 6 rapoarte molare Zn:Cu:P studiate.

a) Raport molar Zn:Cu:P = 1:0:1

Datele experimentale privind dependența concentrației reziduale, respectiv a gradului de separare a zincului de pH-ul masei de reacție, la raportul molar Zn:Cu:P = 1:0:1, la 25°C sunt prezentate în tabelul 4.2 și figurile 4.2 - 4.3.

Tabelul 4.2. Dependența concentrației reziduale, respectiv a gradului de separare a zincului de pH-ul masei de reacție, la raportul molar Zn:Cu:P = 1:0:1, la 25°C

pH	3	4	5	6	7
Concentrația reziduală a zincului, g/L	13,5	2,6	2,2	2,2	2,2
Gradul de separare al zincului, %	40,3	88,7	90,1	90,1	90,1

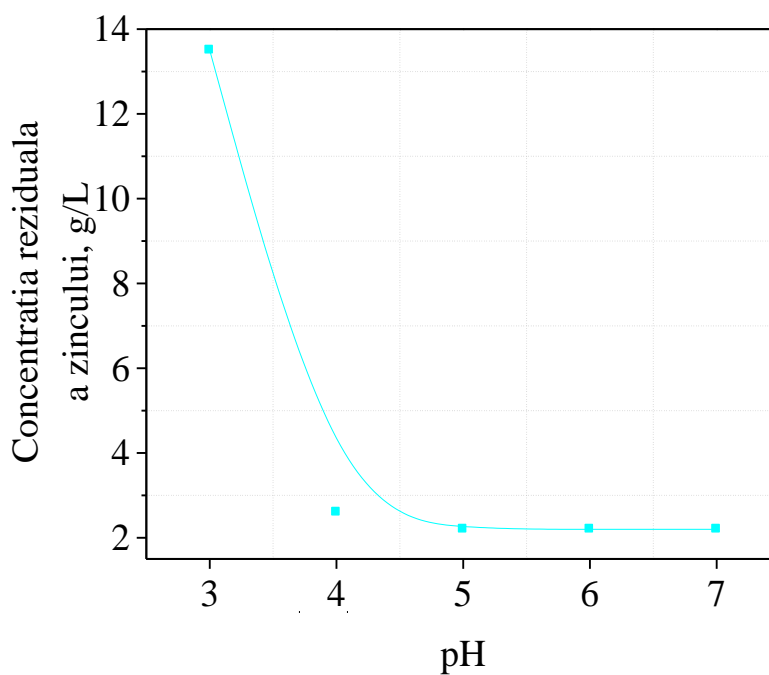


Figura 4.2. Dependența concentrației reziduale a zincului de pH-ul masei de reacție, la raportul molar Zn:Cu:P = 1:0:1, la 25°C

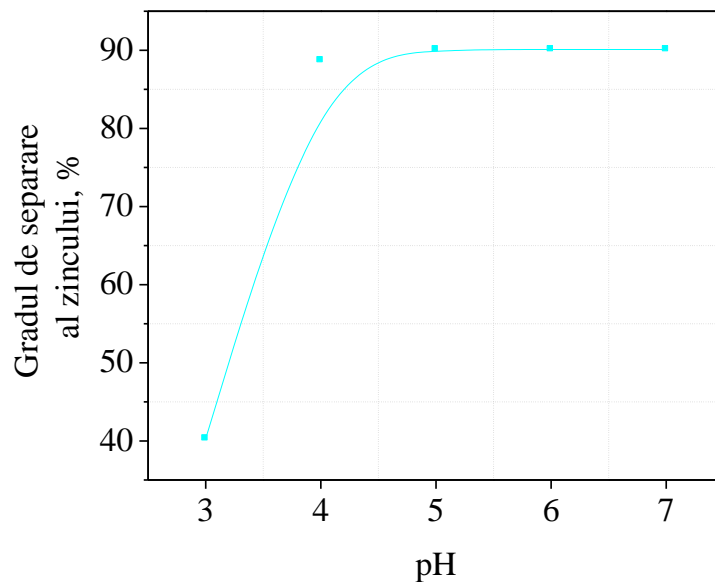


Figura 4.3. Dependența gradului de separare al zincului de pH-ul masei de reacție, la raportul molar Zn:Cu:P = 1:0:1, la 25°C

Din datele experimentale, se observă că odată cu creșterea pH-ului masei de reacție, are loc scăderea concentrației reziduale respectiv, creșterea gradului de separare a zincului, această influență fiind nesemnificativă pentru un pH al masei de reacție $\text{pH} > 5$. Astfel, putem considera pH-ul optim al masei de reacție pentru separarea zincului din soluție $\text{pH} = 6$, când se formează un precipitat ușor de decantat, filtrat și spălat.

b) Raport molar Zn:Cu:P = 0,8:0,2:1

Datele experimentale privind dependența concentrației reziduale, respectiv a gradului de separare a ionilor metalici de pH-ul masei de reacție, la raportul molar Zn:Cu:P = 0,8:0,2:1 la 25°C sunt prezentate în tabelul 4.3 și figurile 4.4 - 4.5.

Din datele experimentale, se observă scăderea concentrației reziduale a ionilor de zinc și cupru odată cu creșterea pH-ului masei de reacție, respectiv creșterea gradului de separare al acestora odată cu creșterea pH-ului masei de

reacție. La un pH al masei de reacție mai mare de pH=5, această influență este nesemnificativă.

Tabelul 4.3. Dependența concentrației reziduale, respectiv a gradului de separare a ionilor metalici de pH-ul masei de reacție, la raportul molar Zn:Cu:P =0,8:0,2:1, la 25°C

pH	3	4	5	6	7
Concentrația reziduală a zincului, g/L	13,2	4,4	4,1	4,1	4,1
Concentrația reziduală a cuprului, g/L	18,1	1,79	1,69	1,68	1,68
Gradul de separare al zincului, %	41,6	75,8	77,5	77,5	77,5
Gradul de separare al cuprului, %	29,3	65,0	67,0	67,1	67,1

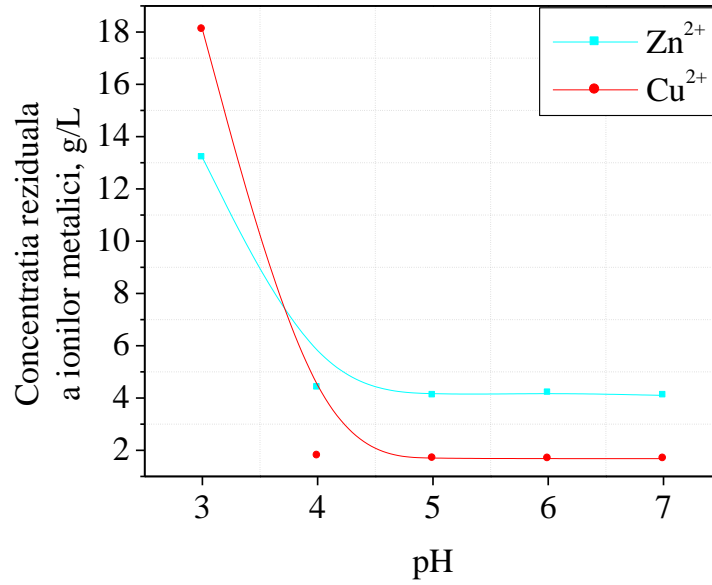


Figura 4.4. Dependența concentrației reziduale a ionilor metalici de pH-ul masei de reacție, la raportul molar Zn:Cu:P = 0,8:0,2:1, la 25°C

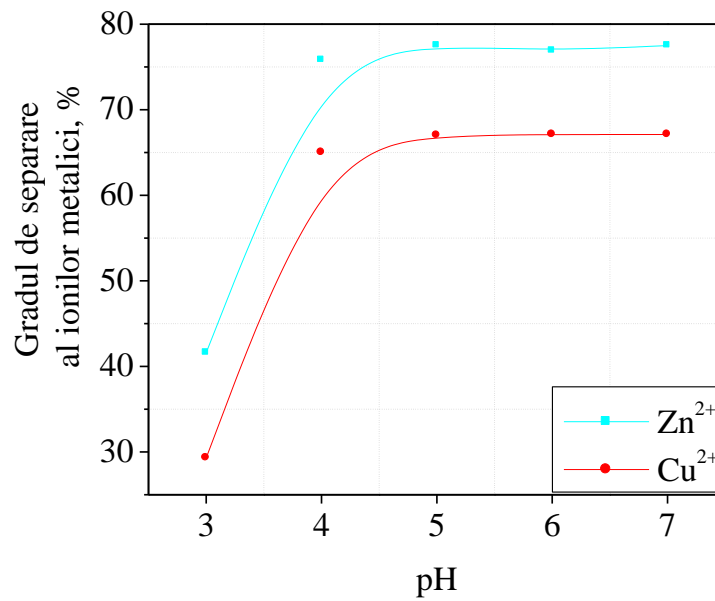


Figura 4.5. Dependența gradului de separare al ionilor metalici de pH-ul masei de reacție, la raportul molar Zn:Cu:P = 0,8:0,2:1, la 25°C

c) Raport molar Zn:Cu:P = 0,6:0,4:1

Datele experimentale privind dependența concentrației reziduale respectiv a gradului de separare a ionilor metalici de pH-ul masei de reacție, la raportul molar Zn:Cu:P = 0,6:0,4:1, și 25°C sunt prezentate în tabelul 4.4 și figurile 4.6 – 4.7.

Tabelul 4.4. Dependența concentrației reziduale, respectiv a gradului de separare a ionilor metalici de pH-ul masei de reacție, la raportul molar Zn:Cu:P = 0,6:0,4:1, la 25°C

pH	3	4	5	6	7
Concentrația reziduală a zincului, g/L	11,5	1,57	1,54	1,54	1,54
Concentrația reziduală a cuprului, g/L	16,0	3,8	3,7	3,5	3,5
Gradul de separare al zincului, %	49,1	65,1	65,8	65,8	65,8
Gradul de separare al cuprului, %	37,5	81,5	82,0	82,9	82,9

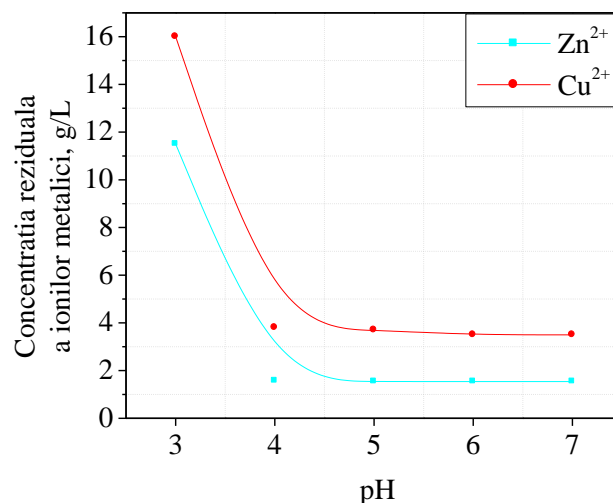


Figura 4.6. Dependența concentrației reziduale a ionilor metalici de pH-ul masei de reacție, la raportul molar Zn:Cu:P = 0,6:0,4:1, la 25°C

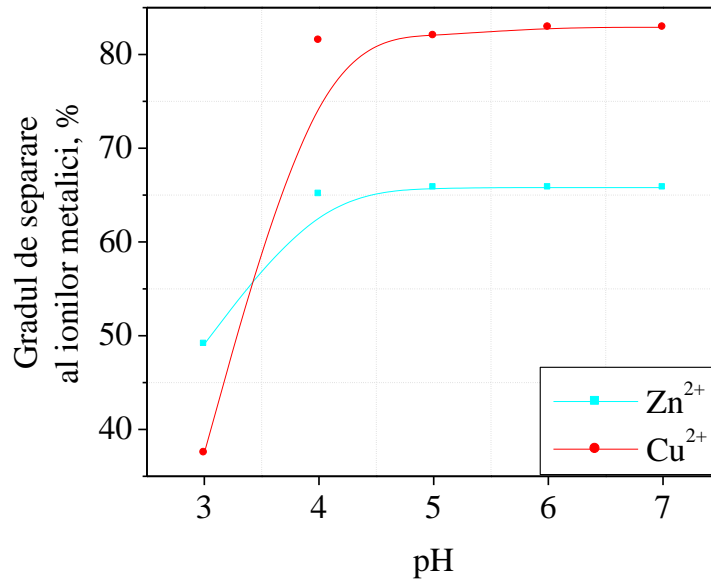


Figura 4.7. Dependența gradului de separare al ionilor metalici de pH-ul masei de reacție, la raportul molar Zn:Cu:P = 0,6:0,4:1, la 25°C

Din datele experimentale se observă că, odată cu creșterea pH-ului masei de reacție, are loc scăderea concentrației reziduale, respectiv creșterea gradului de separare al acestora. La un pH al masei de reacție mai mare de 5, această influență este ne semnificativă.

d) Raport molar Zn:Cu:P = 0,4:0,6:1

Datele experimentale privind dependența concentrației reziduale respectiv, a gradului de separare a ionilor metalici de pH-ul masei de reacție, la raportul molar Zn:Cu:P = 0,4:0,6:1, la 25°C sunt prezentate în tabelul 4.5 și figurile 4.8 – 4.9.

Tabelul 4.5. Dependența concentrației reziduale, respectiv a gradului de separare a ionilor metalici de pH-ul masei de reacție, la raportul molar Zn:Cu:P = 0,4:0,6:1, la 25°C

pH	3	4	5	6	7
Concentrația reziduală a zincului, g/L	12,2	3,08	2,88	2,89	2,88
Concentrația reziduală a cuprului, g/L	16,8	3,6	3,4	3,3	3,3
Gradul de separare al zincului, %	46,0	66,1	68,3	68,2	68,2
Gradul de separare al cuprului, %	34,4	76,6	78,2	78,9	78,9

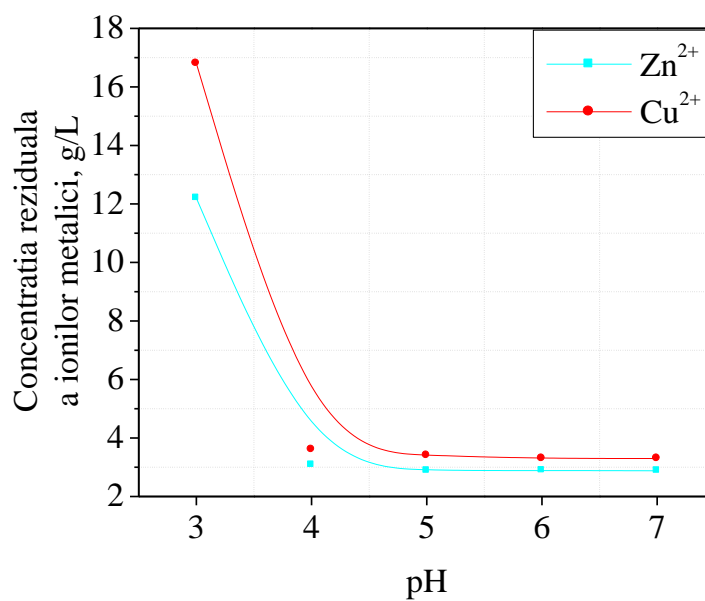


Figura 4.8. Dependența concentrației reziduale a ionilor metalici de pH-ul masei de reacție, la raportul molar Zn:Cu:P = 0,4:0,6:1, la 25°C

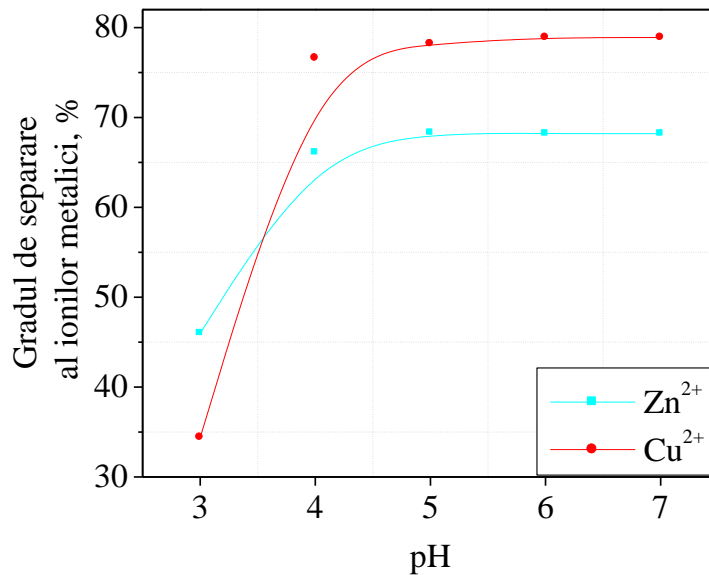


Figura 4.9. Dependența gradului de separare al ionilor metalici de pH-ul masei de reacție, la raportul molar Zn:Cu:P = 0,4:0,6:1, la 25°C

Din datele experimentale se observă scăderea concentrației reziduale a ionilor de zinc și cupru, respectiv creșterea gradului de separare al acestora odată cu creșterea pH-ului masei de reacție. La un pH al masei de reacție mai mare de pH=5, această influență este ne semnificativă.

e) Raport molar Zn:Cu:P = 0,2:0,8:1

Datele experimentale privind dependența concentrației reziduale, respectiv a gradului de separare a ionilor metalici de pH-ul masei de reacție la raportul molar Zn:Cu:P = 0,2:0,8:1, la 25°C sunt prezentate în tabelul 4.6 și figurile 4.10 – 4.11.

Din datele experimentale se observă scăderea concentrației reziduale a ionilor de zinc și cupru, respectiv creșterea gradului de separare al acestora odată cu creșterea pH-ului masei de reacție. La un pH al masei de reacție mai mare de pH=5 această influență este ne semnificativă.

Tabelul 4.6. Dependența concentrației reziduale, respectiv a gradului de separare a ionilor metalici de pH-ul masei de reacție, la raport molar Zn:Cu:P = 0,2:0,8:1, la 25°C

pH	3	4	5	6	7
Concentrația reziduală a zincului, g/L	12,8	3,4	3,2	3,2	3,2
Concentrația reziduală a cuprului, g/L	17,5	3,34	3,15	3,14	3,14
Gradul de separare al zincului, %	43,4	75,1	76,4	76,4	76,4
Gradul de separare al cuprului, %	31,6	67,3	69,1	69,2	69,2

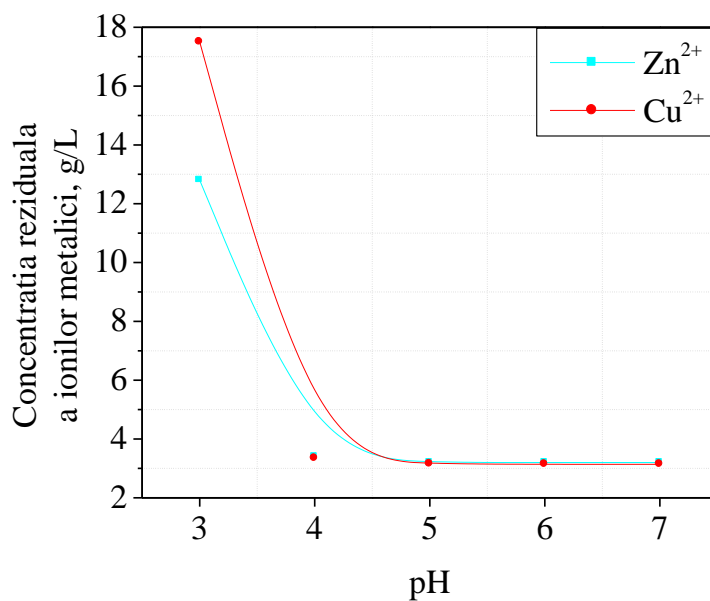


Figura 4.10. Dependența concentrației reziduale a ionilor metalici de pH-ul masei de reacție, la raport molar Zn:Cu:P = 0,2:0,8:1, la 25°C

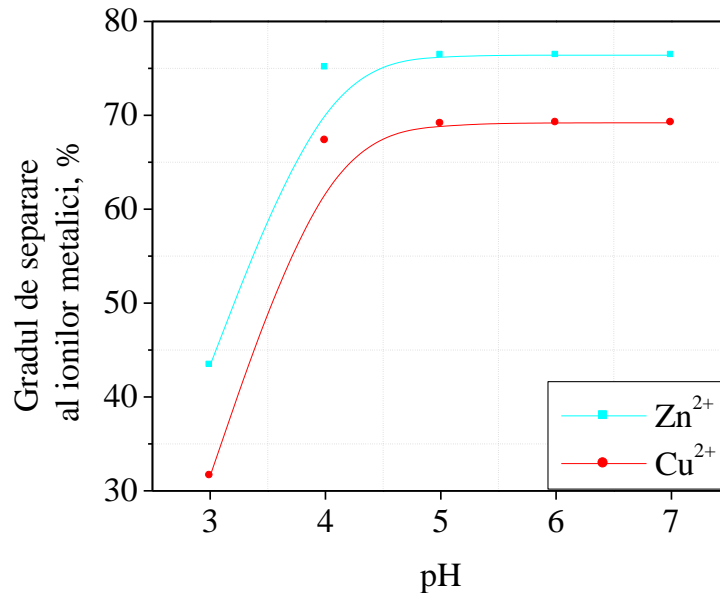


Figura 4.11. Dependența gradului de separare al ionilor metalici de pH-ul masei de reacție, la raport molar Zn:Cu:P = 0,2:0,8:1, la 25°C

f) raport molar Zn:Cu:P = 0:1:1

Datele experimentale privind dependența concentrației reziduale, respectiv a gradului de separare a cuprului de pH-ul masei de reacție, la raportul molar Zn:Cu:P = 0:1:1, la 25°C sunt prezentate în tabelul 4.7 și figurile 4.12 – 4.13.

Tabelul 4.7. Dependența concentrației reziduale, respectiv a gradului de separare a cuprului de pH-ul masei de reacție, la raportul molar Zn:Cu:P = 0:1:1, la 25°C

pH	3	4	5	6	7
Concentrația reziduală a cuprului, g/L	15,3	2,23	2,05	1,84	1,84
Gradul de separare al cuprului, %	40,4	91,3	92,0	92,8	92,8

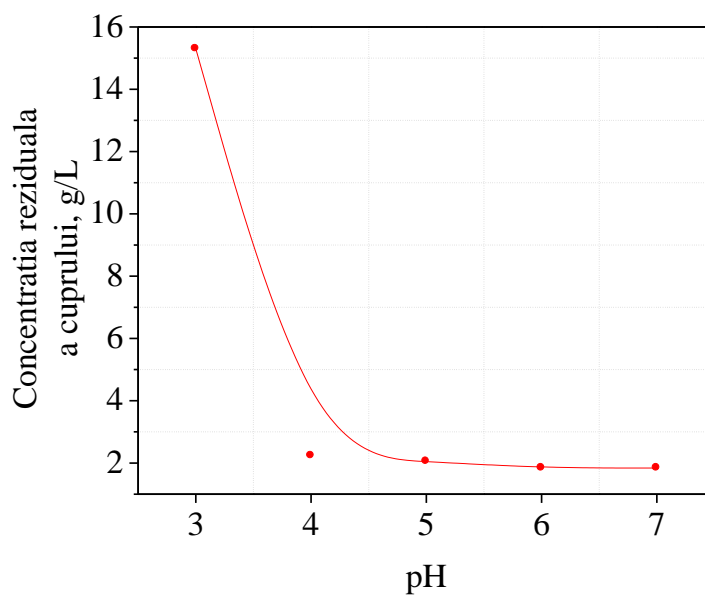


Figura 4.12. Dependența concentrației reziduale a cuprului de pH-ul masei de reacție, la raportul molar Zn:Cu:P = 0:1:1, la 25°C

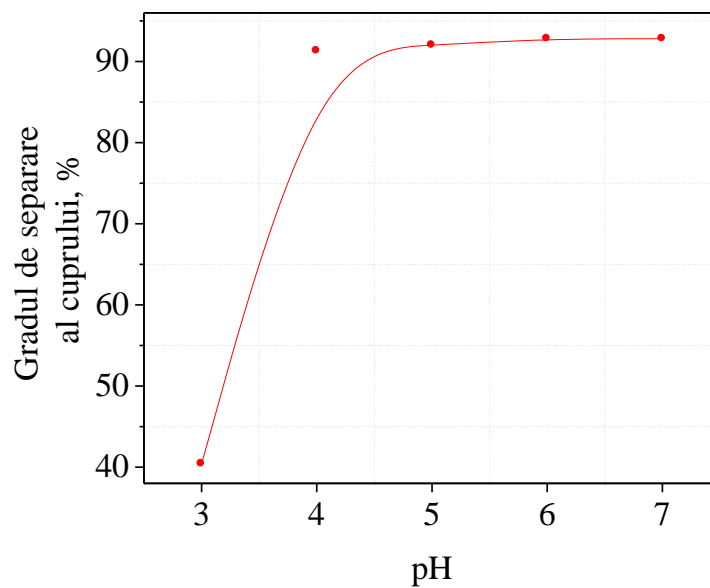


Figura 4.13. Dependența gradului de separare al cuprului de pH-ul masei de reacție, la raportul molar Zn:Cu:P = 0:1:1, la 25°C

Din datele experimentale se observă scăderea concentrației reziduale a ionilor de zinc și cupru, respectiv creșterea gradului de separare al acestora odată cu

creșterea pH-ului masei de reacție. La un pH al masei de reacție mai mare de pH=5 această influență este ne semnificativă.

4.3.2.2. Influența raportului molar Zn:Cu:P

La pH-ul optim pH=6 s-a studiat dependența concentrației reziduale, respectiv a gradului de separare a ionilor metalici de raportul molar Zn:Cu:P.

Datele experimentale privind dependența concentrației reziduale respectiv a gradului de separare a ionilor metalici de raportul molar Zn:Cu:P la pH = 6, la 25°C, sunt prezentate în tabelul 4.8 și figurile 4.14 – 4.15.

Din datele experimentale se observă că, raportul molar Zn:Cu:P, la care se realizează cea mai mică concentrație reziduală a zincului (1,54 g/L) este Zn:Cu:P = 0,6:0,4:1.

Tabelul 4.8. Dependența concentrației reziduale, respectiv a gradului de separare a ionilor metalici de raportul molar Zn:Cu:P, la pH = 6, la 25°C

Raport molar Zn:Cu:P	1:0:1	0,8:0,2:1	0,6:0,4:1	0,4:0,6:1	0,2:0,8:1	0:1:1
Concentrația reziduală a zincului, g/L	2,2	4,1	1,54	2,89	3,2	0
Concentrația reziduală a cuprului, g/L	0	1,68	3,5	3,3	3,14	1,84
Gradul de separare al zincului, %	90,1	76,9	65,8	68,2	76,4	0
Gradul de separare al cuprului, %	0	67,1	82,9	78,9	69,2	92,8

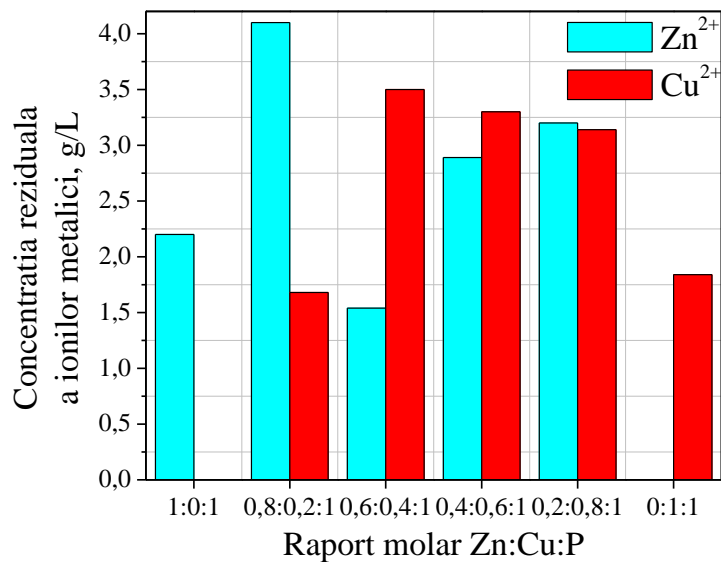


Figura 4.14. Dependența concentrației reziduale a ionilor metalici de raportul molar Zn:Cu:P, la pH = 6, la 25°C

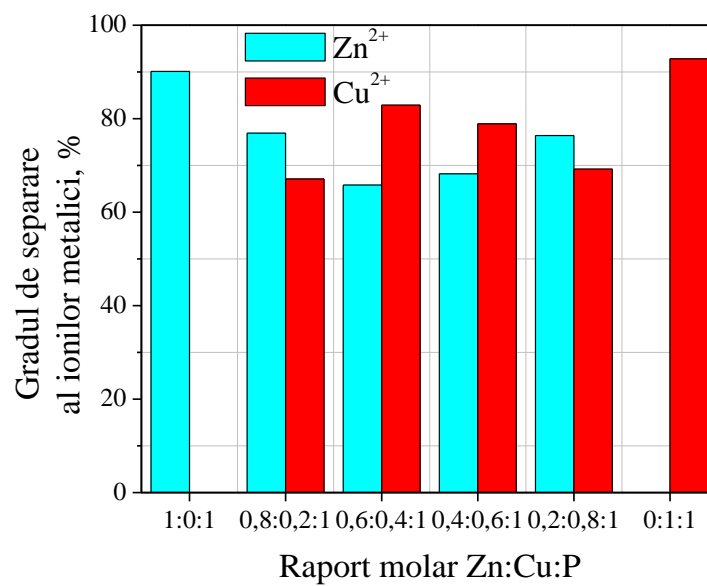


Figura 4.15. Dependența gradului de separare al ionilor metalici de raportul molar Zn:Cu:P, la pH = 6, la 25°C

4.3.2.3. Influența concentrației inițiale a reactanților

Datele experimentale privind dependența concentrației reziduale, respectiv a gradului de separare a ionilor metalici, de concentrația inițială a reactanților, la $\text{pH} = 6$, raport molar $\text{Zn}:\text{Cu}:\text{P} = 0,6:0,4:1$, la 25°C , sunt prezentate în tabelul 4.9 și figurile 4.16 – 4.17.

Tabelul 4.9. Dependența concentrației reziduale respectiv a gradului de separare a ionilor metalici, de concentrația inițială a reactanților, la $\text{pH} = 6$, raport molar $\text{Zn}:\text{Cu}:\text{P} = 0,6:0,4:1$, la 25°C

Concentrația reactanților, mol/L	0,05	0,1	0,25	0,5	1
Concentrația reziduală a zincului, g/L	0,32	0,63	1,59	3,17	3,2
Concentrația reziduală a cuprului, g/L	0,33	0,65	1,84	3,11	3,14
Gradul de separare al zincului, %	7,22	14,4	36,0	72,1	76,4
Gradul de separare al cuprului, %	7,42	14,9	35,6	60,0	69,2

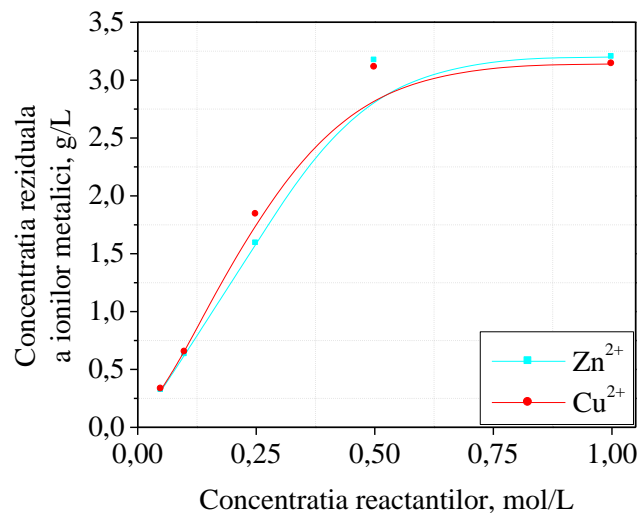


Figura 4.16. Dependența concentrației reziduale a ionilor metalici, de concentrația inițială a reactanților, la raport molar $\text{Zn}:\text{Cu}:\text{P} = 0,6:0,4:1$, la 25°C

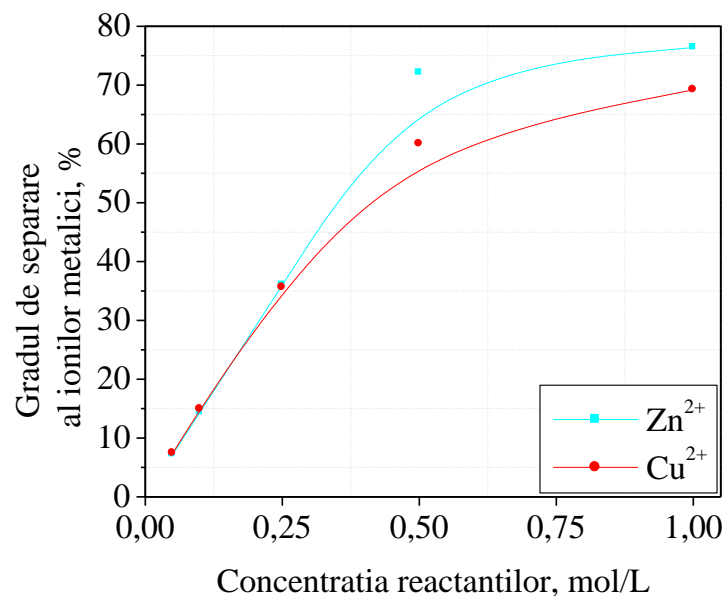


Figura 4.17. Dependența gradului de separare al ionilor metalici, de concentrația inițială a reactanților, la raport molar Zn:Cu:P = 0,6:0,4:1, la 25°C

Din datele experimentale s-a stabilit concentrația optimă a soluției inițiale a reactanților ca fiind 0,5 mol/L, când gradul de separare este > de 60%, iar concentrația reziduală a cuprului și zincului de aproximativ 3 g/L. Deasemenea s-a observat că la o concentrație inițială a reactanților > de 0,5 mol/L creșterea gradului de separare a ionilor metalici este ne semnificativă.

4.3.2.4. Influența temperaturii masei de reacție

Datele experimentale privind dependența concentrației reziduale respectiv a gradului de separare a ionilor metalici, de temperatura masei de reacție, la pH = 6, raport molar Zn:Cu:P = 0,6:0,4:1 și concentrația reactanților 0,5 mol/L, sunt prezentate în tabelul 4.10 și figurile 4.18 – 4.19.

Din datele experimentale se observă că, odată cu creșterea temperaturii masei de reacție, are loc scăderea concentrației reziduale respectiv creșterea gradului de separare a ionilor metalici. Deasemenea, se observă că procesul de

separare al ionilor metalici nu este influențat semnificativ în cazul creșterii temperaturii peste 60°C. Astfel, se consideră temperatura optimă de separare 60°C.

Tabelul 4.10. Dependența concentrației reziduale respectiv a gradului de separare a ionilor metalici de temperatura masei de reacție, la pH = 6, raport molar Zn:Cu:P = 0,6:0,4:1 și concentrația reactanților 0,5 mol/L

Temperatura, °C	25	40	60	80
Concentrația reziduală a zincului, g/L	3,17	2,77	1,21	0,64
Concentrația reziduală a cuprului, g/L	3,11	0,87	0,91	0,52
Gradul de separare al zincului, %	72,1	73,2	88,3	87,6
Gradul de separare al cuprului, %	60,0	95,9	95,7	94,9

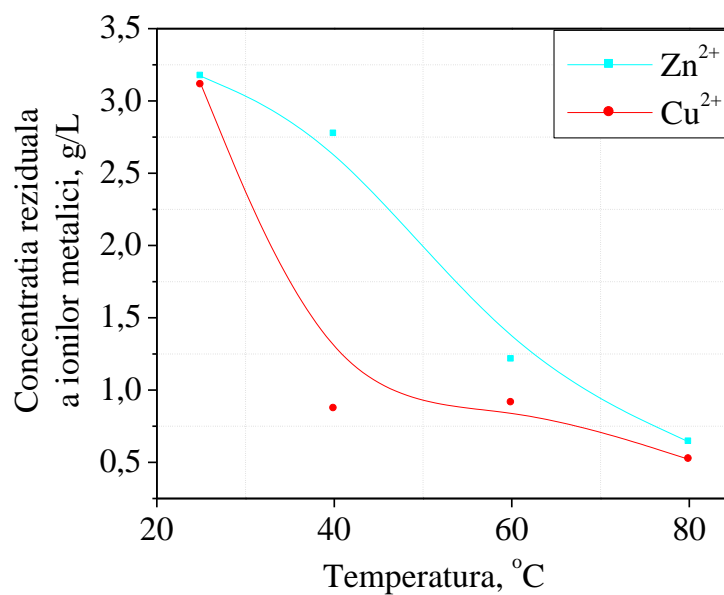


Figura 4.18. Dependența concentrației reziduale a ionilor metalici de temperatura masei de reacție, la pH = 6, raport molar Zn:Cu:P = 0,6:0,4:1 și concentrația reactanților 0,5 mol/L

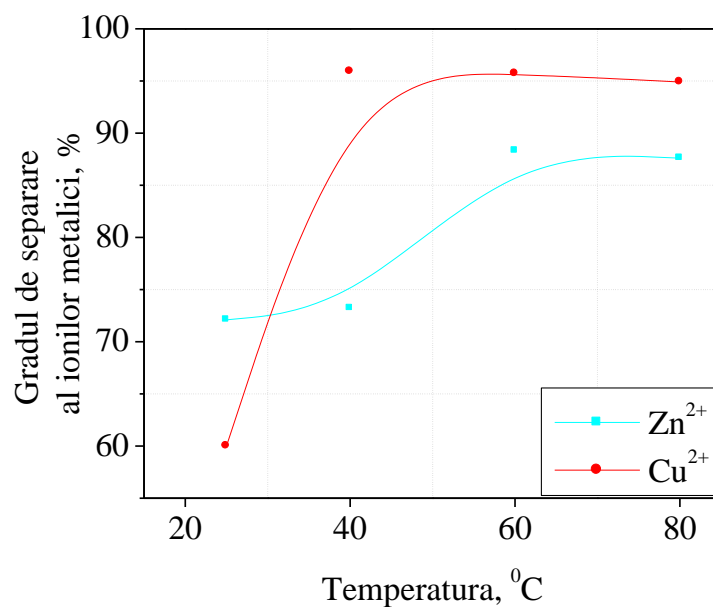


Figura 4.19. Dependența gradului de separare al ionilor metalici de temperatura masei de reacție, la pH = 6, raport molar Zn:Cu:P = 0,6:0,4:1 și concentrația reactanților 0,5 mol/L

4.3.3. Studii asupra produselor solide separate

Condițiile optime de obținere a fosfaților de metal-amoniu (unde metalul este zinc și cupru) sunt: pH = 6, raport molar Zn:Cu:P = 0,6:0,4:1, concentrația reactanților 0,5 mol/L și temperatura masei de reacție 60°C.

Pentru a observa diferența între fosfații de metal-amoniu cu un singur microelement și amestecul de fosfați de metal-amoniu, s-au efectuat studii comparative complexe (chimice, spectroscopice FT-IR, de difracție de raze X și termice) asupra produselor obținute în condiții optime.

4.3.3.1. Studii asupra compoziției chimice

Datele experimentale privind compoziția chimică a produselor solide obținute sunt prezentate în tabelul 4.11.

Tabelul 4.11. Compoziția chimică a produselor solide separate

Compusul	Compoziția, %			
	N	P	Zn	Cu
Fosfat de zinc-amoniu	7,8	17,5	36,4	0
Amestec de fosfat de zinc amoniu cu fosfat de cupru amoniu	7,56	16,7	21,8	12,9
Fosfat de cupru-amoniu	7,2	15,4	0	32,4

Din datele experimentale prezentate și prelucrarea acestora se observă că, în cazul fosfaților de metal-amoniu cu un singur microelement se obține fosfatul de zinc-amoniu (ZnNH_4PO_4) respectiv fosfatul de cupru-amoniu hidratat cu un mol de apă, ($\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), iar în cazul fosfatului de metal amoniu cu ambele microelemente se obține un amestec de 60% fosfat de zinc-amoniu cu 40% fosfat de cupru amoniu.

4.3.3.2. Studii spectroscopice FT- IR

Produsele solide au fost supuse analizei spectrofotometrice de absorbție în infraroșu.

Spectrele IR obținute sunt asemănătoare pentru toate produsele (figura 4.20).

Cu ajutorul spectrelor IR s-au stabilit domeniile de frecvență ale unor benzi caracteristice grupărilor ionice (PO_4^{3-} , NH_4^+ , Me-OH) (tabelul 4.12).

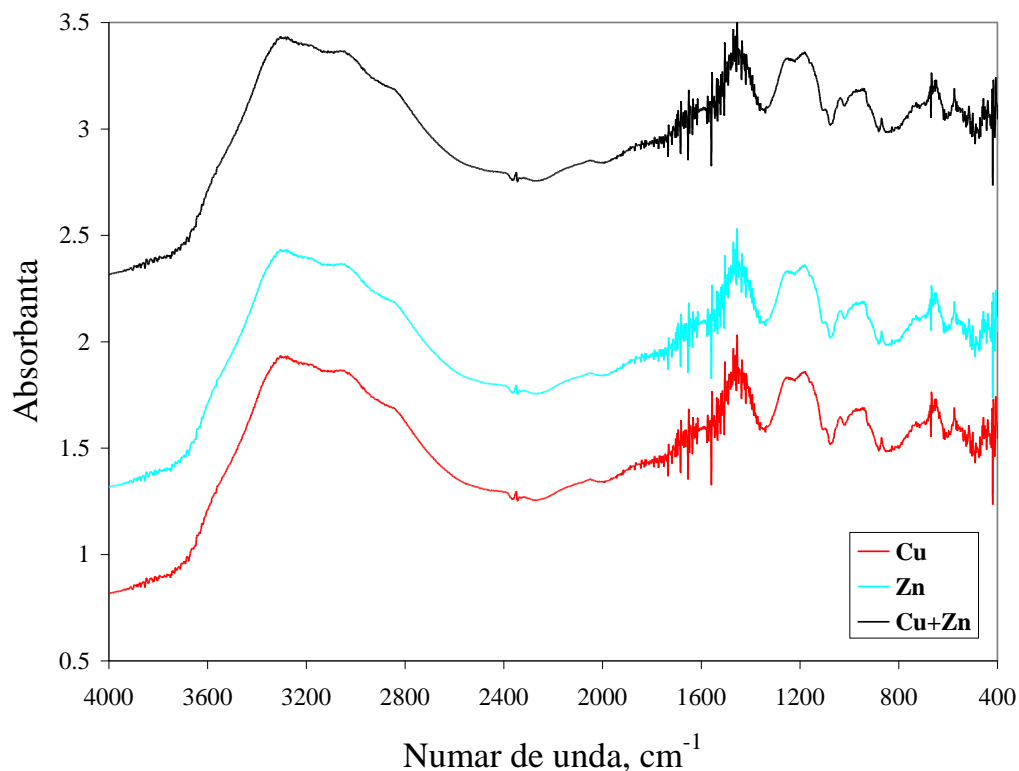


Figura 4.20. Spectrul FT-IR al produselor solide

Tabelul 4.12. Domeniile de frecvență ale benzilor caracteristice din spectrele FT - IR pentru produsele obținute

Gruparea	Domeniul de frecvență, cm^{-1}
PO_4^{3-}	665, 950, 1045
NH_4^+	1450, 3050
Me-OH	977-1045, 1200-1267
H_2O	1630, 3310

Compararea datelor obținute referitoare la spectrele IR cu cele din literatura de specialitate [189-195], confirmă că produsele obținute corespund fosfatului de zinc-amoniu (ZnNH_4PO_4) și fosfatului de cupru-amoniu ($\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), respectiv amestecul de fosfați de metal-amoniu.

4.3.3.3. Studii structurale prin difracție de raze X

Produsele solide separate și uscate au fost investigate prin difracție de raze X în scopul elucidării compoziției fazale a acestora. Radiația X utilizată a fost linia $K_{\alpha 1}$ a anodului de cupru ($\lambda = 1,54056\text{\AA}$). În figurile 4.21 (a), 4.21 (b) și 4.21 (c), sunt prezentate spectrele de difracție RX ale produselor solide obținute.

În spectrul de difracție RX al probei cu raportul molar Zn:Cu:P = 1:0:1, figura 4.21 (a), au fost identificate pe baza fișelor JCPDS – International Centre for Diffraction Data, liniile de difracție a doi compuși cristalini și anume: fosfatul de zinc-amoniu $ZnNH_4PO_4$ [180] cu structură hexagonală, conform fișei JCPDS 22-1048 (reprezentat în figură prin *) și bifosfamidul cu formula $NH_4H_2PO_4$ [181] și structură tetragonală, conform fișei JCPDS 85-0815 (reprezentat în figură prin o). Faza cristalină majoritară observată în acest spectru este fosfatul de zinc-amoniu.

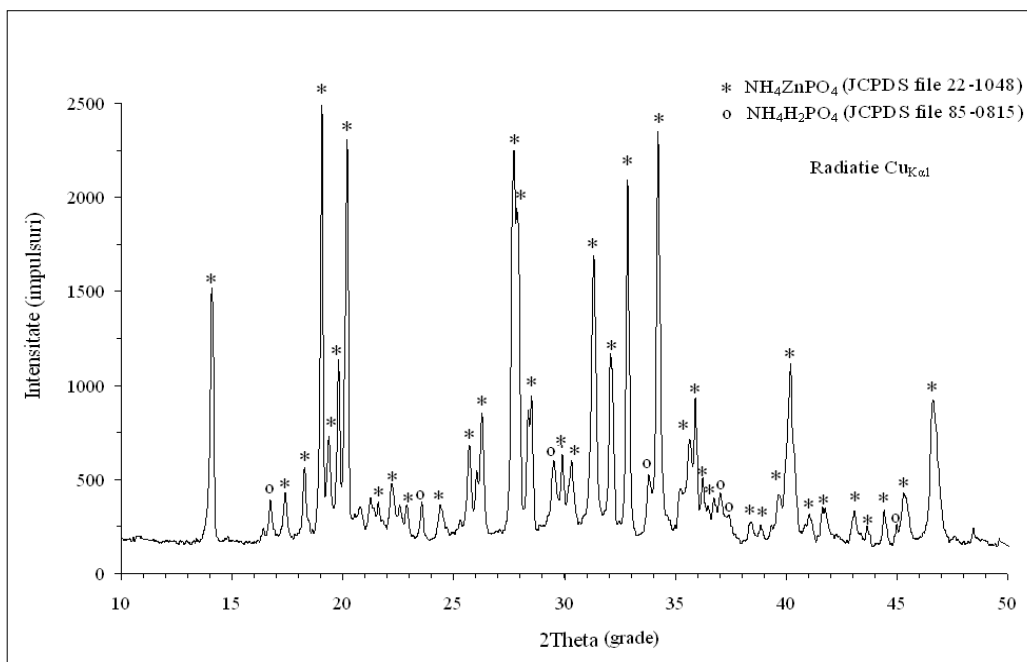


Figura 4.21 (a) Spectrul de difracție RX al probei cu raportul molar Zn:Cu:P = 1:0:1

În spectrul de difracție RX al probei cu raportul molar Zn:Cu:P = 0:1:1, figura 4.21 (b) au fost identificate pe baza fișelor JCPDS – International Centre for Diffraction Data, liniile de difracție a doi compuși cristalini și anume: sulfatul de

amoniu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ având structură rombică [182] și hidroxidul de cupru hidratat $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ triclinic [183]. Faza majoritară observată în spectrul din figura 4.21 (b) este sulfatul de amoniu. Din alura spectrului de difracție (lățirea liniilor în benzi) se poate face constatarea că în probă există o cantitate mai importantă de produse amorfe sau cvasicristaline.

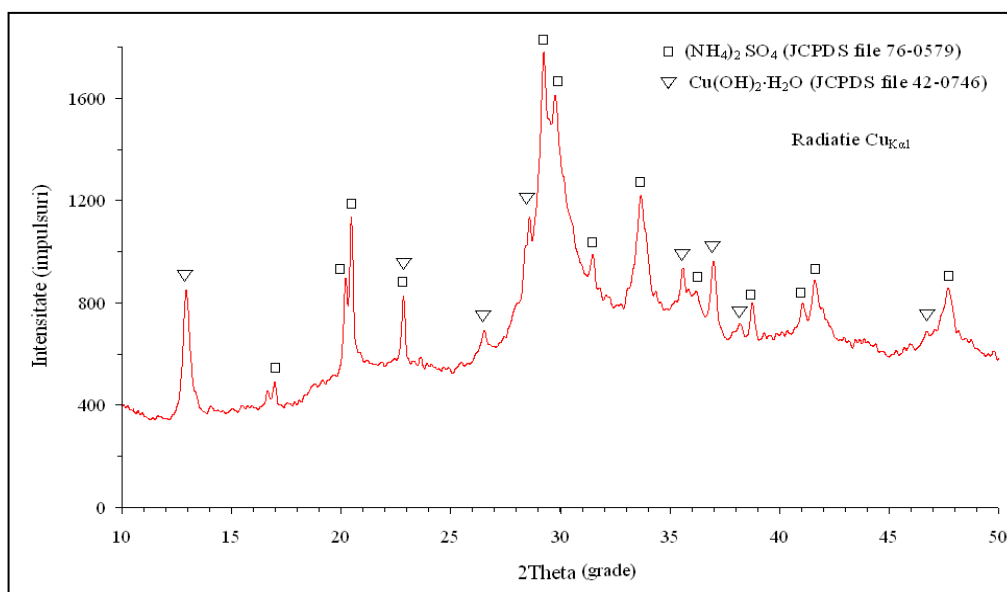


Figura 4.21 (b) Spectrul de difracție RX al probei cu raportul molar Zn:Cu:P = 0:1:1

Spectrul de difracție RX al probei cu raportul molar Zn:Cu:P = 0,6:0,4:1 prezentat în figura 4.21 (c), a permis identificarea pe baza fișelor JCPDS – International Centre for Diffraction Data, liniilor de difracție caracteristice pentru cei patru compuși cristalini prezenți și anume: fosfatul de zinc-amoniu ZnNH_4PO_4 , cu structură hexagonală [180], bifosfamidul $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ cu structură tetragonală [181], sulfatul de amoniu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ cu structura rombică [182] și hidroxidul de cupru hidratat $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ cu structură triclinică [183]. Fazele cristaline majoritare observate în acest spectru sunt fosfatul de zinc-amoniu și sulfatul de amoniu.

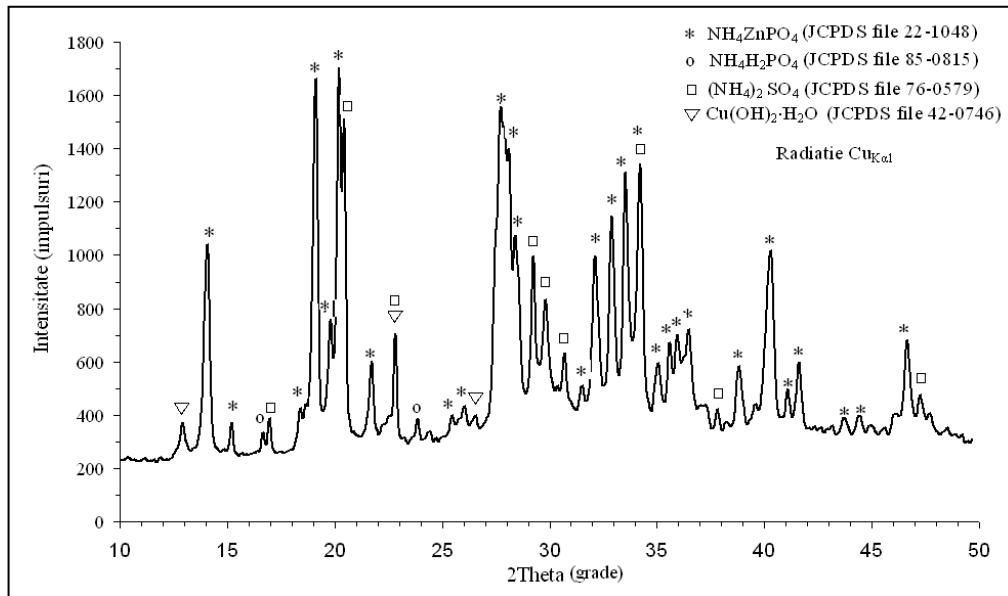


Figura 4.21 (c) Spectrul de difracție RX al probei cu raportul molar Zn:Cu:P = 0,6:0,4:1

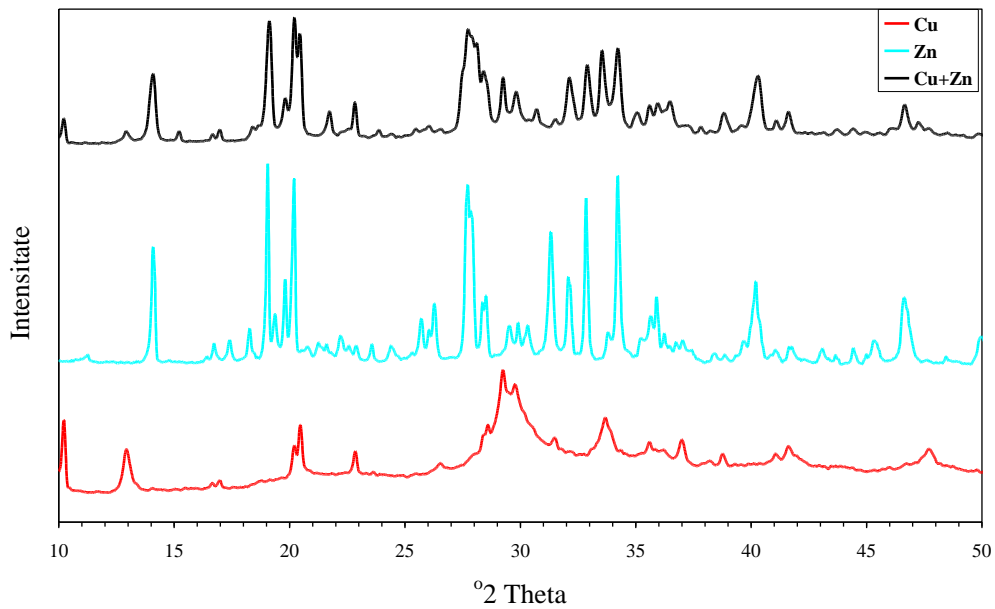


Figura 4.21 (d) Spectrele de difracție RX ale probelor obținute reprezentate comparativ

În figura 4.21 (d) sunt prezentate așezate în cascadă pentru comparație, spectrele de difracție RX ale produselor solide obținute. Se poate observa o cristalinitate mai bună a probei cu zinc față de cea care conține cupru, iar spectrul cu zinc și cupru apare aproape ca o „sumă” a probelor individuale cu un singur microelement.

4.3.3.4. Studii termice

Comportamentul termic al fosfatului de zinc-amoniu obținut este prezentat în figura 4.22 [178, 195, 196].

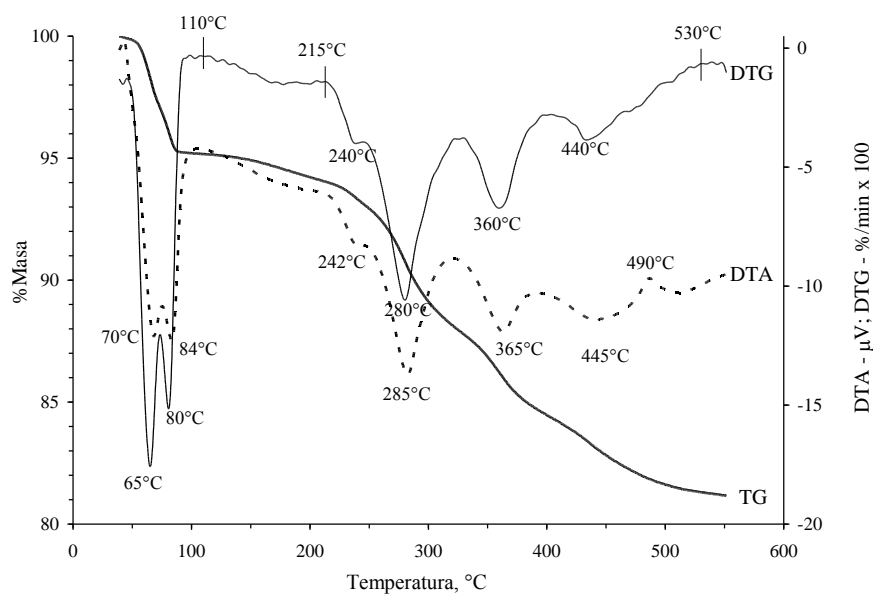


Figura 4.22. Curbele TG și DTG ale fosfatului de zinc-amoniu

Se observă că începând de la 30°C, proba pierde masă în mai multe etape și anume:

- între 30 și 110°C - pierdere de 4,8% în două etape cu viteze maxime la 65 și 80°C (însoțite de efecte endoterme la 70 și 84°C);
- între 110 și 215°C proba pierde lent 1,2%;
- între 215 și 530°C - pierdere de 12,7% în patru etape cu viteze maxime la 240, 280, 360 și 440°C (însoțite de efecte endoterme la 242, 285, 365 și 445°C și un efect exoterm la 490°C);

La 530°C reziduul este de 81,3%.

Comportamentul termic al fosfatului de cupru-amoniu obținut este prezentat în figura 4.23.

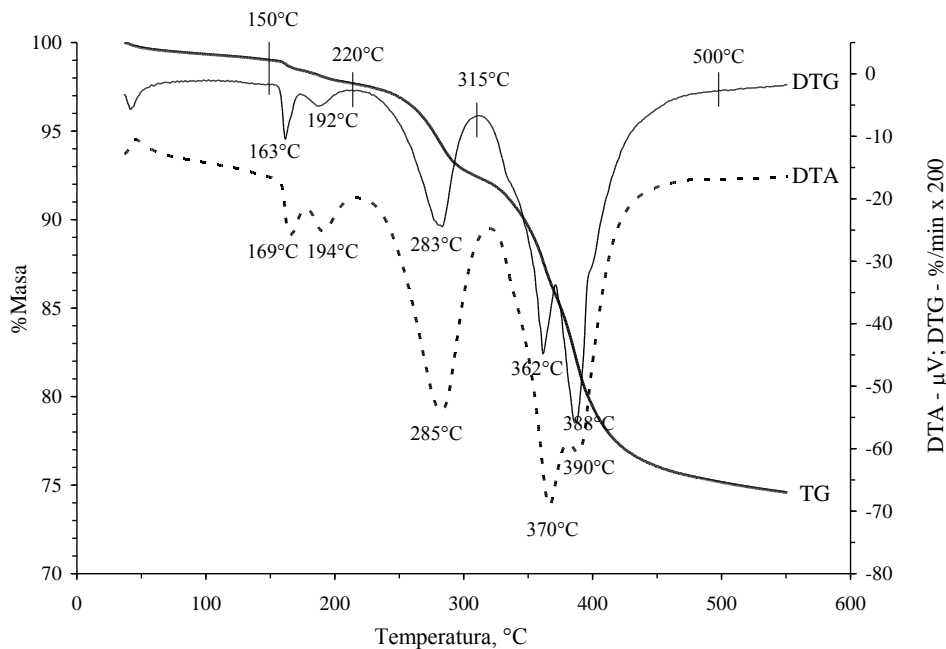


Figura 4.23. Curbele TG și DTG ale fosfatului de cupru-amoniu

Până la 150°C proba pierde lent 1,0% din masă, apoi pierderea de masă are loc în mai multe etape:

- între 150 și 220°C - pierdere de 1,4% în două etape cu viteze maxime la 163 și 192°C (însoțite de efecte endoterme la 169 și 194°C);
- între 220 și 315°C - pierdere de 5,3 % cu viteză maximă la 283°C (însoțită de efect endoterm la 285°C);

- între 315 și 500°C - pierdere de 17,2% în două etape cu viteze maxime la 362 și 388°C (însoțite de efecte endoterme la 370 și 390°C);

La 500°C reziduul este de 75,1%.

Comportamentul termic al amestecului de fosfați de metal - amoniu (unde metalele sunt microelementele zinc și cupru) obținut în condiții optime este prezentat în figura 4.24.

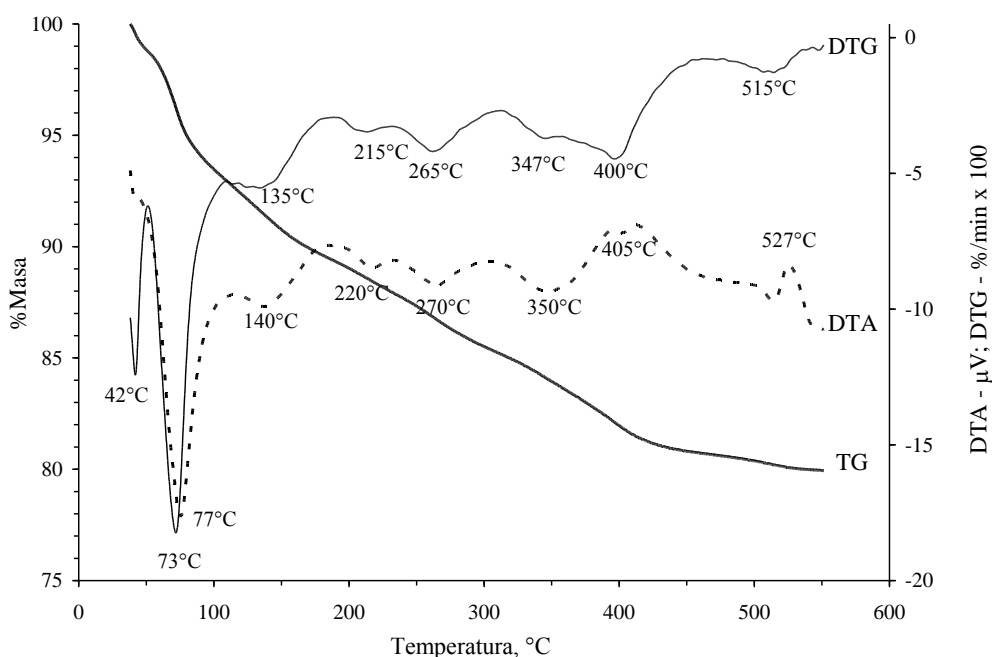


Figura 4.24. Curbele TG și DTG ale produsului ce conține amestec de fosfat de zinc amoniu cu fosfat de cupru amoniu

Se observă că de la 30°C, proba pierde 20,1% din masă în mai multe etape cu viteze maxime la 42, 73, 135, 215, 265, 347, 400 și 515°C (însoțite de efecte endoterme la 77, 140, 220, 270, 350 și 405°C și un efect exoterm la 527°C). La 550°C reziduul este de 79,9%.

4.4. Concluzii

Procesul de obținere a fosfaților de metal-amoniu este influențat de condițiile de lucru. Parametrul de control al procesului de separare a ionilor metalici

din soluție este pH-ul masei de reacție. În acest sens, s-a urmărit dependența acestuia în funcție de raportul molar $\text{NH}_3:\text{Me}^{2+}$. Curba de neutralizare a amestecului de reacție prezintă aceeași alură pentru cele șase rapoarte molare Zn:Cu:P studiate. În cazul obținerii fosfaților de metal-amoniu cu un singur microelement, pentru neutralizarea masei de reacție este necesar un volum de soluție amoniacală mai mic decât în cazul obținerii amestecului de fosfați de metal-amoniu.

Pentru a atinge pH-ul de neutralizare $\text{pH} = 7$, în cazul obținerii amestecului de fosfați de metal-amoniu, raportul molar respectiv cantitatea necesară de soluție amoniacală scade odată cu scăderea conținutului de zinc respectiv cu creșterea conținutului de cupru.

Odată cu creșterea pH-ului masei de reacție, are loc scăderea concentrației reziduale respectiv creșterea gradului de separare a zincului, respectiv a cuprului, această influență fiind nesemnificativă pentru un pH al masei de reacție > 5 . Astfel, putem considera pH-ul optim al masei de reacție pentru separarea ionilor metalici din soluție este $\text{pH} = 6$, când se formează un precipitat ușor de decantat, filtrat și spălat.

Raportul molar Zn:Cu:P este un alt parametru studiat în procesul de separare a zincului și cuprului din soluție. La raportul molar Zn:Cu:P = 0,6:0,4:1 se obține o concentrație reziduală minimă, respectiv un grad de separare maxim al ionilor metalici din soluție astfel că, putem considera acest raport molar optim.

Procesul de separare a zincului și cuprului din soluție este influențat și de concentrația soluțiilor inițiale ale reactanților. La concentrațiile inițiale ale reactanților de 0,5 mol/L se obțin grade maxime de separare a ionilor metalici din soluție. În acest sens, putem considera concentrația optimă de 0,5 mol/L.

Temperatura influențează procesul de separare a zincului și cuprului din soluție. Creșterea temperaturii masei de reacție până la 60°C favorizează procesul de separare a ionilor metalici din soluție. La această temperatură a masei de reacție, gradul maxim de separare al zincului este 88,3%, iar al cuprului 95,9%. Creșterea temperaturii peste 60°C nu influențează în mod semnificativ procesul de separare al ionilor metalici, de aceea putem considera această temperatură ca fiind optimă.

Produsele solide obținute în condiții optime au fost supuse unui studiu complex de analiză și anume analiză chimică, spectroscopie FT-IR, difracție de radiații X și analiză termică.

Produsele solide separate au următoarea compoziție chimică:

- fosfatul de zinc - amoniu: 7,8% N; 17,5% P; 36,4% Zn;
- fosfatul de cupru - amoniu: 7,2% N; 15,4% P; 32,4% Cu;
- amestec de fosfați de metal - amoniu: 7,56% N; 16,7% P; 21,84% Zn; 12,96% Cu.

Pentru toate produsele solide separate din soluție s-au obținut spectre IR asemănătoare.

Din spectrul de difracție RX al probelor, pe baza fișelor JCPDS au fost identificate, liniile de difracție ale următorilor compuși cristalini: sulfatul de amoniu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ având structură rombică, hidroxidul de cupru hidratat $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ triclinic, fosfatul de zinc-amoniu ZnNH_4PO_4 cu structură hexagonală, bifosfamidul $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ cu structură tetragonală, fazele cristaline majoritare observate în acest spectru fiind fosfatul de zinc-amoniu și sulfatul de amoniu.

Din alura spectrului de difracție (lățirea liniilor în benzi) se poate constata că în probă există o cantitate mai importantă de produse amorfe sau cvasicristaline.

De asemenea, se poate observa o cristalinitate mai bună a probei cu zinc față de cea care conține cupru, iar spectrul cu zinc și cupru apare aproape ca o „sumă” a probelor individuale cu un singur microelement.

CAPITOLUL 5. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE VALORIFICARE A IONILOR METALICI DIN CATALIZATORUL UZAT PROVENIT DE LA CONVERSIA OXIDULUI DE CARBON

5.1. Generalități

Reacția de conversie a oxidului de carbon cu vapori de apă decurge încet [$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$], chiar la temperaturi ridicate (până la 1000°C), de aceea pentru mărirea vitezei de reacție se utilizează catalizatori de temperatură joasă, pe bază de oxid de cupru, oxid de zinc, oxid de crom și oxid de aluminiu.

Activitatea catalitică înaltă a acestor catalizatori, se datorează prezenței cuprului și crește odată cu creșterea conținutului acestuia.

În procesul de reducere, oxidul de cupru se reduce la metal, iar restul oxizilor rămân fără modificări. Catalizatorul redus are o suprafață de $50\text{-}150\text{ m}^2/\text{g}$ și funcționează mai mult de doi ani, apoi devine un deșeu solid care poate fi valorificat.

5.2. Modul de lucru

Catalizatorul uzat a fost separat pe patru fracțiuni: I < 0,5 mm, II = 0,5 - 1 mm, III = 1 - 2 mm, IV = 2 - 4 mm. Catalizatorul separat pe fracțiuni a fost analizat în vederea stabilirii compoziției inițiale în ioni metalici. Pentru analiza catalizatorului, acesta a fost mineralizat. Astfel, o cantitate bine definită de catalizator (3 g) a fost tratată cu amestec de HCl și HNO_3 în raport 3:1, la cald, până când masa amestecului de reacție a ajuns aproape la sec [197]. Proba a fost apoi filtrată și adusă la balon cotat de 100 de ml, din care au fost determinate concentrațiile inițiale ale ionilor metalici prin spectrofotometrie de absorbție atomică, utilizând un spectrofotometru Varian SpectrAA 110 [178].

Pentru extracția ionilor metalici s-au luat cantități stoichiometrice de catalizator uzat, care au fost supuse agitării într-un volum bine determinat de HCl, HNO₃ și H₂SO₄ (20 ml), de diferite concentrații (5, 10, 15, 20 și 30 %), timpuri diferite (2,5; 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 30; 45; 60 minute) și cu viteze de agitare diferite (200, 400, 600 și 800 rotații/minut) utilizând un agitator cu tijă de sticlă. După agitare, probele au fost filtrate, iar din soluție s-au determinat concentrațiile ionilor metalici.

Pentru stabilirea condițiilor optime de extracție a ionilor metalici din catalizator, s-a urmărit dependența concentrației ionilor metalici extrași, respectiv a gradului de extracție a acestora, de concentrația acidului utilizat, de fracțiunea catalizatorului, de timpul de agitare și de viteza de agitare.

Prelucrarea datelor experimentale s-a realizat cu ajutorul programului Table Curve 3D, stabilind totodată expresiile matematice ale dependențelor concentrației, respectiv a gradului de extracție a metalelor, de parametri studiați.

5.3. Rezultate experimentale

5.3.1. Studii asupra compoziției chimice a catalizatorului uzat

Datele experimentale privind compoziția catalizatorului uzat, separat pe cele patru fracțiuni, sunt prezentate în tabelul 5.1.

Tabelul 5.1. Compoziția catalizatorului uzat

Fracțiunea catalizatorului	Concentrația ionilor metalici, %	
	Zn ²⁺	Cu ²⁺
I	20,7	31,8
II	21,4	32,5
III	21,8	36,4
IV	21,9	39,6

Din datele experimentale se observă că pentru toate cele patru fracțiuni ale catalizatorului uzat compoziția în ioni metalici este asemănătoare.

5.3.2. Studii asupra procesului de extracție a ionilor metalici din catalizatorul uzat

În cadrul procesului de extracție a ionilor de zinc și cupru s-au utilizat trei acizi diferiți: HCl, HNO₃ și H₂SO₄ [198-200] .

5.3.2.1. Influența concentrației acidului

a) Acid clorhidric

Datele experimentale asupra dependenței concentrației ionilor metalici extrași, de concentrația HCl și fracțiunea catalizatorului, timpul de agitare de 15 minute și viteza de agitare de 600 rotații/minut, sunt prezentate în tabelele 5.2 – 5.3 și figurile 5.1 – 5.2.

Ecuțiile dependențelor concentrațiilor ionilor metalici extrași de concentrația HCl și fracțiunea catalizatorului, timpul de agitare de 15 minute și viteza de agitare de 600 rot./min., sunt prezentate în tabelul 5.4.

Tabelul 5.2. Dependența concentrației zincului extras de concentrația HCl și fracțiunea catalizatorului, la 15 min și 600 rot/min

Fracțiunea catalizatorului	Concentrația HCl, %				
	5	10	15	20	30
	Concentrația Zn ²⁺ extras, g/L				
I	11,6	13,1	13,9	14,6	15,5
II	11,1	12,7	13,4	14,0	14,9
III	9,4	11,7	12,1	12,7	14,3
IV	7,51	9,69	11,1	12,0	14,1

Tabelul 5.3. Dependența concentrației cuprului extras de concentrația HCl și fracțiunea catalizatorului, la 15 min și 600 rot./min.

Fracțiunea catalizatorului	Concentrația HCl, %				
	5	10	15	20	30
	Concentrația Cu ²⁺ extras, g/L				
I	17,7	19,8	21,1	22,2	23,5
II	16,6	19,4	20,4	21,4	22,8
III	15,2	19,0	20,0	20,9	22,5
IV	13,7	17,3	19,9	20,7	22,3

Tabelul 5.4. Ecuțiile dependențelor concentrațiilor ionilor metalici extrași de concentrația HCl și fracțiunea catalizatorului, la 15 min. și 600 rot./min.

Metal	Tipul ecuației	R ²	Coeficienții		
			a	b	c
Zn ²⁺	$a + bx^2 + c \ln y$	0,95525632	7,1603655	- 0,19410853	2,5986967
Cu ²⁺	$a + bx + c \ln y$	0,96535816	11,456569	- 0,684	3,8693359

Concentrația ionilor metalici extrași scade cu creșterea dimensiunii particulelor catalizatorului și crește cu creșterea concentrației HCl utilizat. Se obține pentru fracțiunea I o concentrație maximă a zincului extras de 15,5 g/L, iar a cuprului de 23,5 g/L. Concentrația optimă a HCl este 30%.

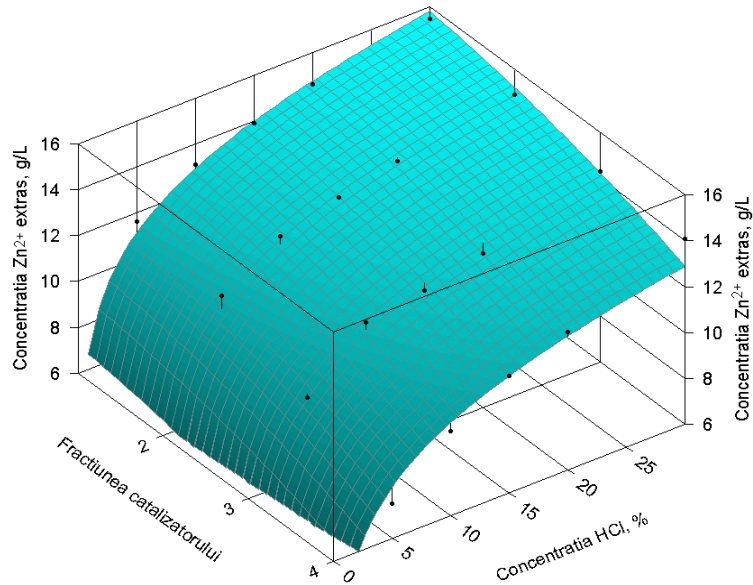


Figura 5.1. Dependența concentrației zincului extras de concentrația HCl și fracțiunea catalizatorului, la 15 min și 600 rot./min.

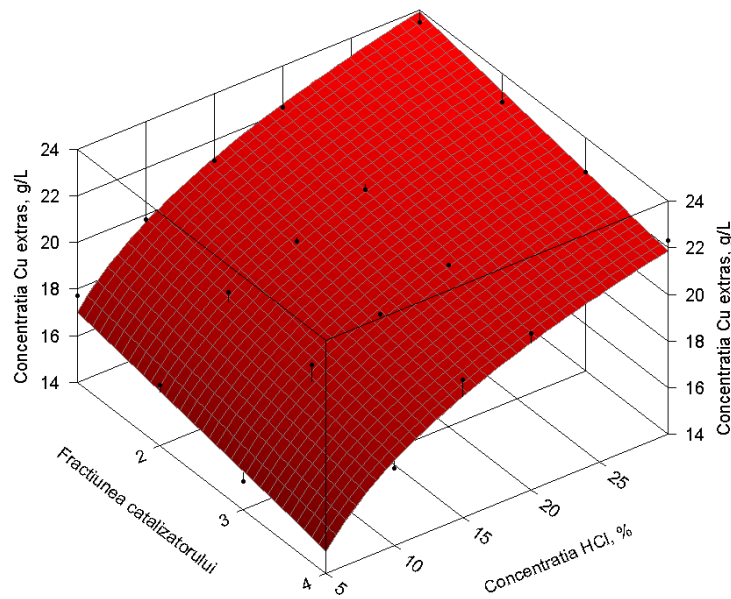


Figura 5.2. Dependența concentrației cuprului extras de concentrația HCl și fracțiunea catalizatorului, la 15 min și 600 rot./min.

Datele experimentale privind dependența gradului de extracție al ionilor metalici, de concentrația HCl utilizat și fracțiunea catalizatorului, în condițiile inițiale, sunt prezentate în tabelele 5.5 – 6.6 și figurile 5.3 – 5.4.

Tabelul 5.5. Dependența gradului de extracție al zincului de concentrația HCl și fracțiunea catalizatorului, la 15 min și 600 rot./min.

Fracțiunea catalizatorului	Concentrația HCl, %				
	5	10	15	20	30
	Gradul de extracție al Zn ²⁺ , %				
I	82,3	90,1	93,6	96,5	97,6
II	75,7	84,6	87,2	89,1	90,4
III	63,1	76,5	77,4	79,3	85,4
IV	50,2	63,2	70,6	74,5	83,6

Tabelul 5.6. Dependența gradului de extracție al cuprului de concentrația HCl și fracțiunea catalizatorului, la 15 min. și 600 rot./min.

Fracțiunea catalizatorului	Concentrația HCl, %				
	5	10	15	20	30
	Gradul de extracție al Cu ²⁺ , %				
I	81,6	88,9	92,7	95,4	96,2
II	74,7	85,2	87,5	89,9	91,0
III	61,3	74,4	76,6	78,3	80,5
IV	50,6	62,3	70,0	71,5	73,2

Ecuțiile dependențelor gradelor de extracție ale ionilor metalici de concentrația HCl și fracțiunea catalizatorului, timpul de agitare de 15 minute și viteza de agitare de 600 rot./min., sunt prezentate în tabelul 5.7.

Tabelul 5.7. Ecuțiile dependențelor gradelor de extracție ale ionilor metalici de concentrația HCl și fracțiunea catalizatorului, timpul de agitare de 15 min. și viteza de agitare de 600 rot./min.

Metal	Tipul ecuației	R ²	Coeficienții		
			a	b	c
Zn ²⁺	$a + bx + c/y^{0,5}$	0,94739812	122,97097	- 7,986	- 78,654709
Cu ²⁺	$a + bx \ln x + c/y$	0,98141481	101,09474	- 4,7279897	- 110,1788

Din datele experimentale se observă că gradul de extracție al ionilor de zinc și cupru scade cu creșterea dimensiunii particulelor catalizatorului și crește cu creșterea concentrației HCl. Se atinge un grad de extracție al zincului de 97,6 %, respectiv al cuprului de 96,2 %.

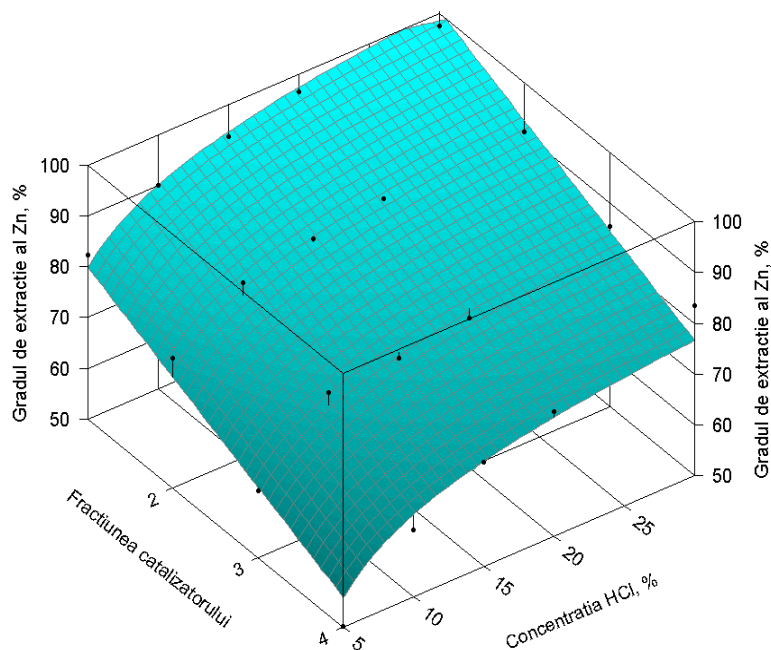


Figura 5.3. Dependența gradului de extracție al zincului de concentrația HCl și fracțiunea catalizatorului, la 15 min. și 600 rot./min.

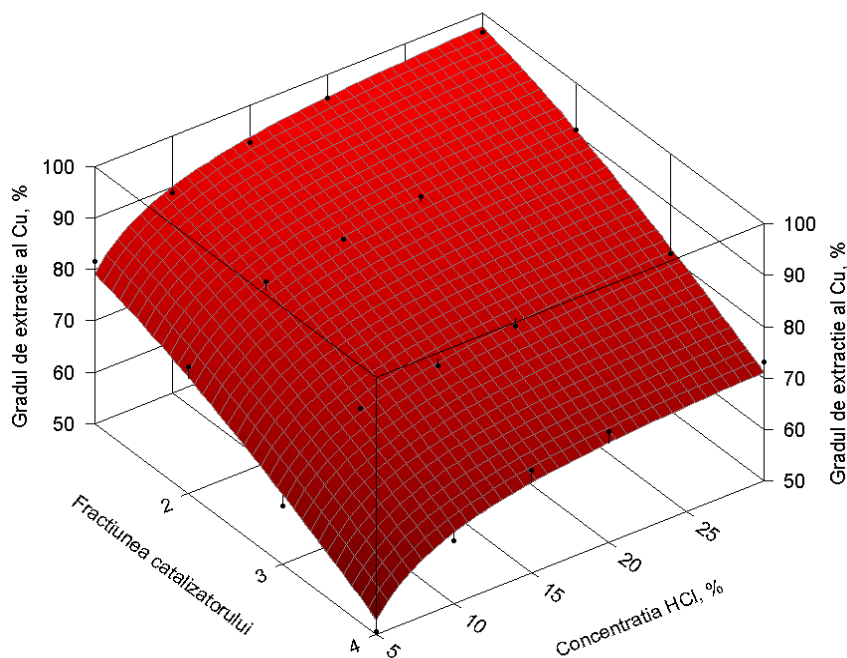


Figura 5.4. Dependența gradului de extracție al cuprului de concentrația HCl și fracțiunea catalizatorului, la 15 min. și 600 rot./min.

b) Acid azotic

Datele experimentale privind dependența concentrației ionilor metalici extrași, de concentrația HNO_3 utilizat și fracțiunea catalizatorului, la timpul de agitare de 15 minute și viteza de agitare de 600 rot./min., sunt prezentate în tabelele 5.8 – 5.9 și figurile 5.5– 5.6.

Tabelul 5.8. Dependența concentrației zincului extras de concentrația HNO_3 și fracțiunea catalizatorului, la 15 min. și 600 rot./min.

Fracțiunea catalizatorului	Concentrația HNO_3 , %				
	5	10	15	20	30
	Concentrația Zn^{2+} extras, g/L				
I	12,0	13,3	14,1	15,0	16,0
II	11,5	12,8	13,8	14,6	15,6
III	9,8	11,8	12,4	13,4	15,1
IV	8,5	10,2	11,5	12,5	15,0

Tabelul 5.9. Dependența concentrației cuprului extras de concentrația HNO_3 și fracțiunea catalizatorului, la 15 min. și 600 rot./min.

Fracțiunea catalizatorului	Concentrația HNO_3 , %				
	5	10	15	20	30
	Concentrația Cu^{2+} extras, g/L				
I	18,2	20,2	21,5	22,9	24,4
II	17,0	19,7	20,8	22,0	24,0
III	16,1	19,3	20,4	21,6	23,5
IV	15,0	18,1	20,3	21,4	23,1

Ecuțiile dependențelor concentrațiilor ionilor metalici extrași de concentrația HNO_3 și fracțiunea catalizatorului, timpul de agitare de 15 minute și viteza de agitare de 600 rot./min., sunt prezentate în tabelul 5.10.

Tabelul 5.10. Ecuțiile dependențelor concentrațiilor ionilor metalici extrași de concentrația HNO_3 și fracțiunea catalizatorului, la 15 min. și 600 rot./min.

Metal	Tipul ecuației	R^2	Coeficienții		
			a	b	c
Zn^{2+}	$a+bx\ln x + cy^{0,5}$	0,96491346	8,3291145	- 0,47552209	1,5170405
Cu^{2+}	$a + bx + c\ln y$	0,98474652	11,678877	- 0,61	3,9644773

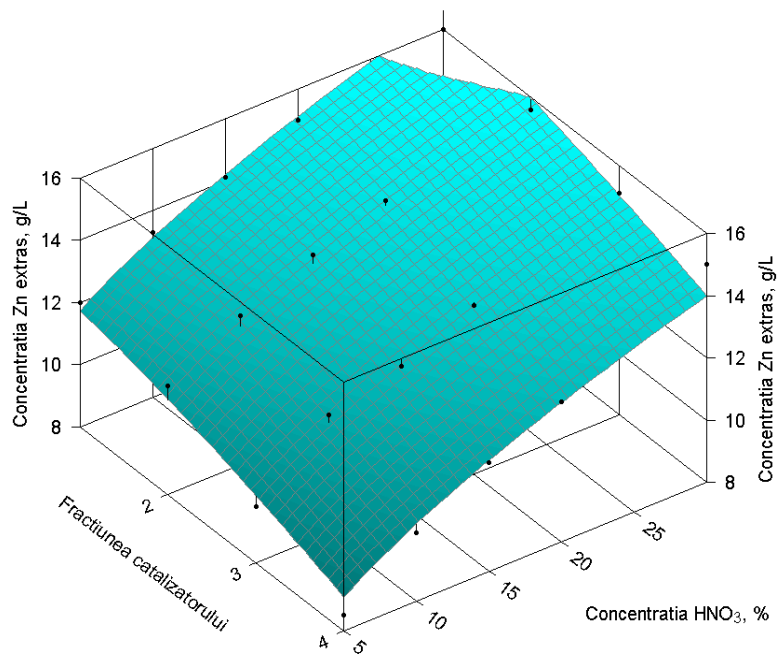


Figura 5.5. Dependența concentrației zincului extras de concentrația HNO₃ și fracțiunea catalizatorului, la 15 min. și 600 rot./min.

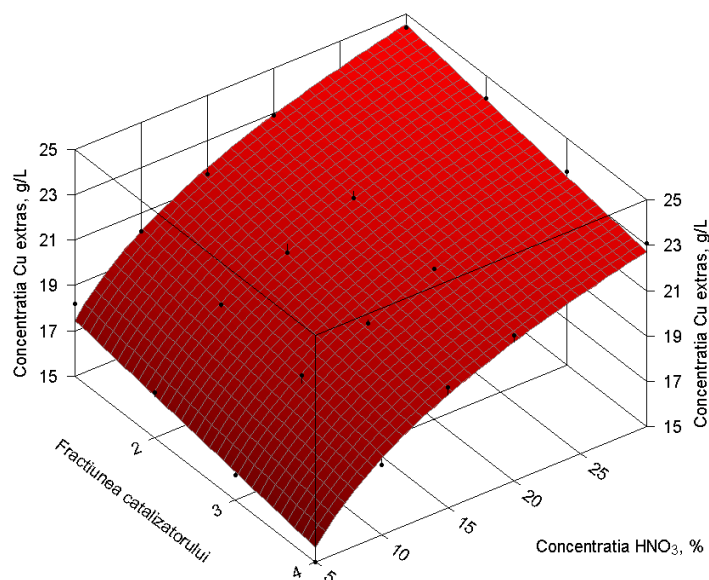


Figura 5.6. Dependența concentrației cuprului extras de concentrația HNO₃ și fracțiunea catalizatorului, la 15 min. și 600 rot./min.

Concentrația ionilor metalici extrași cu HNO_3 scade cu creșterea dimensiunii particulelor catalizatorului și crește cu creșterea concentrației acidului. Se obține pentru fracțiunea I o concentrație maximă a zincului extras de 16,0 g/L, iar a cuprului de 24,4 g/L.

Datele experimentale privind dependența gradului de extracție al ionilor metalici, de concentrația HNO_3 utilizat și fracțiunea catalizatorului, la 15 minute și 600 rot./min., sunt prezentate în tabelele 5.11 – 5.12 și figurile 5.7 – 5.8.

Tabelul 5.11. Dependența gradului de extracție al zincului de concentrația HNO_3 și fracțiunea catalizatorului, la 15 min. și 600 rot./min.

Fracțiunea catalizatorului	Concentrația HNO_3 , %				
	5	10	15	20	30
	Gradul de extracție al Zn^{2+} , %				
I	84,9	91,3	94,4	97,3	98,1
II	78,6	85,2	88,6	91,5	92,7
III	65,3	77,0	78,5	82,2	87,8
IV	56,4	65,9	72,1	76,5	86,6

Tabelul 5.12. Dependența gradului de extracție al cuprului de concentrația HNO_3 și fracțiunea catalizatorului, la 15 min. și 600 rot./min.

Fracțiunea catalizatorului	Concentrația HNO_3 , %				
	5	10	15	20	30
	Gradul de extracție al Cu^{2+} , %				
I	83,7	90,0	93,2	96,4	97,3
II	76,2	86,1	88,3	90,8	93,2
III	64,5	75,3	77,4	79,5	81,6
IV	55,4	64,8	70,7	72,5	74,1

Ecuțiile dependențelor gradelor de extracție ale ionilor metalici de concentrația HNO_3 și fracțiunea catalizatorului, timpul de agitare de 15 minute și viteza de agitare de 600 rot./min., sunt prezentate în tabelul 5.13.

Tabelul 5.13. Ecuțiile dependențelor gradelor de extracție ale ionilor metalici de concentrația HNO_3 și fracțiunea catalizatorului, timpul de agitare de 15 min. și viteza de agitare de 600 rot./min.

Metal	Tipul ecuației	R^2	Coeficienții		
			a	b	c
Zn^{2+}	$a + bx + c \ln y$	0,94869476	72,357767	- 7,426	11,044106
Cu^{2+}	$a + b \ln x + c/y$	0,98537322	101,15537	- 4,5818592	- 98,781646

Din datele experimentale se observă că gradul de extracție al ionilor metalici, scade cu creșterea dimensiunii particulelor catalizatorului și crește cu creșterea concentrației HNO_3 . Se atinge un grad de extracție al zincului de 98,1 %, iar al cuprului de 97,3 %.

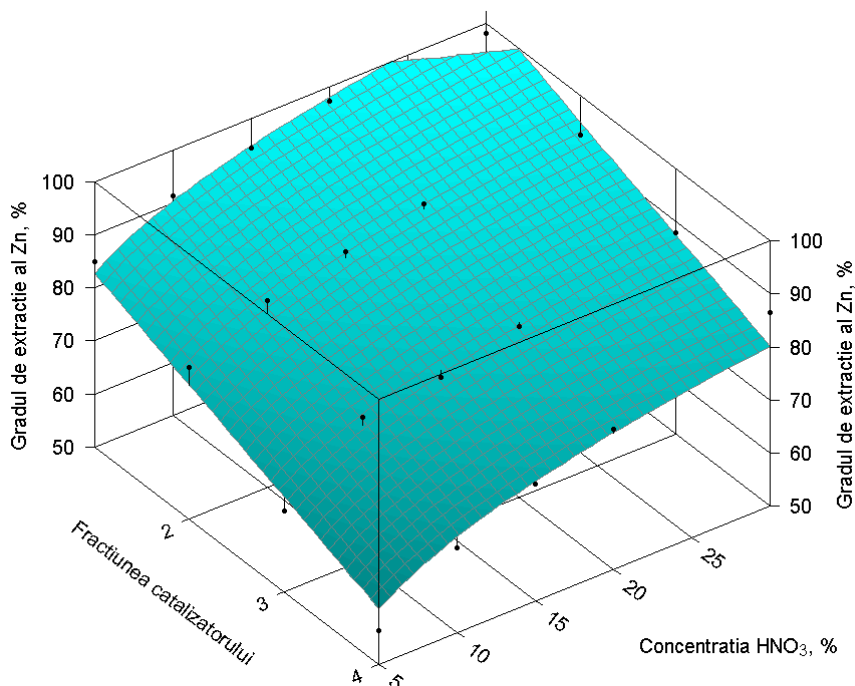


Figura 5.7. Dependența gradului de extracție al zincului de concentrația HNO_3 și fracțiunea catalizatorului, la 15 min. și 600 rot./min.

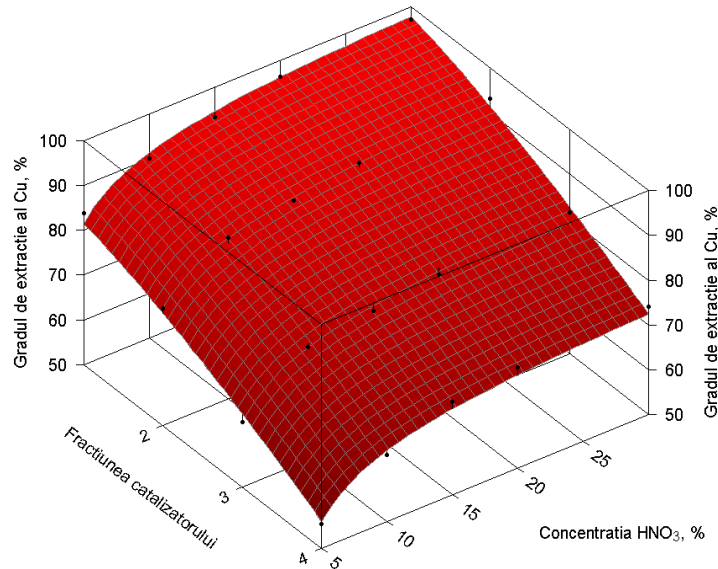


Figura 5.8. Dependența gradului de extracție al cuprului de concentrația HNO_3 și fracțiunea catalizatorului, la 15 min. și 600 rot./min.

c) Acid sulfuric

Datele experimentale privind dependența concentrației ionilor metalici extrași, de concentrația H_2SO_4 utilizat și fracțiunea catalizatorului, la timpul de agitare de 15 minute și viteza de agitare de 600 rotații / minut, sunt prezentate în tabelele 5.14 – 5.15 și figurile 5.9 - 5.10.

Tabelul 5.14. Dependența concentrației zincului extras de concentrația H_2SO_4 și fracțiunea catalizatorului, la 15 min. și 600 rot./min.

Fracțiunea catalizatorului	Concentrația H_2SO_4 , %				
	5	10	15	20	30
	Concentrația Zn^{2+} extras, g/L				
I	12,4	13,8	14,7	15,5	16,8
II	11,9	13,2	14,2	15,4	16,7
III	10,5	12,2	13,1	14,1	16,0
IV	8,76	10,5	12,2	13,3	15,8

Tabelul 5.15. Dependența concentrației cuprului extras de concentrația H_2SO_4 și fracțiunea catalizatorului, la 15 min. și 600 rot./min.

Fracțiunea catalizatorului	Concentrația H_2SO_4 , %				
	5	10	15	20	30
	Concentrația Cu^{2+} extras, g/L				
I	18,8	21,0	22,5	23,7	25,6
II	17,9	20,5	21,6	23,0	24,9
III	17,1	20,0	21,3	22,4	24,3
IV	15,7	18,8	21,1	22,3	24,1

Ecuțiile dependențelor concentrațiilor ionilor metalici extrași de concentrația H_2SO_4 și fracțiunea catalizatorului, timpul de agitare de 15 minute și viteza de agitare de 600 rotații/minut, sunt prezentate în tabelul 5.16.

Tabelul 5.16. Ecuțiile dependențelor concentrațiilor ionilor metalici extrași de concentrația H_2SO_4 și fracțiunea catalizatorului, la 15 min și 600 rot/min

Metal	Tipul ecuației	R^2	Coeficienții		
			a	b	c
Zn^{2+}	$a + bx^2 + cy^{0,5}$	0,97032296	8,4295264	- 0,17378295	1,6718561
Cu^{2+}	$a + bx + c \ln y$	0,98641146	12,32307	- 0,632	4,0665776

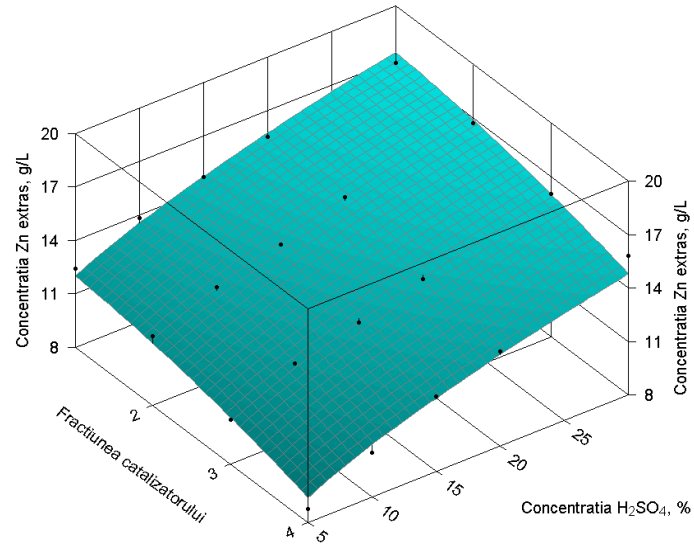


Figura 5.9. Dependența concentrației zincului extras de concentrația H₂SO₄ și fracțiunea catalizatorului, la 15 min și 600 rot/min

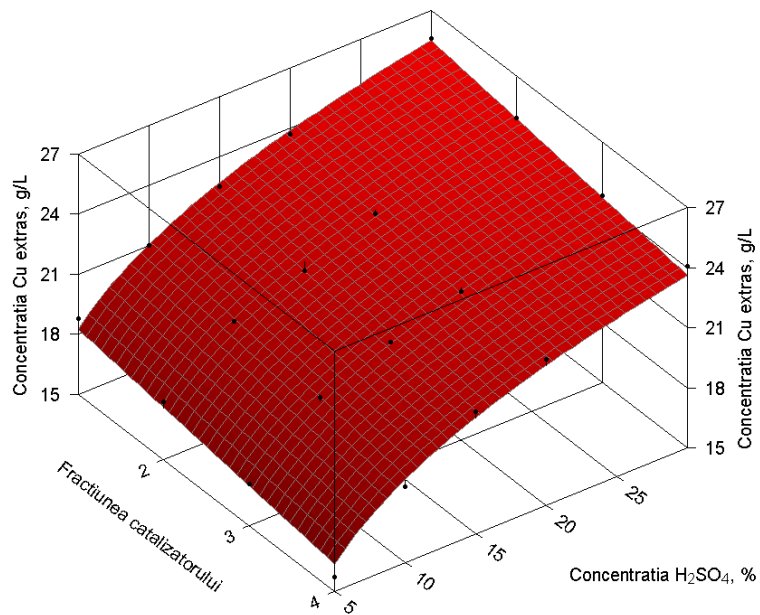


Figura 5.10. Dependența concentrației cuprului extras de concentrația H₂SO₄ și fracțiunea catalizatorului, la 15 min și 600 rot/min

Concentrația ionilor de zinc și cupru, scade cu creșterea dimensiunii particulelor catalizatorului și crește cu creșterea concentrației H_2SO_4 utilizat. Se obține pentru fracțiunea I o concentrație maximă extrasă a zincului de 16,8 g/L, iar a cuprului de 25,6 g/L.

Datele experimentale privind dependența gradului de extracție al ionilor metalici, de concentrația H_2SO_4 utilizat și fracțiunea catalizatorului, la 15 minute și 600 rotații/minut, sunt prezentate în tabelele 5.17 – 5.18 și figurile 5.11 – 5.12.

Tabelul 5.17. Dependența gradului de extracție al zincului de concentrația H_2SO_4 și fracțiunea catalizatorului, la 15 min și 600 rot/min

Fracțiunea catalizatorului	Concentrația H_2SO_4 , %				
	5	10	15	20	30
	Gradul de extracție al Zn^{2+} , %				
I	86,7	93,8	96,4	98,2	99,5
II	80,3	86,5	90,2	94,6	96,0
III	69,9	78,4	81,5	84,7	89,7
IV	58,2	67,1	75,3	79,6	88,3

Tabelul 5.18. Dependența gradului de extracție al cuprului de concentrația H_2SO_4 și fracțiunea catalizatorului, la 15 min și 600 rot/min

Fracțiunea catalizatorului	Concentrația H_2SO_4 , %				
	5	10	15	20	30
	Gradul de extracție al Cu^{2+} , %				
I	85,9	92,9	95,8	97,7	98,7
II	79,6	88,3	90,1	92,5	94,0
III	68,2	77,1	79,5	80,8	81,9
IV	57,5	66,4	72,2	73,7	74,6

Ecuțiile dependențelor gradelor de extracție ale ionilor metalici de concentrația H_2SO_4 și fracțiunea catalizatorului, timpul de agitare de 15 min. și viteza de agitare de 600 rot./min., sunt prezentate în tabelul 5.19.

Tabelul 5.19. Ecuțiile dependențelor gradelor de extracție ale ionilor metalici de concentrația H_2SO_4 și fracțiunea catalizatorului, timpul de agitare de 15 min. și viteza de agitare de 600 rot./min.

Metal	Tipul ecuației	R^2	Coeficienții		
			a	b	c
Zn^{2+}	$a + bx + c \ln y$	0,94900871	74,199566	- 7,234	10,997322
Cu^{2+}	$a + b(\ln x)^2 + c/y$	0,99163719	102,45908	- 13,494098	- 87,925633

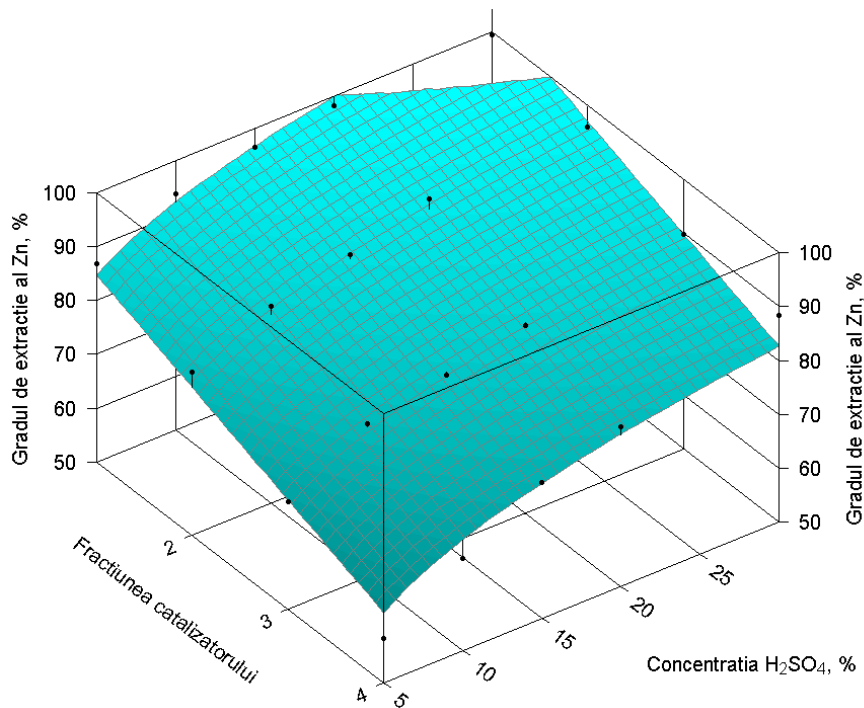


Figura 5.11. Dependența gradului de extracție al zincului de concentrația H_2SO_4 și fracțiunea catalizatorului, la 15 min. și 600 rot./min.

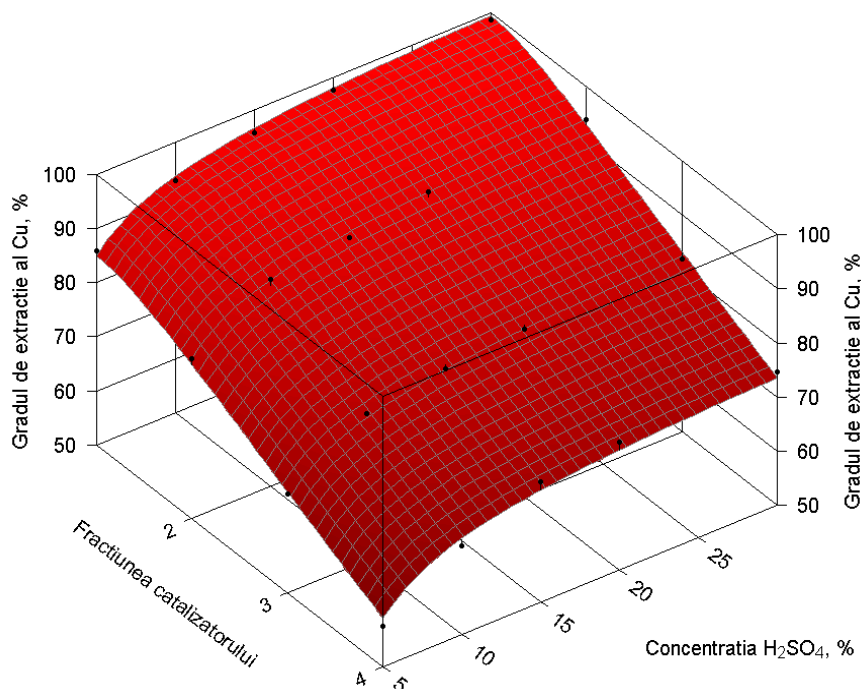


Figura 5.12. Dependența gradului de extracție al cuprului de concentrația H₂SO₄ și fracțiunea catalizatorului, la 15 min. și 600 rot./min.

Din datele experimentale se observă că gradele de extracție ale ionilor de zinc și cupru, cresc cu creșterea concentrației H₂SO₄ și scad cu creșterea dimensiunii particulelor catalizatorului. Se atinge un grad de extracție al zincului de 99,5 %, iar al cuprului de 98,7%.

Din datele experimentale se observă că fracțiunea optimă a catalizatorului uzat este fracțiunea I (< 0,5 mm), iar concentrația optimă a acizilor de extracție este 30%.

5.3.2.2. Influența timpului de agitare**a) Acidul clorhidric**

Datele experimentale asupra dependenței concentrației ionilor metalici extrași, de timpul de agitare, pentru fracțiunea optimă și concentrația optimă a HCl, sunt prezentate în tabelul 5.20 și figura 5.13.

Tabelul 5.20. Dependența concentrației ionilor metalici extrași de timpul de agitare, pentru fracțiunea < 0,5 mm și HCl 30%

Timpul de agitare, min	Concentrația Zn²⁺ extras, g/L	Concentrația Cu²⁺ extras, g/L
2,5	13,2	20,0
5	13,5	20,4
7,5	13,7	21,0
10	14,4	21,9
12,5	14,9	22,8
15	15,5	23,5
30	15,4	23,4
45	15,5	23,4
60	15,6	23,5

Concentrația ionilor metalici extrași crește cu creșterea timpului de agitare până la 15 minute, apoi creșterea timpului de agitare nu influențează procesul de extracție.

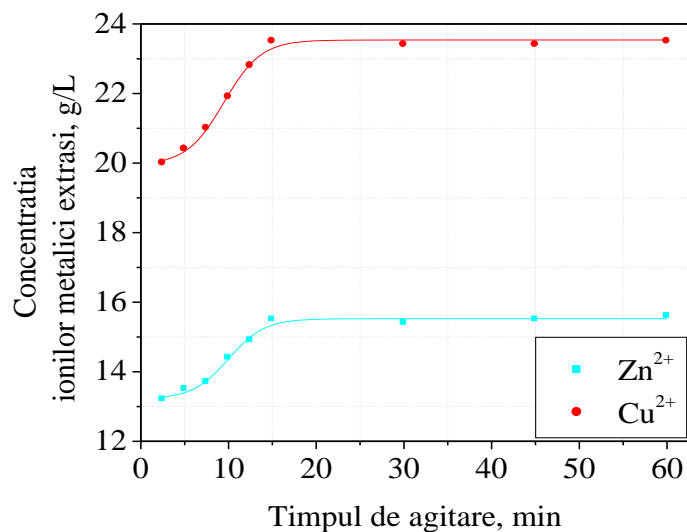


Figura 5.13. Dependența concentrației ionilor metalici extrași de timpul de agitare, pentru fracțiunea < 0,5 mm și HCl 30%

Datele experimentale privind dependența gradului de extracție al ionilor metalici, de timpul de agitare, pentru fracțiunea < 0,5 mm și HCl 30%, sunt prezentate în tabelul 5.21 și figura 5.14.

Tabelul 5.21. Dependența gradului de extracție al ionilor metalici de timpul de agitare, pentru fracțiunea < 0,5 mm și HCl 30%

Timpul de agitare, min	Gradul de extracție al Zn ²⁺ , %	Gradul de extracție al Cu ²⁺ , %
2,5	83,1	81,8
5	84,5	83,3
7,5	86,0	85,8
10	90,3	89,6
12,5	93,7	93,1
15	97,6	96,2
30	97,5	96,1
45	97,6	96,2
60	97,4	96,2

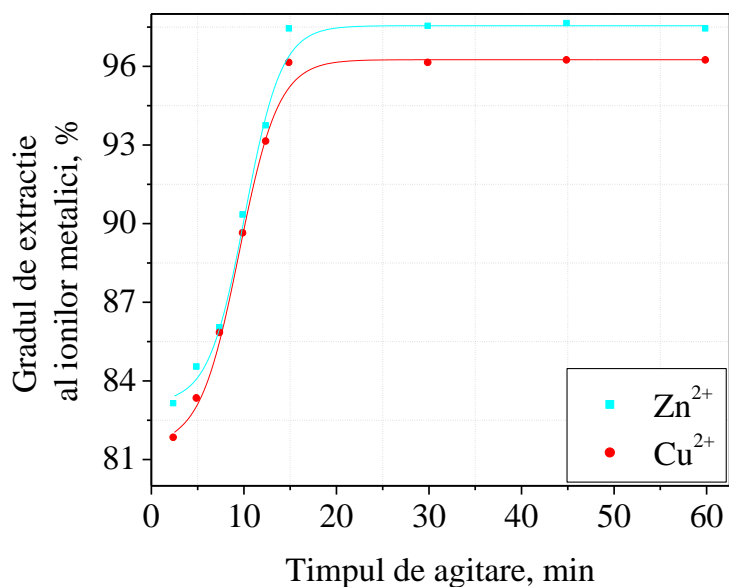


Figura 5.14. Dependența gradului de extracție al ionilor metalici, în funcție de timpul de agitare, pentru fracțiunea < 0,5 mm și HCl 30%

Din datele experimentale se observă că, gradele de extracție ale ionilor de zinc și cupru cresc cu creșterea timpului de agitare până la 15 minute, când se obține un grad maxim de extracție pentru zinc de 97,6, iar pentru cupru de 96,2%.

b) Acidul azotic

Datele experimentale privind dependența concentrației ionilor metalici extrași, de timpul de agitare, pentru fracțiunea < 0,5 mm și HNO₃ 30%, sunt prezentate în tabelul 5.22 și figura 5.15.

Tabelul 5.22. Dependența concentrației ionilor metalici extrași de timpul de agitare, pentru fracțiunea < 0,5 mm și HNO₃ 30%

Timpul de agitare, min	Concentrația Zn ²⁺ extras, g/L	Concentrația Cu ²⁺ extras, g/L
2,5	13,9	21,2
5	14,1	21,6
7,5	14,4	22,2
10	14,9	23,2
12,5	15,6	24,0
15	16,0	24,4
30	16,0	24,4
45	15,9	24,3
60	15,9	24,3

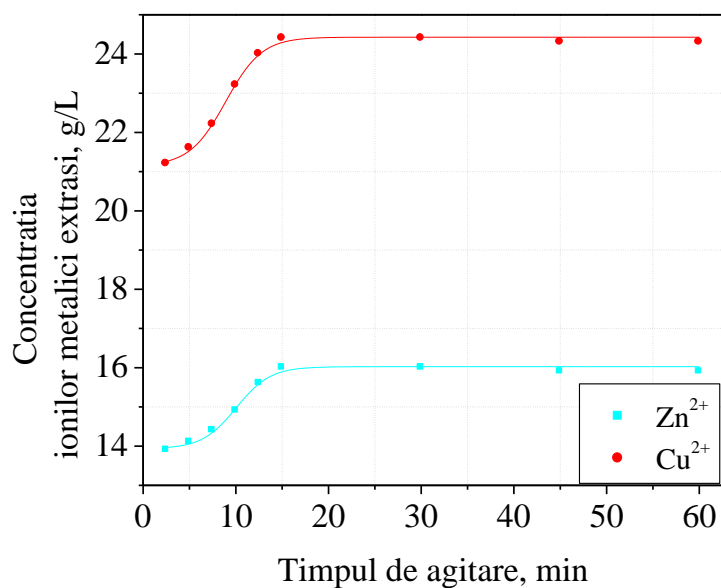


Figura 5.15. Dependența concentrației ionilor metalici extrași de timpul de agitare, pentru fracțiunea < 0,5 mm și HNO₃ 30%

Concentrația ionilor de zinc și cupru crește cu creșterea timpului de agitare, iar după 15 minute rămâne aproximativ constantă 16 gZn²⁺/L, respectiv 24,4 g Cu²⁺/L).

Datele experimentale privind dependența gradului de extracție al ionilor metalici, de timpul de agitare, pentru fracțiunea < 0,5 mm și HNO₃ 30%, sunt prezentate în tabelul 5.23 și figura 5.16.

Tabelul 5.23. Dependența gradului de extracție al ionilor metalici de timpul de agitare, pentru fracțiunea < 0,5 mm și HNO₃ 30%

Timpul de agitare, min	Gradul de extracție al Zn ²⁺ , %	Gradul de extracție al Cu ²⁺ , %
2,5	85,0	84,3
5	86,5	85,8
7,5	87,9	88,4
10	91,3	92,5
12,5	95,7	95,6
15	98,1	97,3
30	98,1	97,4
45	98,2	97,3
60	98,1	97,3

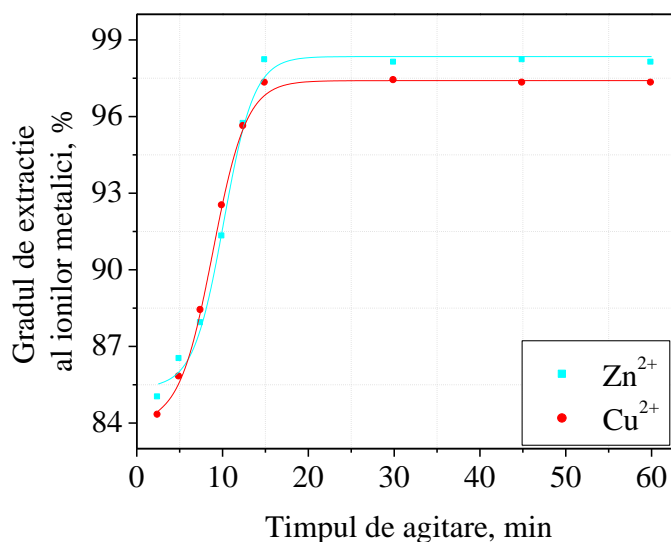


Figura 5.16. Dependența gradului de extracție al ionilor metalici de timpul agitare, pentru fracțiunea < 0,5 mm și HNO₃ 30%

Din datele experimentale se observă că, gradul de extracție al ionilor metalici crește cu creșterea timpului de agitare, iar după 15 minute, procesul de extracție nu mai este influențat de timpul de agitare.

c) Acidul sulfuric

Datele experimentale privind dependența concentrației ionilor de zinc și cupru extrași de timpul de agitare, pentru fracțiunea < 0,5 mm și H₂SO₄ 30%, sunt prezentate în tabelul 5.24 și figura 5.17.

Concentrația ionilor metalici extrași crește cu creșterea timpului de agitare până la 15 minute, după care extracția nu este influențată de timpul de agitare.

Tabelul 5.24. Dependența concentrației ionilor metalici extrași de timpul de agitare, pentru fracțiunea < 0,5 mm și H₂SO₄ 30%

Timpul de agitare, min	Concentrația Zn ²⁺ extras, g/L	Concentrația Cu ²⁺ extras, g/L
2,5	14,8	22,4
5	15,1	23,1
7,5	15,7	23,8
10	16,3	24,6
12,5	16,7	25,3
15	16,8	25,6
30	16,7	25,6
45	16,8	25,7
60	16,9	25,8

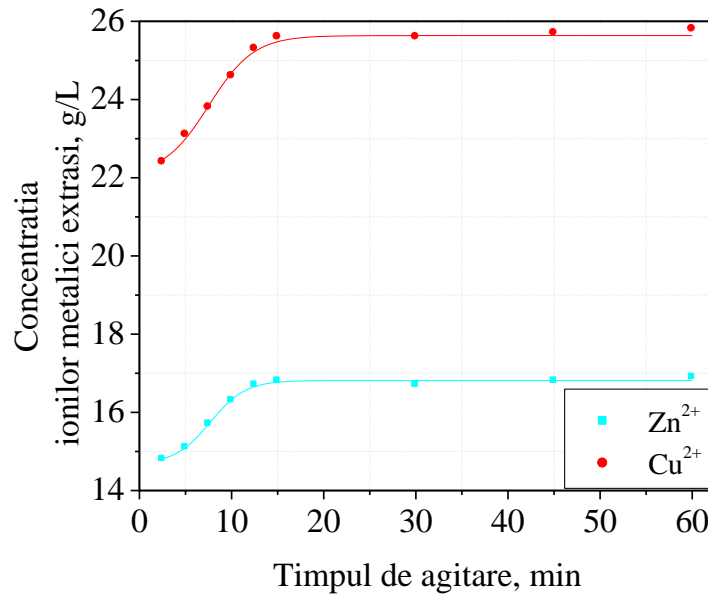


Figura 5.17. Dependența concentrației ionilor metalici extrasi de timpul de agitare, pentru fracțiunea < 0,5 mm și H₂SO₄ 30%

Datele experimentale privind dependența gradului de extracție al ionilor metalici de timpul de agitare, pentru fracțiunea < 0,5 mm și H₂SO₄ 30%, sunt prezentate în tabelul 5.25 și figura 5.18.

Gradul de extracție al ionilor de zinc și cupru crește cu creșterea timpului de agitare până la 15 minute când se ating gradele maxime de extracție. Se atinge un grad maxim de extracție a zincului de 99,5%, iar pentru cupru de 98,7%. Timpul optim pentru extracția ionilor metalici este considerat 15 minute.

Tabelul 5.25. Dependența gradului de extracție al ionilor metalici de timpul de agitare, pentru fracțiunea < 0,5 mm și H₂SO₄ 30%

Timpul de agitare, min	Gradul de extracție al Zn ²⁺ , %	Gradul de extracție al Cu ²⁺ , %
2,5	87,4	86,2
5	89,2	89,0
7,5	92,7	91,5
10	96,1	94,7
12,5	98,6	97,5
15	99,5	98,7
30	99,4	98,7
45	99,5	98,8
60	99,6	98,9

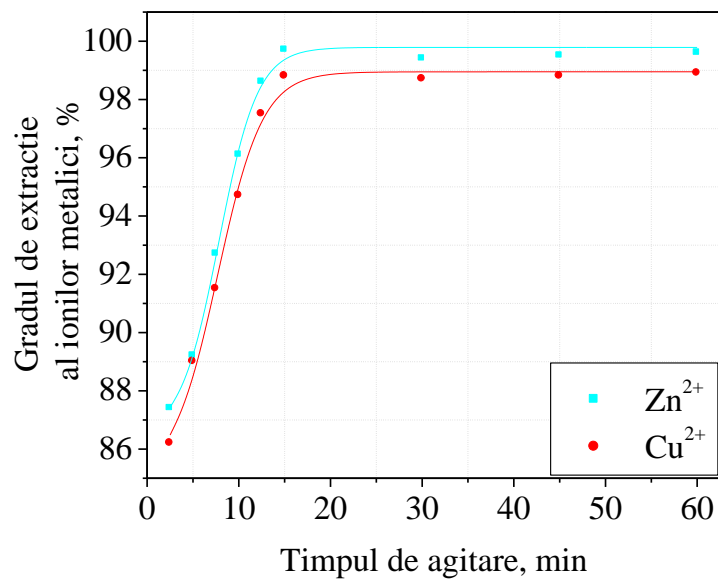


Figura 5.18. Dependența gradului de extracție al ionilor metalici de timpul de agitare, pentru fracțiunea < 0,5 mm și H₂SO₄ 30%

5.3.2.3. Influenței vitezei de agitare

a) Acidul clorhidric

Datele experimentale privind dependența concentrației ionilor metalici extrași, de viteza de agitare, pentru fracțiunea < 0,5 mm, concentrația HCl 30% și 15 minute, sunt prezentate în tabelul 5.26 și figura 5.19.

Concentrația ionilor de zinc și cupru extrași crește cu creșterea vitezei de agitare. După atingerea vitezei de 600 rot / min, extracția ionilor metalici nu este influențată de creșterea vitezei de agitare.

Tabelul 5.26. Dependența concentrației ionilor metalici extrași de viteza de agitare, pentru fracțiunea I, HCl 30% și 15 min

Viteza de agitare, rot./min.	Concentrația Zn ²⁺ extras, g/L	Concentrația Cu ²⁺ extras, g/L
200	13,8	21,5
400	14,7	22,6
600	15,5	23,5
800	15,4	23,4

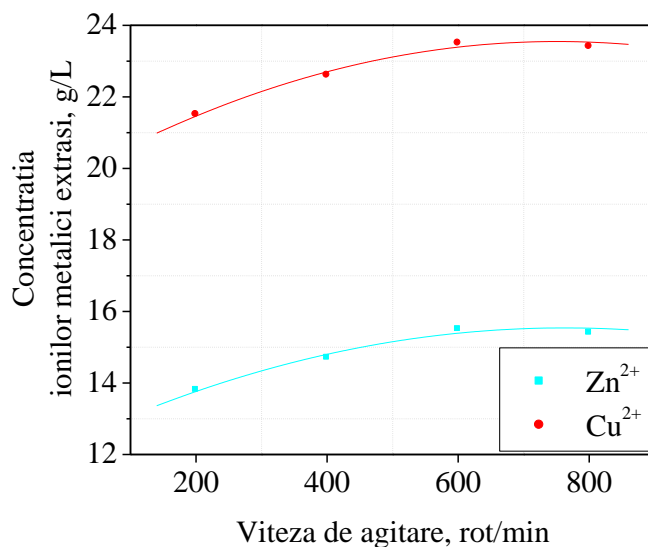


Figura 5.19. Dependența concentrației ionilor metalici extrași de viteza de agitare, pentru fracțiunea I, HCl 30% și 15 min.

Datele experimentale privind dependența gradului de extracție al ionilor de zinc și cupru de viteza de agitare, pentru fracțiunea < 0,5 mm, concentrația HCl 30% și 15 min, sunt prezentate în tabelul 5.27 și figura 5.20.

Din datele experimentale se observă că gradul de extracție al ionilor metalici crește cu creșterea vitezei de agitare până la atingerea vitezei de 600 rot./ min.

Tabelul 5.27. Dependența gradului de extracție al ionilor metalici de viteza de agitare, pentru fracțiunea I, concentrația HCl 30% și 15 min

Viteza de agitare, rot / min	Gradul de extracție al Zn ²⁺ , %	Gradul de extracție al Cu ²⁺ , %
200	86,4	88,1
400	92,2	92,5
600	97,6	96,2
800	97,5	96,1

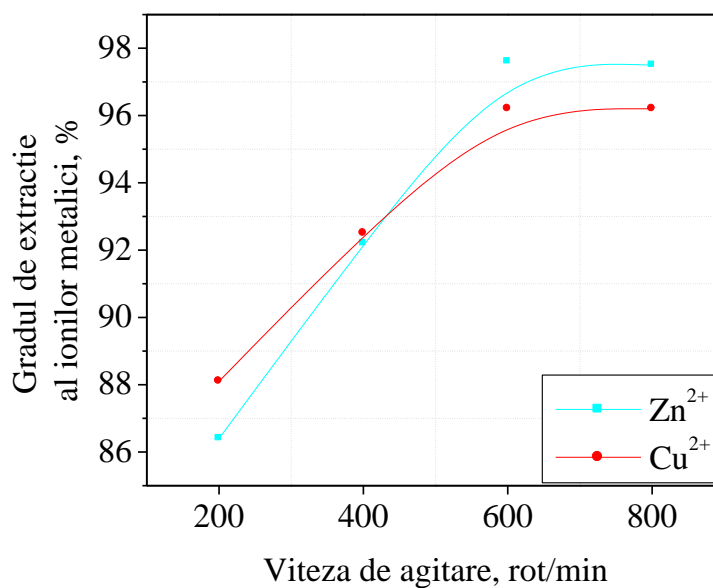


Figura 5.20. Dependența gradului de extracție al ionilor metalici de viteza de agitare, pentru fracțiunea I, HCl 30% și 15 min

b) Acidul azotic

Datele experimentale privind dependența concentrației ionilor metalici extrași, de viteza de agitare, pentru fracțiunea < 0,5 mm, HNO₃ 30% și 15 min, sunt prezentate în tabelul 5.28 și figura 5.21.

Concentrația ionilor metalici extrași crește cu creșterea vitezei de agitare până la atingerea vitezei de 600 rot / min.

Tabelul 5.28. Dependența concentrației ionilor metalici extrași de viteza de agitare, pentru fracțiunea I, HNO₃ 30% și 15 min.

Viteza de agitare, rot./min.	Concentrația Zn ²⁺ extras, g/L	Concentrația Cu ²⁺ extras, g/L
200	14,2	22,3
400	15,4	23,8
600	16,0	24,4
800	16,1	24,5

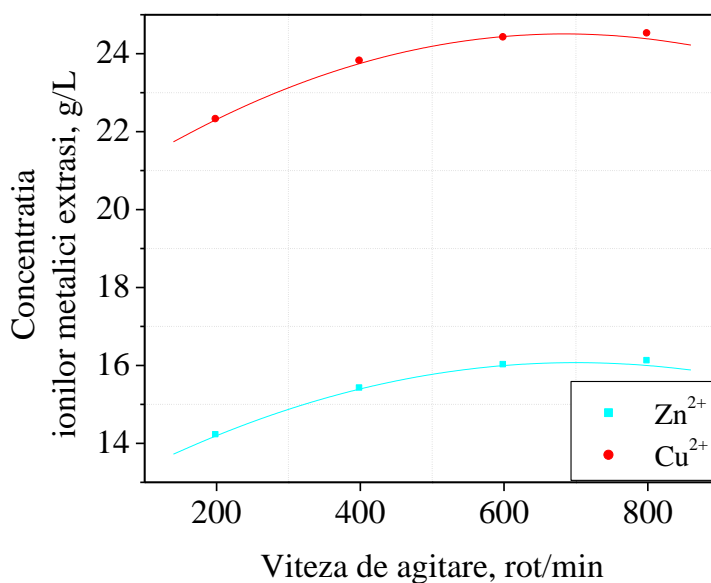


Figura 5.21. Dependența concentrației ionilor metalici extrași de viteza de agitare, pentru fracțiunea I, HNO₃ 30% și 15 min.

Datele experimentale privind dependența gradului de extracție al ionilor metalici de viteza de agitare, pentru fracțiunea < 0,5 mm, HNO₃ 30% și 15 min, sunt prezentate în tabelul 5.29 și figura 5.22.

Gradul de extracție al ionilor metalici crește cu creșterea vitezei de agitare până la atingerea vitezei de 600 rot / min, după care rămâne constant. Se atinge un grad maxim de extracție al zincului de 99,5%, iar al cuprului de 98,7%.

Tabelul 5.29. Dependența gradului de extracție al ionilor metalici de viteza de agitare, pentru fracțiunea I, HNO₃ 30% și 15 min.

Viteza de agitare, rot./min.	Gradul de extracție al Zn ²⁺ , %	Gradul de extracție al Cu ²⁺ , %
200	86,9	88,7
400	94,2	94,7
600	98,1	97,3
800	98,2	97,4

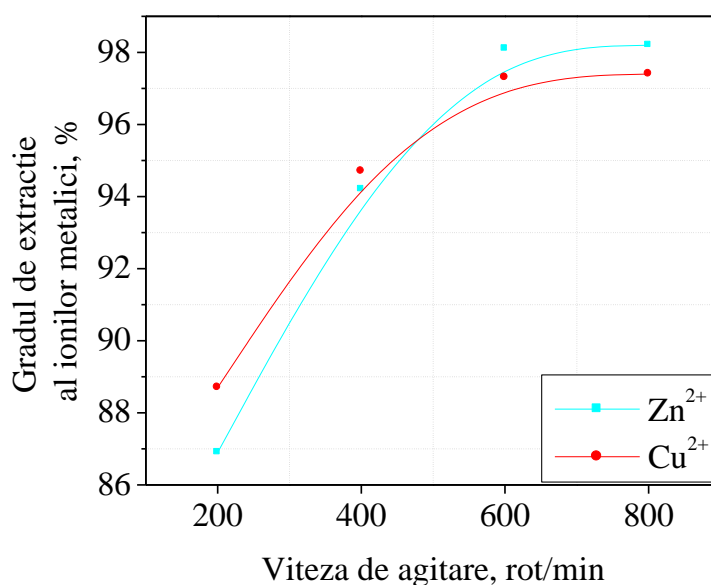


Figura 5.22. Dependența gradului de extracție al ionilor metalici de viteza de agitare, pentru fracțiunea I, HNO₃ 30% și 15 min.

c) Acidul sulfuric

Datele experimentale privind dependența concentrației ionilor metalici extrași, de viteza de agitare, pentru fracțiunea I, concentrația H_2SO_4 de 30% și 15 min, sunt prezentate în tabelul 5.30 și figura 5.23.

Concentrația ionilor de zinc și cupru extrași crește cu creșterea vitezei de agitare până la atingerea vitezei de 600 rot / min, după care mărirea vitezei de agitare nu influențează procesul de extracție al ionilor metalici.

Tabelul 5.30. Dependența concentrației ionilor metalici extrași de viteza de agitare, pentru fracțiunea I, H_2SO_4 30% și 15 min.

Viteza de agitare, rot./min.	Concentrația Zn^{2+} extras, g/L	Concentrația Cu^{2+} extras, g/L
200	15,9	23,8
400	16,5	25,4
600	16,8	25,6
800	16,8	25,5

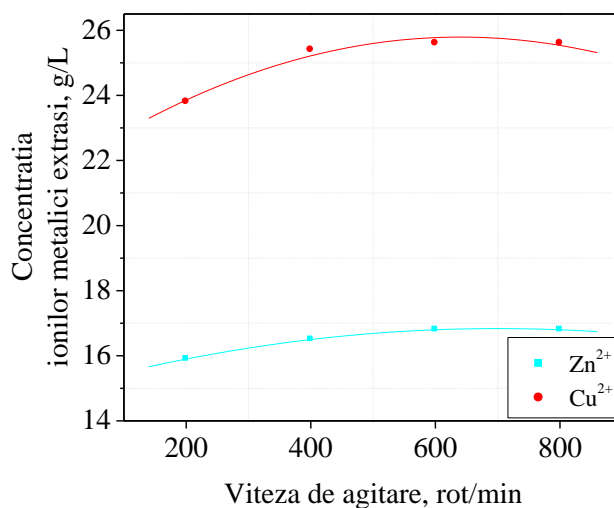


Figura 5.23. Dependența concentrației ionilor metalici extrași de viteza de agitare, pentru fracțiunea I, H_2SO_4 30% și 15 min.

Datele experimentale privind dependența gradului de extracție al ionilor metalici, de viteza de agitare, pentru fracțiunea I, H₂SO₄ 30% și 15 min, sunt prezentate în tabelul 5.31 și figura 5.24.

Tabelul 5.31. Dependența gradului de extracție al ionilor metalici de viteza de agitare, pentru fracțiunea I, H₂SO₄ 30% și 15 min.

Viteza de agitare, rot./min.	Gradul de extracție al Zn ²⁺ , %	Gradul de extracție al Cu ²⁺ , %
200	94,2	91,5
400	97,6	97,8
600	99,5	98,7
800	99,4	98,6

Din datele experimentale se observă că, gradul de extracție al ionilor metalici crește cu creșterea vitezei de agitare până la atingerea vitezei de 600 rot./min.

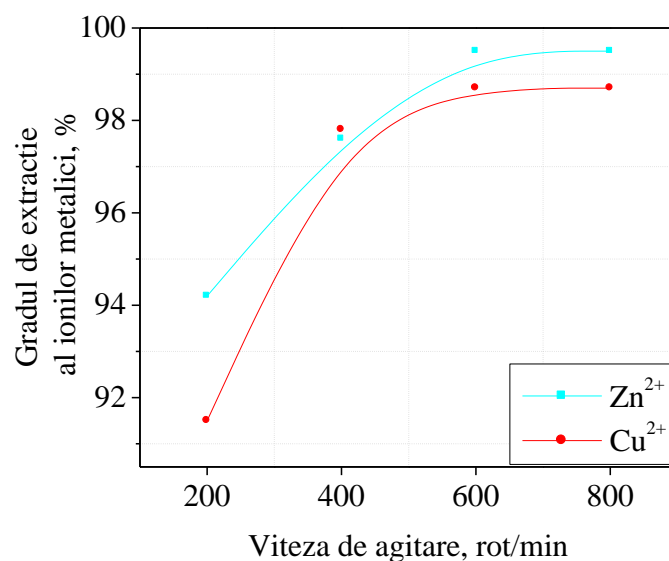


Figura 5.24. Dependența gradului de extracție al ionilor metalici de viteza de agitare, pentru fracțiunea I, H₂SO₄ 30% și 15 min

5.3.2.4. Influența naturii acidului utilizat pentru extracție

Datele experimentale privind dependența concentrației ionilor metalici extrași, de natura acidului, pentru fracțiunea < 0,5 mm, concentrațiile acizilor 30%, 15 minute și viteza de agitare de 600 rot./minut, sunt prezentate în tabelul 5.32 și figura 5.25.

Tabelul 5.32. Dependența concentrației ionilor metalici extrași de natura acidului utilizat, pentru fracțiunea I, acizi 30%, 15 min., 600 rot./min.

Natura acidului	Concentrația Zn ²⁺ extras, g/L	Concentrația Cu ²⁺ extras, g/L
HCl	15,5	23,5
HNO ₃	16,0	24,4
H ₂ SO ₄	16,8	25,6

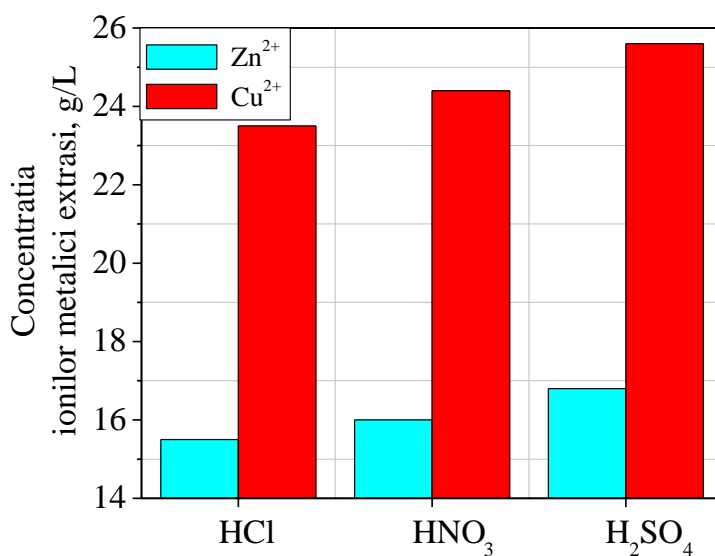


Figura 5.25. Dependența concentrației ionilor metalici extrași de natura acidului, pentru fracțiunea I, concentrațiile acizilor 30% , 15 min. și 600 rot./min.

Concentrația maximă a ionilor metalici extrași se obține în cazul utilizării H_2SO_4 30% și se observă că, procesul de extracție prezintă o eficiență mai bună în cazul extracției cuprului.

Datele experimentale privind dependența gradului de extracție al ionilor metalici, de natura acidului, pentru fracțiunea I, concentrațiile acizilor 30%, 15 min și 600 rot/min, sunt prezentate în tabelul 5.33 și figura 5.26.

Tabelul 5.33. Dependența gradului de extracție al ionilor metalici de natura acidului, pentru fracțiunea I, acizi 30%, 15 min., 600 rot./min.

Natura acidului	Gradul de extracție al Zn^{2+} , %	Gradul de extracție al Cu^{2+} , %
HCl	97,6	96,2
HNO_3	98,1	97,3
H_2SO_4	99,5	98,7

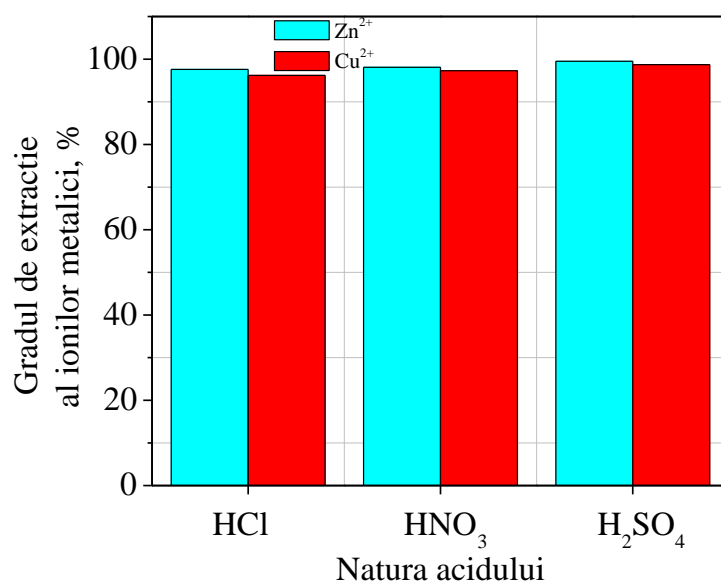


Figura 5.26. Dependența gradului de extracție al ionilor metalici de natura acidului, pentru fracțiunea I, concentrațiile acizilor 30% , 15 min si 600 rot / min

Din datele experimentale se observă că acidul care realizează cel mai mare grad de extracție al ionilor metalici este H_2SO_4 de concentrație 30%.

5.3.3. Studii asupra valorificării ionilor metalici extrași din catalizatorul uzat sub formă de fosfați de metal amoniu

Soluția obținută în urma extracției în condiții optime (fracțiunea catalizatorului uzat $< 0,5$ mm; concentrația acidului sulfuric 30%; timpul de agitare 15 minute; viteza de agitare 600 rot/min) a zincului și cuprului din catalizatorul uzat provenit de la converсія CO, a fost utilizată ca sursă de microelemente în vederea obținerii îngrășămintelor de tipul fosfați de metal de amoniu.

În acest sens, soluția obținută în urma extracției a fost tratată cu un volum bine definit de fosfat diamoniacal de concentrație 0,5 mol/L, astfel încât raportul $Me^{2+}:P=1:1$, apoi masa de reacție a fost neutralizată cu soluție amoniacală, până la atingerea valorii pH = 6. Procesul de neutralizare a fost realizat la 60°C. Astfel, s-au asigurat condițiile optime de obținere a amestecului de fosfați de metal amoniu, conform celui obținut în capitolul 4.

Precipitatul obținut în urma neutralizării a fost separat prin filtrare și analizat în vederea stabilirii compoziției chimice.

Datele experimentale privind compoziția chimică a produsului solid obținut este prezentat în tabelul 5.34.

Tabelul 5.34. Compoziția chimică a produsului solid obținut

Compoziția chimică			
N	P	Zn²⁺	Cu²⁺
7,48	15,4	22,5	13,7

Din datele experimentale se observă că, ionii metalici extrași din catalizatorul uzat provenit de la converсія CO pot fi valorificați sub formă de fosfat de metal amoniu, produsul solid obținut având compoziție chimică asemănătoare cu cea obținută în cazul utilizării soluțiilor sintetice (vezi cap. 4).

5.3.4. Procesul tehnologic

Pe baza datelor experimentale s-a propus următoarea schemă tehnologică de valorificare a zincului și cuprului din catalizatorul uzat provenit de la conversia CO sub formă de microelemente în obținerea fosfaților de metal amoniu (figura 5.27).

Se poate constata că zincul și cuprul pot fi recuperați prin extracție cu acid sulfuric. În urma extracției se obține un reziduu cu conținut de ioni metalici și o soluție ce conține amestec de $ZnSO_4$ și $CuSO_4$. Soluția de sulfați obținută este tratată cu fosfat diamoniacal. Masa de reacție obținută este apoi neutralizată cu soluție amoniacală.

După un timp de reacție determinat, masa de reacție este supusă unui proces de decantare. Faza lichidă limpede se separă, iar precipitatul se supune procesului de filtrare.

Soluțiile obținute la decantare și filtrare pot fi folosite ca sursă de cupru și zinc suplimentar, respectiv folosite în alte scopuri (îngrășăminte lichide).

Produsul umed rezultat la filtrare este supus uscării. Produsul uscat constituie amestecul de fosfați de metal amoniu, acesta putând fi utilizat sub formă de îngrășământ cu microelemente.

Acest proces tehnologic nepoluant, asigură o recuperare avansată a cationilor (Zn^{2+} și Cu^{2+}), din catalizatorul uzat provenit de la conversia CO sub forma unor produși valoroși de tipul fosfaților de metal amoniu. Procesul asigură în același timp și o protecție corespunzătoare a mediului înconjurător.

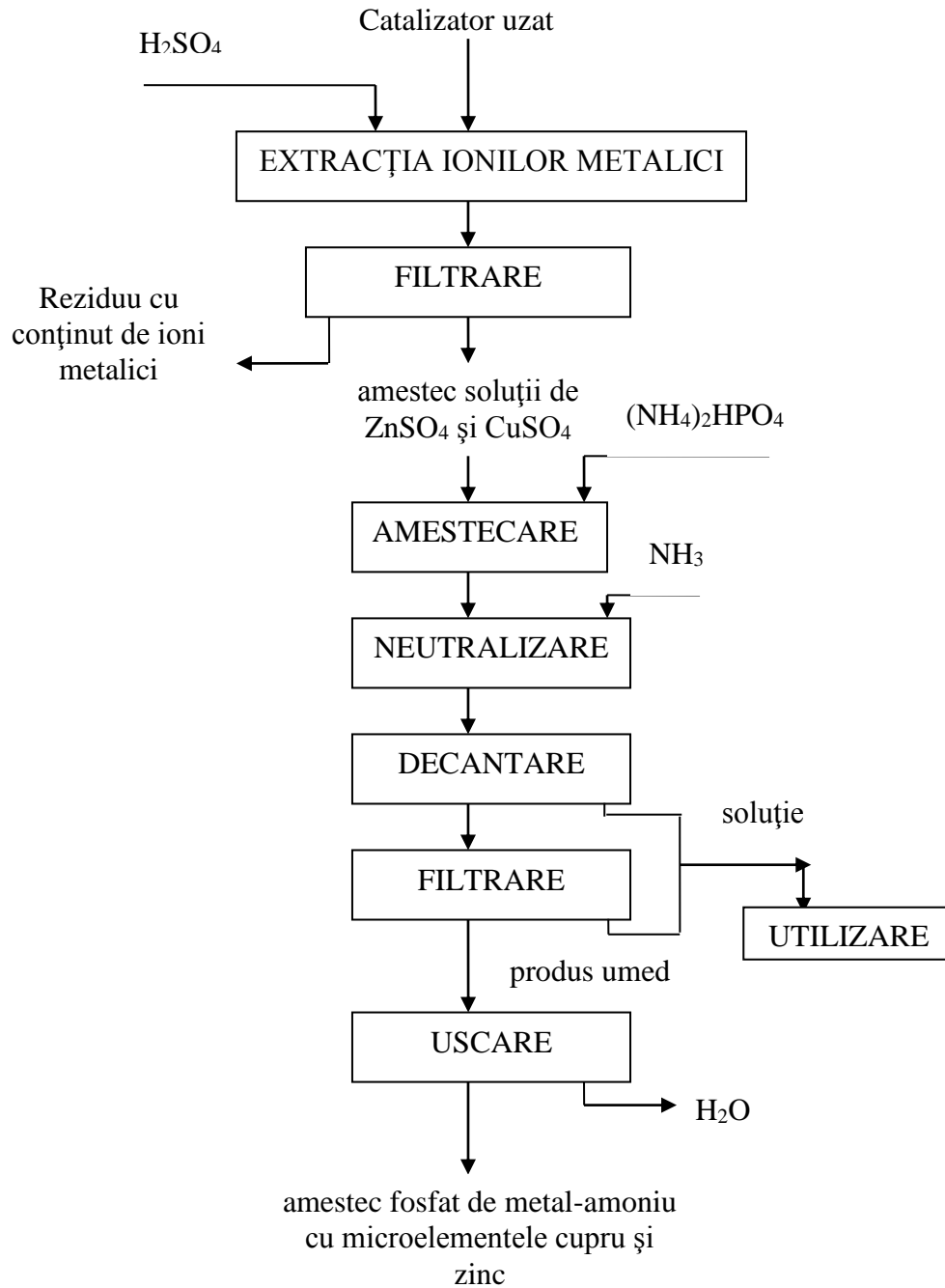


Figura 5.27. Schema tehnologică de recuperare și valorificare a zincului și cuprului din catalizatorul uzat provenit de la conversia CO

5.4. Concluzii

Catalizatorul uzat provenit de la conversia monoxidului de carbon a fost supus unui studiu de analiză în vederea valorificării ionilor de zinc și cupru sub formă de îngrășăminte complexe de tipul fosfaților de amoniu cu microelemente.

Catalizatorul a fost separat pe patru fracțiuni și au fost determinate compozițiile în ioni metalici, observându-se că sunt asemănătoare pentru toate cele patru fracțiuni.

Procesul de extracție a ionilor metalici din catalizatorul uzat este influențat de fracțiunea catalizatorului, dar și de concentrația acidului utilizat pentru extracție. Astfel, concentrația ionilor metalici extrași scade cu creșterea dimensiunilor fracțiunii catalizatorului și cu creșterea concentrației acidului de extracție utilizat. Gradul de extracție maxim, respectiv concentrația maximă a ionilor metalici în soluție se obține în cazul fracțiunii I (< 0,5 mm) și la concentrația de 30% a acidului utilizat pentru extracție.

Un alt parametru care influențează procesul de extracție al ionilor metalici este timpul de agitare. Timpul optim de extracție este de 15 minute când se obține o concentrația ionilor metalici extrași maximă, respectiv un grad maxim de extracție.

Viteza de agitare influențează de asemenea procesul de extracție al ionilor de zinc și cupru. Concentrația ionilor metalici extrași, respectiv gradul de extracție crește cu creșterea vitezei de agitare. După atingerea vitezei de 600 rot./min., extracția ionilor metalici cu fiecare dintre cei trei acizi nu este influențată de creșterea vitezei de agitare.

Extracția ionilor de zinc și cupru depinde și de natura acidului utilizat pentru procesul de extracție. Gradul maxim de extracție, respectiv concentrația maximă a ionilor metalici extrași, se obține în cazul utilizării H₂SO₄ 30% și este mai mare pentru zinc (99,5%), față de cupru (98,7%).

Condițiile optime ale procesului de extracție a ionilor de zinc și cupru din catalizatorul uzat sunt următoarele:

- fracțiunea catalizatorului uzat: < 0,5 mm;
- concentrația acidului de extracție: 30%;
- timpul de agitare: 15 minute;

- viteza de agitare: 600 rot/min;
- acidul de extracție: H_2SO_4 .

Soluția obținută în urma extracției a zincului și cuprului din catalizatorul uzat provenit de la conversia CO în condiții optime, poate fi utilizată ca sursă de microelemente în vederea obținerii îngrășămintelor de tipul fosfaților de metal de amoniu.

Pe baza datelor experimentale s-a propus o schemă tehnologică nepoluantă de recuperare și valorificare a zincului și cuprului din catalizatorul uzat provenit de la conversia CO.

CAPITOLUL 6. CONCLUZII FINALE

Ținând seama de ritmul rapid în care se dezvoltă industria, de introducerea tot mai accentuată în viața noastră a elementelor civilizației moderne, o problemă de importanță vitală este protejarea mediului înconjurător. În acest sens, prelucrarea reziduurilor are un rol important la rezolvarea problemelor legate de protecția mediului înconjurător.

Problema valorificării unor reziduuri industriale pentru obținerea îngrășămintelor cu microelemente este de strictă actualitate în condițiile crizei de energie și de materii prime. Astfel, lucrarea redă contribuțiile teoretice, practice și originale referitoare la stabilirea condițiilor optime ale proceselor de recuperare a ionilor metalici din catalizatorii uzați proveniți de la conversia oxidului de carbon, precum și stabilirea condițiilor optime ale proceselor de obținere a fosfaților de metal-amoniu.

Eliminarea și recuperarea ionilor metalici din deșeuri reprezintă un mare avantaj din punct de vedere economic. Datorită conținutului ridicat în ioni metalici a deșeurilor rezultate din procesul de conversie a CO, acestea reprezintă valoroase surse secundare, în special, de zinc și cupru.

Utilizarea îngrășămintelor cu microelemente contribuie la obținerea unor recolte superioare. Microelementele au un rol important în procesele de antagonism al ionilor, în cele de oxido-reducere și biocatalitice. Sunt constituenți ai unor enzime active în metabolismul plantelor. În prezența lor, se îmbunătățesc condițiile de asimilare a îngrășămintelor chimice, asigurând astfel necesarul de elemente de bază.

În partea introductivă a tezei s-a realizat o evaluare sintetică a literaturii științifice din ultimii 30 de ani, privind rolul și importanța micro și macroelementelor pentru plante precum și metodele de obținere a fosfaților de metal amoniu, atât din surse primare, cât și din surse secundare.

- *Studii asupra proceselor de obținere a fosfaților de metal-amoniu*

Procesul de obținere a fosfaților de metal amoniu cu microelemente depinde de condițiile de lucru. pH-ul masei de reacție este parametrul de control al procesului de separare a ionilor metalici din soluție. În acest sens, s-a urmărit dependența acestuia în funcție de raportul molar $\text{NH}_3:\text{Me}^{2+}$. Astfel, au fost studiate șase rapoarte molare Zn:Cu:P pentru care curba de neutralizare a amestecului de reacție prezintă aceeași alură. În cazul obținerii fosfaților de metal amoniu cu un singur microelement, pentru neutralizarea masei de reacție este necesar un volum de soluție amoniacală mai mic, decât în cazul obținerii fosfaților de metal amoniu cu ambele microelemente. Pentru a atinge pH-ul de neutralizare $\text{pH}=7$, în cazul obținerii fosfaților de metal amoniu cu ambele microelemente, raportul molar, respectiv cantitatea necesară de soluție amoniacală scade cu scăderea conținutului de zinc, respectiv cu creșterea conținutului de cupru.

Creșterea pH-ului masei de reacție determină scăderea concentrației reziduale, respectiv creșterea gradului de separare a ionilor metalici, această influență fiind nesemnificativă pentru un pH al masei de reacție $\text{pH} > 5$. La $\text{pH} = 6$ se formează un precipitat ușor de decantat, filtrat și spălat, astfel că putem considera acest pH al masei de reacție ca fiind optim pentru separarea ionilor metalici.

Raportul molar Zn:Cu:P influențează procesul de separare a zincului și cuprului din soluție. La raportul molar Zn:Cu:P = 0,6:0,4:1 se obține un grad de separare maxim, respectiv o concentrație reziduală minimă a ionilor metalici, astfel că, putem considera acest raport molar optim.

Concentrația reactanților influențează procesul de separare a ionilor metalici din soluție. La concentrații de 0,5 mol/L ale reactanților se obțin grade maxime de separare a zincului și cuprului din soluție. În acest sens, putem considera concentrația optimă a reactanților de 0,5 mol/L, deoarece la o concentrație a reactanților mai mare de 0,5 mol/L, această influență este nesemnificativă.

Procesul de separare a zincului și cuprului din soluție este influențat și de temperatura masei de reacție. Creșterea temperaturii masei de reacție până la 60°C favorizează procesul de separare a ionilor metalici din soluție. La această temperatură, gradul maxim de separare al zincului este de 88,3%, iar al cuprului de 95,9%. Creșterea temperaturii peste 60°C nu influențează în mod semnificativ

procesul de separare al ionilor metalici, putând fi considerată temperatura optimă de 60°C.

Produsele solide obținute în condiții optime au fost supuse unui studiu complex de analiză și anume analiză chimică, spectroscopie FT-IR, difracție de raze X și analiză termică.

Produsele solide separate în condiții optime (pH = 6, raport molar Zn:Cu:P = 0,6:0,4:1, concentrația reactanților 0,5 mol/L și 60°C) au următoarea compoziție chimică:

- fosfatul de zinc – amoniu: 7,8% N; 17,5% P; 36,4% Zn;
- fosfatul de cupru – amoniu: 7,2% N; 15,4% P; 32,4% Cu;
- fosfatul de amoniu cu zinc și cupru: 11,9% N; 26,8% P; 0,82% Zn; 0,97% Cu.

Pentru toate produsele solide separate din soluție s-au obținut spectre în IR asemănătoare. Domeniile de frecvență ale unor benzi caracteristice grupărilor ionice (PO_4^{3-} , NH_4^+ , Me-OH) s-au stabilit cu ajutorul acestor spectre.

Produsele solide separate și uscate au fost investigate prin difracție de raze X pentru stabilirea compoziției fazale a acestora. Radiația X utilizată a fost linia $K_{\alpha 1}$ a anodului de cupru ($\lambda = 1,54056\text{\AA}$).

Din spectrul de difracție RX al probelor, pe baza fișelor JCPDS au fost identificate, liniile de difracție ale următorilor compuși cristalini: fosfatul de zinc-amoniu ZnNH_4PO_4 [180] cu structură hexagonală bifosfamidul $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ [181] cu structură tetragonală, sulfatul de amoniu $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [182] cu structură rombică, hidroxidul de cupru hidratat $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [183] cu structură triclinică, fazele cristaline majoritare observate în acest spectru fiind fosfatul de zinc-amoniu și sulfatul de amoniu.

Din alura spectrului de difracție (lățirea liniilor în benzi) se poate constata că în probă există o cantitate mai importantă de produse amorfe sau cvasicristaline.

De asemenea, se poate observa o cristalinitate mai bună a probei cu zinc față de cea care conține cupru, iar spectrul cu zinc și cupru apare aproape ca o „sumă” a probelor individuale cu un singur microelement.

Din comportamentul termic al probei cu zinc, se observă că începând de la 30°C, proba pierde masă în mai multe etape și anume:

- între 30 și 110°C - pierdere de 4,8% în două etape cu viteze maxime la 65 și 80°C (însoțite de efecte endoterme la 70 și 84°C);

- între 110 și 215°C proba pierde lent 1,2%;
- între 215 și 530°C - pierdere de 12,7% în patru etape cu viteze maxime la 240, 280, 360 și 440°C (însoțite de efecte endoterme la 242, 285, 365 și 445°C și un efect exoterm la 490°C);

La 530°C reziduul este de 81,3%.

Din comportamentul termic al probei ce conține cupru, se observă că, până la 150°C proba pierde lent 1,0% din masă, apoi pierderea de masă are loc în mai multe etape:

- între 150 și 220°C - pierdere de 1,4% în două etape cu viteze maxime la 163 și 192°C (însoțite de efecte endoterme la 169 și 194°C);
- între 220 și 315°C - pierdere de 5,3 % cu viteză maximă la 283°C (însoțită de efect endoterm la 285°C);
- între 315 și 500°C - pierdere de 17,2% în două etape cu viteze maxime la 362 și 388°C (însoțite de efecte endoterme la 370 și 390°C);

La 500°C reziduul este de 75,1%.

Din comportamentul termic al probei ce conține amestecul de fosfați se observă că de la 30°C, proba pierde 20,1% din masă în mai multe etape cu viteze maxime la 42, 73, 135, 215, 265, 347, 400 și 515°C (însoțite de efecte endoterme la 77, 140, 220, 270, 350 și 405°C și un efect exoterm la 527°C). La 550°C reziduul este de 79,9%.

- *Studii asupra modalității de recuperare a metalelor din catalizatorii uzate proveniți de la conversia oxidului de carbon*

În vederea valorificării ionilor de zinc și cupru sub formă de microelemente în îngrășăminte de tipul fosfaților de metal-amoniu, catalizatorii uzate, proveniți de la conversia monoxidului de carbon a fost supuși analizei.

Catalizatorul a fost separat pe patru fracțiuni și a fost determinată compoziția în ioni metalici, observându-se că este asemănătoare pentru toate cele patru fracțiuni.

Procesul de extracție a ionilor metalici s-a realizat cu trei acizi (HCl, HNO₃, H₂SO₄) de concentrații diferite. Astfel, concentrația ionilor metalici extrași scade cu creșterea fracțiunii catalizatorului și cu creșterea concentrației acidului de extracție

utilizat. Gradul de extracție maxim, respectiv concentrația maximă a ionilor metalici extrași se obține în cazul fracțiunii I (< 0,5 mm) și la concentrația acidului de 30%.

Un alt parametru care influențează procesul de extracție al ionilor metalici este timpul de agitare. Astfel, timpul optim de extracție este de 15 min., când se obține un grad maxim de extracție, respectiv o concentrație maximă a zincului și cuprului extrasă.

Viteza de agitare influențează, de asemenea, procesul de extracție al ionilor de zinc și cupru. Astfel, gradul de extracție, respectiv concentrația ionilor metalici extrași crește cu creșterea vitezei de agitare. S-a observat că, după atingerea vitezei de 600 rot./min., extracția ionilor metalici cu fiecare dintre cei trei acizi nu este influențată de creșterea vitezei de agitare, indiferent de natura acidului utilizat.

Gradul maxim de extracție respectiv concentrația maximă a ionilor metalici extrași se obține în cazul utilizării H_2SO_4 30% și este mai mare pentru zinc (99,5%), spre deosebire de cazul cuprului (98,7%).

Condițiile optime ale procesului de extracție a ionilor de zinc și cupru din catalizatorul uzat sunt următoarele:

- fracțiunea catalizatorului uzat: < 0,5 mm;
- concentrația acidului de extracție: 30%;
- timpul de agitare: 15 minute;
- viteza de agitare: 600 rot/min;
- acidul de extracție: H_2SO_4 .

Pe baza datelor experimentale s-a propus o schemă tehnologică nepoluantă de recuperare și valorificare a zincului și cuprului din catalizatorul uzat provenit de la conversia CO.

-//-

În urma cercetărilor experimentale se pot trage următoarele concluzii:

1. S-a observat că acest proces de separare a zincului și cuprului este influențat de condițiile de lucru.

2. Există o strânsă legătură între pH-ul masei de reacție, raportul molar $Me^{2+}:NH_4^+$ concentrația inițială a reactanților și temperatură. Ca urmare putem spune că, pH-ul masei de reacție este parametrul de control a procesului de obținere a fosfaților de metal amoniu.

3. Cercetările experimentale, privind influența diferiților factori asupra gradului de separare a ionilor metalici din soluții, au permis stabilirea condițiilor optime ale procesului de obținere a fosfaților de metal amoniu și anume: raportul molar, concentrația inițială a soluțiilor, pH-ul și temperatura.

4. S-au efectuat analiza chimică, difracție de raze X, spectroscopie FT-IR și analiză termică.

5. Catalizatorul uzat provenit de la conversia monoxidului de carbon a fost supus unui studiu de analiză în vederea valorificării ionilor de zinc și cupru sub formă de îngrășăminte complexe de tipul fosfaților de amoniu cu microelemente.

6. Cercetările experimentale, privind influența diferiților factori asupra gradului de extracție a ionilor metalici din catalizatori, au permis stabilirea condițiilor optime ale procesului de extracție și anume: fracțiunea catalizatorului, concentrația acidului, timpul de agitare, viteza de rotație și natura acidului.

7. Pe baza condițiilor optime stabilite în cazul obținerii îngrășămintelor de metal amoniu cu microelementele cupru și zinc din soluții sintetice și a condițiilor optime stabilite în procesul de extracție al ionilor metalici din catalizatorii uzați, s-a studiat posibilitatea de valorificare a acestora sub formă de microelemente.

8. S-a propus schema procesului tehnologic nepoluant de valorificare a ionilor metalici din catalizatorul uzat sub formă de îngrășăminte NP cu zinc și cupru.

-//-

Valorificarea zicnului și cuprului din catalizatorul uzat sub formă de îngrășăminte NP cu microelemente, permite pe de o parte, obținerea unor produși utili, iar pe de altă parte evitarea formării haldelor de deșeuri și ca atare, asigurarea protecției mediului înconjurător.

BIBLIOGRAFIE

1. C.A. Hodge, N.N. Popovici, Pollution Control in Fertilizer Production, New York, 1994;
2. J. Aloisi de Larderel, Unep. Division of Technology Industry and Economics, Paris, France, Dec., 1998;
3. A. Dorneanu, Dirijarea fertilității solului, Editura Ceres, București, 1976;
4. *** Agriculture – Toward 2000, Fertilizers Organization Association, 1981;
5. V. Smill, Global Population and Nitrogen Cycle, Scientific America, USA, July, 1997;
6. *** Fertilizer Strategies, Food and Agriculture Organization of the United Nation International Fertilizer Industry Association, Rome, Italy, 1999;
7. *** Sustainable Agriculture Systems for the Twenty First Century. The Role of Mineral Fertilizers, IFA International Fertilizer Association;
8. *** Fertilizer Strategies, Food and Agriculture Organization of the United Nation International Fertilizer Industry Association, Rome, Italy, 2000;
9. Gh. Budoii, Agrochimia vol. II, Îngrășămintele, Editura Didactică și Pedagogică, București, 2002;
10. *** Industry as a Partner for Sustainable Development – Fertilizer Industry IFA, International Fertilizer Industry Association, Rome, Italy, 2001;
11. I. Avarvarei, D. Davidescu, R. Mocanu, M. Goian, C. Caramete, M. Rusu, Agrochimie, Editura Sitech, Craiova, 1997;
12. L. Schatz, K. Isherwood, IFA Technical Committee Meeting, Bogor, Indonesia, 21-23 Nov., 2000;
13. D.T. Avery, Environmental Sustaining Agriculture, The Hudson Institute Publication Choices, AAEA, USA, 1997;
14. D. Bogdanovic, M. Ubavic, M. Cuvardic, Nutrient Cycling in Agroecosystems, 1(54), 49;

15. *** Impact of Phosphate Rock Impurities and the Manufacture of Phosacid and Granular Phosphates, IFA Technical Committee Meeting, Thessaloniki, Greece, 10-12 Oct.2001;
16. I. Borza, M. Goian, F. Sala, H. Rădulescu, C. Ban, A. Berbecea, *Lucrări Științifice, Seria Agricultură, (29)*, Editura Agroprint, Timișoara, 1997, 1;
17. M. Goian, H. Rădulescu, C. Ban, A. Berbecea, I. Radulov, *Lucrări Științifice, Seria Agricultură, (31)*, Editura Agroprint, Timișoara, 1999, 17;
18. M. Goian, F. Sala, A. Berbecea, I. Radulov, C. Gherban, *Al doilea Simpozion ecologic „ECOTIM 2000”*, Timișoara, 2000, 247;
19. M. Goian, I. Borza, F. Sala, H. Rădulescu, C. Ban, A. Berbecea, *Sesiunea științifică anuală*, București, 23-24 Oct. 1996;
20. C. Calistru, C. Leonte, I. Siminiceanu, O. Popa, *Tehnologia îngrășămintelor minerale, (2)*, Editura Tehnică, București, 1984;
21. I. Borza, M. Goian, F. Sala, H. Rădulescu, C. Ban, A. Berbecea, *Lucrări Științifice, Seria Agricultură, (29)*, Editura Agroprint, Timișoara, 1997, 97;
22. G. Konshang, *Energy Consumption and Green House Gass Emission in Fertilizers Production*, IFA Technical Conference, Marrachech, Maroc, Sept. 1998;
23. Gh. Budoii, *Agrochimia I – Solul și planta*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 2002;
24. *** *Incitec Fertilizers*, IFA International Fertilizer Industry Association, Paris, France, 2000, 1;
25. *** *Technical Report Nr.26, Part I*, IFA International Fertilizer Industry Association, Paris, France, 2000, 4;
26. C. Ban, M. Goian, I. Borza, F. Sala, A. Berbecea, *Lucrări Științifice, Seria Agricultură, (30)*, Editura Agroprint, Timișoara, 1998, 47;
27. M. Goian, F. Sala, A. Berbecea, I. Radulov, C. Gherban, *Lucrări Științifice, Seria Agricultură, (32)*, Editura Agroprint, Timișoara, 2000, 4;
28. M. Goian, F. Sala, A. Berbecea, I. Radulov, C. Gherban, *Lucrări Științifice, Seria Agricultură, (33)*, Editura Agroprint, Timișoara, 2001, 9;
29. Gh. Lixandru, L. Calancea, N. Marin, C. Caramete, M. Goian, Z. Borlan, C. Hera, C. Răuță, *Agrochimie*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1990;
30. D. Davidescu, V. Davidescu, *Agrochimia modernă*, Editura Academiei Române, București, 1981;

31. M. Goian, *Agrochimie*, Editura Marineasa, Timișoara, 2000;
32. *** Comparative Analysis of Fertilizers, Chapter IV, IFA International Fertilizer Industry Association, Paris, France, 2001, 56;
33. D. Davidescu, Z. Borlan, V. Davidescu, C. Hera, *Chimizarea agriculturii. II. Fosforul în agricultură*, Editura Academiei Române, București, 1974;
34. *** Fertilizers and their Use, IFA International Fertilizer Industry Association, Paris, France, 2000;
35. S. Mercik, J. Labetowicz, W. Stepień, B. Rutkowska, M. Kark, *Archives of Agronomy and Soil Science*, 5, (48), 451;
36. *** „FAO Press Release”, April 1990;
37. G. Rehm, M. Schmitt, J. Lamb, G. Randall, L. Busman, *Understanding Phosphorus Fertilizer – Phosphorus in the Agricultural Environment*, University of Minnesota, USA, 2000;
38. K. Mengel, *Principle of Plant Nutrition*, International Potash Institute, Berna, Switzerland, 1987;
39. A. Fink, *Fertilizer and their Efficient Use*, Institute für Pflanzenernahrung und Bodenkunde, University Kiel, Germany, 1999;
40. W.A. Bandell, B. James, J. Meisinger, *Basic Principles of Soil Fertility – I Plant Nutrition*, University of Maryland, USA, 2001;
41. *** EPA – Environmental Protection Association 530F – 97, USA, Nov.1997;
42. R. Kumar Rattan, P.D. Sharma, IFA International Symposium of Micronutrients, New Delhi, India, 23-25 Feb.2004, 3;
43. A. Gransee, IFA International Symposium of Micronutrients, New Delhi, India, 23-25 Feb.2004, 3;
44. L. Pülschen, IFA International Symposium of Micronutrients, New Delhi, India, 23-25 Feb.2004, 3;
45. R.W. Bell, IFA International Symposium of Micronutrients, New Delhi, India, 23-25 Feb.2004, 3;
46. R.J. Reid, *Australian Journal of Plant Physiology*, 28 (7), Australia, 2004, 661;
47. A. Iovi, C. Iovi, P. Negrea, *Chimia și tehnologia îngrășămintelor complexe*, Editura Politehnica, Timișoara 1999;
48. A. Iovi, *Tehnologia fosfaților tehnici*, Lit.I.P.T.V. Timișoara, 1986;
49. A. Iovi, *Tehnologia îngrășămintelor minerale*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1977;

50. G. Liptay, *Atlas of Thermoanalytical Curves*, Akademiai Kiado, vol. 2, Budapesta, 1973;
51. T.N. Galkova, B. Pacewska, V.V. Samuskevich, J. Pysiak, N.V. Shulga, J. *Therm. Anal. Cal.*, 60, 2000, 1019;
52. A. Iovi, C. Iovi, *Tehnologii ecologice– Chimia și tehnologia fosfaților tehnici*, Editura Politehnica, Timișoara, 2004;
53. A. Iovi, C. Iovi, P. Negrea, *Tehnologii ecologice – Chimia și tehnologia îngrășămintelor cu microelemente*, Editura Politehnica, Timișoara, 2000;
54. C. Iovi, A. Iovi, *Chem. Bull. Tech.Univ. Timișoara*, 39 (53), 1994, 97;
55. C. Iovi, A. Iovi, *Zilele Academice Timișene*, vol. I, Editura Mirton, Timișoara, mai 1995;
56. A. Iovi, C. Iovi, P. Negrea, *Zilele Academice Timișene*, Ediția a V-a, Centrul de multiplicare Univ. „Politehnica” Timișoara, 22-24 mai 1997, 255;
57. C. Iovi, *Studii asupra procesului de obținere a îngrășămintelor primare cu microelemente, de tipul fosfaților de metal-amoniu*, Teză de doctorat, Timișoara, 1995;
58. A. Iovi, C. Iovi, P. Negrea, *Chem. Bull. Tech. Univ. Timișoara*, 38 (52), 1993, 13;
59. A. Iovi, C. Iovi, P. Negrea, *Chem. Bull. Tech. Univ. Timișoara*, 42 (56), 1997, 150;
60. A. Iovi, C. Iovi, P. Negrea, *Chem. Bull. Tech. Univ. Timișoara*, 41 (55), 1996, 149;
61. P. Negrea, C. Iovi, A. Iovi, *Zilele Academice Timișene*, Ediția a V-a, Centrul de multiplicare Univ. „Politehnica” Timișoara, 22-24 mai 1997, 269;
62. A. Iovi, A. Nimară, V. Urdea, C. Iovi, *Chem. Bull. Tech. Univ. Timișoara*, 36 (50), 1991, 159;
63. A. Iovi, C. Iovi, *Revista de Chimie*, 44, 1993, 648;
64. A. Iovi, A. Nimară, P. Negrea, C. Iovi, *Chem. Bull. Tech. Univ. Timișoara*, 37 (51), 1992, 10;
65. V. M. Lapteev, A. F. Vorobiev, *Pat.*, nr.1527148, 07.12.1989;
66. V. Constantinescu, R. Orban, D. Topan, I. Constantinescu, G. Moica, *A doua Conferință națională de metalurgie*, Cluj-Napoca, 1983;
67. A. Angelescu, V. Ciobotaru, *Economia* 2/2003, București, 2003, 41;
68. *** *Fertilizer International*, nr.259, March. 1988, 17;

69. A. Harada, H. Tomari, M. Kamin, Pat. Japan, nr.62226883, 05.10.1987;
70. P. Ziemkiewicz, Steel slag: Application for AMD Controll, Proceeding of the 1998 Conference on Hazardous Waste Research, USA;
71. *** Built Environment Innovation Construction Technology, nr.21, CSIRO Built Environment, USA, Oct. 2001;
72. D.R. Wilburn, T.G. Goonan, Aggregate from Natural and Recycled Sources, U.S. Geological Survey Circular 1176, USA, 1988;
73. H.G van Oss, Iron and Steel Slag, U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, USA, Jan. 2004-2005;
74. C. Iriciuc, Gh. Gugiuman, Antreprenorul, București, 2004;
75. L. Lazic, D. Stefanovic, I. Seknlik, Tehnika Belgrade, Belgrade, RSF Yugoslavia, 1985, 40;
76. *** Steel slag, National Slag Association;
77. F. Oprea, R. Murgulescu, Șt. Fillitis, Metalurgia, (36), București, 1984;
78. J.J. Emery, Extending Aggregate Resources ASTM, Special Technical Publication 774, American Society for Testing and Materials, USA, 1982;
79. J.J. Emery, Final Report, Steelmaking Slag Technical Committee, USA, April 1993;
80. R.J. Collins, S.K. Ciesielski, National Cooperative High - Way Research Programme, Synthesis of High-Way Practice 199, Transportation Research Board, USA, 1994;
81. J.R. Hilton, T. Gene, T. Danely, M. Dunn, C. Denholm, Pat. US6893570B1, 17.05.2005;
82. G. Suzuki, R. Ando, T. Koyama, S.Kubodera, R. Kondo, Pat.US4260414B1, 07.04.1981;
83. N.F. Vovkotrub, Khim. Technol., Kiev, 1988, 13;
84. Z. Ospanov, B.T. Khusainov, G.M. Moldabekov, L.D. Shapiro, Pat. SU1357408A1, 07.12.1987;
85. A. Iovi, A. Nimară, V. Urdea, C. Haiduc, Buletin Științific și Tehnic I.P.T.V. Timișoara, Seria Chimie, 33 (47), 1988, 23;
86. A. Nimară, A. Iovi, C. Mateescu, E. Princz, L. Martony, Revista de Chimie, 44, 1993, 178;
87. M.S. Alesmanov, F.V. Karmyakov, N.B. Agaev, R.J. 19, nr.16; 16L120, 1986; Khim. Prom_st, Moscova, (6), 1986, 214;

88. D. Davidescu, V. Davidescu, R. Lăcătușu, *Microelementele în agricultură*, Editura Academiei Române, București, 1988;
89. R. Schultze-Rettner, T. Yawari, Ger. Offen. DE; 3; Deutschland, 25 Aug., 1988, 732;
90. M.O. Gumbatov, B.F. Fedyushkin, A. Norikov, N.B. Agaev, Pat.SU1263684A1, 15.10.1986;
91. N. Burriesci, S. Valerite, C. Zippeli, J. Bart, *Zeolites* 4 (4), 1984;
92. R. Pode, *Studii asupra valorificării tufului vulcanic indigen cu aplicații în tehnologia îngrășămintelor minerale*, Teză de doctorat, Timișoara, 1995;
93. K.G. Malle, *Acta hydrochim. hydrobiol.* 20,4, 1992;
94. Strzelbicki, J; Schlosser, S, *Hydrometallurgy*, 23,67, 1989;
95. L. Haias, *Valorificarea metalelor din nămolurile rezultate la fabricile de acid sulfuric din sectorul metalurgic*, LA.M.N.:U.C.P.M.N., Baia Mare, 1983;
96. L. Haias, A. Căndea, ș.a., *Stabilirea tehnologiei de valorificare a nămolurilor stațiilor de epurare a apelor din industria galvanotehnică*, LA.M.N.-U.C.P.M.N., Baia Mare, 1983;
97. V. Cocheci, L. Haias, A. Martin, *Simpozionul "Probleme actuale de protecție, tratării și epuizării apelor în R.S.R."*, Timișoara, 4-6 oct., vol III, 1984, 129;
98. L. Haias, Gh. Faur, *Valorificarea metalelor utile din soluțiile reziduale a secției de rafinare electrolitică a cuprului*, LA.M.N.U.C.P.M.N., Baia Mare, 1983;
99. G. Culp, G. Wesner, R. Williams, *Wastewater Reuse and Recycling Technology*, Noyes Data Corp, Park Ridge, N.J., 1, 1980;
100. J.W. Funke, *Water*, S.A., 1,31, 1975;
101. A.J. Englande, R.S. Reimers, *Water Reuse*, Middle brooks, E.J. Ed. Ann Arbor Science, 1982, 783;
102. *** *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth edition, 1998, Electronic Release, 186;
103. GK. Reddy, Rao, KSR., Rao, PK., *Catal. LeU.*, 59(2-4),157, (1999).
104. E. Lamy-Pitara, B. N'Zemba, J. Barbier, F. Barbot, L. Miginiac, *J Mal. Catal. A-Chem.*, 142(1),39, 1999;
105. D.S. Brands, E.K. Poels, A. Blick, *Appl. Catal. A-Gen.*, 184(2), 279, (1999).
106. Y. Kuroda, , T. Mori, , Y. Yoshikawa, , S. Kittaka, , R. Kumashiro, , M. Nagao, *PCCP Phys.Chem.*, 1(16),3807, 1999, 154;

107. V. Cocheci, , L. Haias, , A. Martin, Simpozionul "Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în R.S.R.", Timișoara, 4-6 oct., vol IV, 1984, 253;
108. V. Cocheci, , L. Haias, , A. Martin, , V. Scarlat, Buletin Științific și Tehnic al I.P. Timișoara, 28 (42), 1, 1983;
109. M.J. Brown, and, J.N. Lester, Water res., 13, 817, 1979;
110. V. Cocheci, Contribuții la studiul procesului de coagulare cu aplicații la epurarea apelor reziduale industriale. Teză de doctorat, Timișoara, 1971;
111. V. Cocheci, , A. Martin, L. Haias, Simpozionul "Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în R.S.R.", Timișoara, 4-6 oct., vol III, 1984, 113;
112. V. Cocheci, L. Haias, A. Martin, Simpozionul "Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în R.S.R.", Timișoara, 4-6 oct., vol III, 1984, 157;
113. V. Cocheci, L. Haias, A. Martin, Simpozionul "Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în R.S.R.", Timișoara, 4-6 oct., vol II, 1984, 89;
114. V. Cocheci, L. Haias, P. Iozsa, A. Varga, Comunicări tehnico-științifice, minereuri metalurgice, I.C.P.M.N .. , Baia Mare, vol XVIII, 1980, 159;
115. A. Tashiro, Z. Shigelz, M. Hitoshi, Y. Takee, Bull. Chem. Soc. Japan, 52 (1), 1979, 218;
116. R. Ripan, I. Ceteanu, Chimia metalelor, Editura Didactică și Pedagogică, București, vol. I, 1967, 223;
117. *** Brevet RFG, nr. 1149173/1964;
118. V. Cocheci, I. Ursoiu, G. Ursulescu, Anal. Univ., Timișoara, Seria Chimie 1, 1992, 85;
119. T.D. Ionescu, Gh. Tudorache, Al 39-lea Congres Internațional de Chimie Industrială, București, vol. I, 1970, 39;
120. E. Belsen, "Simpozion PUROLITENIROLITE", Victoria 1-2 iulie, 1998, 21;
121. L.M. Ferreira, J.M.R. De Carvalho, Environ. Tech., 18(4), 433, 1997, 433;
122. E.R. EIs, L. Lorenzen, C. Aldrich, Minerals Eng., 10(10), 1997, 1177;
123. R. Roghavan, C.V. Bhatt, Hydrometallurgy, 50(2), 1998, 169;
124. L.M. Ferreira, J.M. Loureiro, A.E. Rodrigues, Sep. Sci. & Techn., 33(11), 1998, 1581;
125. N. Kabay, ș.a., Solvent Extraction & Ion Exchange, 16 (1), 1998, 75;
126. A. Denizli, B. Salih, E. Piskin, Reactive & Functional Polymer, 29(1), 1996, 11;

127. V. Cocheci, L. Haias, Simpozionul "Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în R.S.R.", Timișoara, 4-6 oct., vol III, 1984, 165;
128. V. Cocheci, A. Martin, L. Haias, Simpozionul "Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în R.S.R.", Timișoara, 4-6 oct., vol III, 1984, 113;
129. I. Țăranu, I. Balcu, N. Mirică, M.C. Mirică, M. Șternnuț, L. Cojocariu, Al IV-lea Simpozion Internațional Cercetarea Multidisciplinară Regională, Timișoara, 16-18 nov., 2000, 1261;
130. M. Șternnuț, I. Balcu, N. Bront, L. Bordean, A XXVII - a Conferință Națională de Chimie, Călimănești – Căciulata, 23-25 oct. 2002, 263;
131. M. Șternnuț, I. Țăranu, I. Coman, L. Cojocariu, I. Balcu, Al XXVI-lea Simpozion Național de Chimie, CălimăneștiCăciulata , 4-6 oct. 2000, 462.;
132. I. Coman, I. Șora, D. Nicoară, I. Diaconescu, I. Balcu, A. Andrei, M. Mirică, Anal. Univ. din Oradea, ISSN 1224-7626, 2000, 133;
133. I. Coman, C. Coman, I. Balcu, I. Diaconescu, N. Mirică, A XXII-a Sesiune Națională de Comunicări Științifice, Căciulata - Vâlcea 8 -10 oct., 1996, 43;
134. N. Mirică, I. Șora, I. Coman, I. Balcu, D. Nicoară, A XXII-a Sesiune Națională de Comunicări Științifice, Căciulata - Vâlcea 8 -10 octombrie, 1996, 48;
135. P. Negrea, A. Iovi, Zilele Academice Timișene, Ediția a IV-a, Centrul de multiplicare Univ. „Politehnica” Timișoara, 22-24 mai, 1995;
136. T. Ionescu, M. Boltuș-Goruneanu, S. Constantinescu, M. Motoc, Ape industriale reziduale, Editura Tehnică, București, 1964;
137. D.C. Nenițescu, V. Ioan; "Manualul Inginerului Chimist", vol.I, Editura Tehnică, București, 1952, 85;
138. C. Muntean, A. Negrea, M. Ciopec, L. Lupa, I. Ursoiu, M. Motoc, **R Ghiga**, Chem. Bull. „Politehnica” Univ. (Timișoara), vol. 51(65), 1-2, 2006, 74;
139. **R. Ghiga**, A. Iovi, C. Muntean, P. Negrea, M. Ciopec, and G. Moșoarcă, Research People and actual tasks on multidisciplinary sciences, Lozenec, Bulgaria, 2007, 205;
140. N.O. Smith, P. N. Walsh, J. Am. Chem. Soc. 76,2054, (1954). [50] Henry, J. L., King, G. B., J. Am. Chem. Soc.72, 1950, 1282;
141. N.A. Lange, Handbook of Chemistry, 10th edition, McGraw Hill, New York, 1961, 38;
142. A. Siedell, W.F. Link, Solubilities ofInorganic and Metal Organic Compounds, 4th edition, vol. 1, Van Nostrand, Princeton, N.J. 1958, 28;

143. D'Ans-Lax, Taschenbuch fur Chemiker und Phzsiker, 3rd edition, , Sprenger Verlag, Berlin, voI. 1, 1967;
144. P. Barret, R. Thiard, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 260, 1965, 2823;
145. H.A. Papazian, P.J. Pizzolato, R.R. Orrell, Thermochim. Acta, 4, 1972, 97;
146. A. Iovi, Tehnologia îngrășămintelor minerale, Lito. I.P.T.V. Timișoara, 1986;
147. D.D. Uspenskii, L.Y. Kruglogva, L.V. Makhaeva, V.N. Kalinina, Khim. Technol., (2), Kiev, 1988, 4;
148. M.N. Nabiev, S. Tughtaev, N. Usmanov, Pat.SU140585, 1988;
149. E. Cristurean, D. Marinescu, A. Antoniu, R. Olar, M. Badea, Chimia metalelor – lucrări practice de laborator, Editura Universitară, București, 1998;
150. T. Wolski, I. Dechnik, I. Glinski, Pat. PL0135964B1, 31.01.1986;
151. V. Khakimova, I. Tughtaev, Pat. nr.4823115, 04.05.1990;
152. N.F. Vovkotrub, Y.N. Shevchenko, S.A. Ivanitskaya, Khim. Technol.,(3), Kiev, 1987, 10;
153. O.S. Fedun, L.V. Smirnova, A.M. Kranitskaya, Pat. SU1375625B1, 23.02.1988;
154. T. Yamaguchi, K. Fuji, S. Aso, Eng. Div. Noth. Inst. Environ, Japan, 1987;
155. E.N. Ciulkova, G.N. Latonina, J.pricl.him., 62, 1989, 2353;
156. E.N. Ciulkova, L.I. Tereșcenko, Pat. SU1572992A1, 23.06.1990;
157. A.I. Cudreațev, E.D. Djuba, J.pricl.him., 62, 1989, 2613;
158. V. Khakimova, I. Tughtaev, V. Saidakhol, From.Izobretenyia, (20), 1992, 1;
159. A.G. Kim, G. Kazonich, Release of Trace Elements from CCB: Maximum Extractable Fraction, National Energy Technology Laboratory; U.S. Department of Energy, Pitsburg, USA, 2002;
160. A.G. Kim, G. Kazonich, Mass Release of Trace Elements from Coal Combustion By-Products (CCB), International Ash Utilization Symposium, Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, USA, 1999, 23;
161. F.A. Rustanov, M. O. Gumbatov, A.G. Kuliev, M.G. Muradova, R.J. 19, 13L20P, 1990, Azerb. Technol, in-t, 1987, 26;
162. L. Dobrescu, A. Socolescu, S. Vișan, Gr. Iordănescu, Metalurgia, 36, București, 1984;
163. A. Iovi, Tehnologia îngrășămintelor cu microelemente, Lito. I.P.T.V. Timișoara, 1986;
164. V. K. Gumberez, Journ. Prikl. Him., 5, 1988, 1138;

165. V. G. Moshkova, N.N. Malakhova, *From. Izobretenyia*, 84 (18), 1992;
166. G. G. Anastasov, I.V. Vasilieva, B. Stoianov, B.D. Constantinov, Pat. BG0034814A1, 15.12.1983;
167. A. Richmova, S. Jirkova, K. Ruzicka, Pat.CS220802B1, 15.01.1986;
168. K.N. Ovkimkova, V.D. Arkhipkina, B.F. Fedyushkin, *Khim. Technol. Kiev*,(2), 1988,15;
169. M. Negulescu, *Epurarea apelor uzate industriale*, Editura Tehnică, București, 1987;
170. P. Szakal, L. Nagy, G. Mihaly, *Hung. Teljes*, 42, Hungary, 1987, 417;
171. A. Iovi, *Chem. Bull. Tech. Univ. Timișoara*, 37 (51), Timișoara, 1992, 1;
172. L. Lupa, P. Negrea, M. Sallai, M. Ciopec, **R. Ghiga**, *Buletinul Agir*, 2007, 66;
173. L. Lupa, P. Negrea, A. Iovi, M. Ciopec, C. Muntean, **R. Ghiga**, 3rd International Conference on Life Cycle Management LCM 2007, Zurich, Elveția, 174;
174. G.R. Naik, *Journal of Plant Nutrition*, 1988, 1451;
175. V. Cocheci, G. Burtică, E. Lorinczi, S. Herman, R. Pode, *Buletin Științific și Tehnic al I.P.T.V. Timișoara*, 1981;
176. P. Negrea, L. Lupa, A. Negrea, M. Ciopec, D. Băltăcescu, **R. Ghiga**, *Chem. Bull. „Politehnica” Univ. (Timișoara)*, 51(65), 1-2, 2008, (sub tipar);
177. C. Muntean, A. Negrea, L. Lupa, M. Ciopec, **R. Ghiga**, P. Negrea, G. Moșoarcă, *microCAD International Scientific Conference*, ISSN 978-963-661-742-4 Ö, ISBN 978-963-661-744-8, Miskolc, 2007, 95;
178. Erno Pungor, *A practical Guide to Instrumental Analysis*, CRC Press, New York, 1995;
179. xxx Phosphorus in water, *Photometric Method, First Action*, AOAC Oficial Method 973.55, 1973;
180. JCPDS International Centre for Diffraction Data, 22-1048;
181. JCPDS International Centre for Diffraction Data, 85-0815;
182. JCPDS International Centre for Diffraction Data, 76-0579;
183. JCPDS International Centre for Diffraction Data, 42-0746;
184. C. Muntean, P. Negrea, A. Negrea, M. Ciopec, L. Lupa, G. Moșoarcă, **R. Ghiga**, *International Scientific Symposium: Increase of Profitability and Sustainability of Agricultural Production in Trans-Frontier Area PHARE CBC RO 2005/017-536.01.01.01.25*, ISBN 978-973-620-392-3, 66;

185. **R. Ghiga**, A. Iovi, P. Negrea, A. Negrea, L. Lupa, M. Ciopec, C. Muntean, G. Moșoarcă, International Scientific Symposium: Increase of Profitability and Sustainability of Agricultural Production in Trans-Frontier Area, PHARE CBC RO 2005/017- 536.01.01.01.25, ISBN 978-973-620-392-3, 51;
186. M. Ciopec, A. Iovi, P. Negrea, L. Lupa, A. Negrea, **R. Ghiga**, Simpozion International Zinc Crops 2007, Istanbul, Turkey, 2007, (CD);
187. M. Ciopec, A. Iovi, A. Negrea, L. Lupa, G. Moșoarcă, **R. Ghiga**, 3rd International Conference on Life Cycle Management, LCM 2007, Zurich, Elveția, 174;
188. **R. Ghiga**, A. Iovi, P. Negrea, A. Negrea, C. Muntean, L. Lupa, M. Ciopec, Chem. Bull. „Politehnica” Univ. (Timișoara), 51(65), 1-2, 2008, (sub tipar);
189. **R. Ghiga**, A. Iovi, A. Negrea, P. Negrea, L. Lupa, M. Ciopec, C. Muntean, Acta Chimica Solvenica, 2008, (trimisă spre publicare);
190. John R. Ferraro, K. Krishnan, Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Academic Press, Inc., New York, 1990;
191. A.D. Cross, Introduction to practical Infra-Red Spectroscopy, Butterworths, 1962;
192. K. Nakanishi, Infrared Absorbtion Spectroscopy, Nankondo Company Limited, Tokyo, 1962;
193. R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morell, Spectrometric Identification of Organic Compounds, Fifth Edition, Jon Wiley & Sons Inc., New York, 1995;
194. Holly Sandor, Sohar Pal, Infravorosspektroszkopia, Muszki Konyvkiado, Budapesta, 1968;
195. I.I. Plușnina, Infracrasnîie spactra mineralov, Izd. Moscovscovo Universiteta, 1977, 50;
196. Donald J. Pietrzyk, Clyde W. Frank, Chimie Analitică, Ed. Tehnică, București, 1989;
197. D. N. Tudor, Analiză termică a mineralelor, Ed. Tehnică, București, 1972;
198. **R. Ghiga**, A. Iovi, C. Muntean, A. Negrea, M. Motoc, Chem. Bull. „Politehnica” Univ. (Timișoara), vol. 51(65), 1-2, 2006, 57;
199. **R. Ghiga**, P. Negrea, A. Iovi, M. Ciopec, L. Lupa, Chem. Bull. „Politehnica” Univ. (Timișoara), 51(65), 1-2, 2008, (sub tipar);
200. **R. Ghiga**, A. Iovi, P. Negrea, L. Lupa, A. Negrea, M. Motoc, M. Ciopec, Revista de Chimie, (59), ISSN 0034-7752, 2008, (sub tipar);