

UNIVERSITATEA „POLITEHNICA” TIMIȘOARA

FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI INGINERIA MEDIULUI

Ing. BERBECEA ADINA-ANCA

***STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBTINERE AL
ÎNGRĂȘĂMINTELOR COMPLEXE PE BAZĂ DE FOSFAȚI
DE AMONIU CU MICROELEMENTE***

TEZĂ DE DOCTORAT

UNIV. “POLITEHNICA” TIMIȘOARA BIBLIOTECA CENTRALĂ Nr. volum <u>648.457</u> Dulap _____ Lit. _____

Conducător științific,

Prof.dr.ing. AUREL IOVI

TIMIȘOARA

2005

CUPRINS

	Pag.
Introducere	1
Capitolul I GENERALITĂȚI	
1.1. Îngrășămintele chimice într-o agricultură modernă.....	3
1.2. Aspecte ale impactului îngrășămintelor chimice asupra mediului înconjurător	5
1.2.1. Fertilitatea solului	7
1.2.2. Calitatea recoltei și poluarea solului	8
1.2.3. Poluarea apelor subterane și de suprafață	8
1.2.4. Poluarea atmosferică	8
1.3. Rolul îngrășămintelor chimice în nutriția plantelor	9
1.3.1. Rolul macroelementelor principale în nutriția plantelor	9
1.3.2. Rolul macroelementelor secundare în nutriția plantelor	12
1.3.3. Rolul microelementelor în nutriția plantelor	13
Capitolul II ÎNGRĂȘĂMINTE COMPLEXE DE TIPUL NP – ORTOFOSFAȚI DE AMONIU	
2.1. Generalități	15
2.2. Obținerea ortofosfaților de amoniu	16
2.2.1. Neutralizarea H_3PO_4 cu NH_3	16
2.2.2. Concentrarea masei de reacție	17
2.2.3. Prelucrarea masei de reacție	17
2.2.4. Uscarea și răcirea fosfaților de amoniu	18
2.3. Procedee de obținere a fosfaților de amoniu	18
2.3.1. Procedee de obținere a fosfatului monoamoniacal	18
2.3.2. Procedee de obținere a fosfatului diamoniacal	19
2.3.3. Procedee de obținere a amofosului	19
Capitolul III ÎNGRĂȘĂMINTE COMPLEXE CU MICROELEMENTE	
3.1. Fosfați de metal – amoniu	21
3.1.1. Fosfați de cupru-amoniu	21
3.1.2. Fosfați de mangan-amoniu	21
3.1.3. Fosfați de cobalt-amoniu	22
3.1.4. Fosfați de fier-amoniu	22
3.1.5. Fosfați de zinc-amoniu	22
3.2. Polifosfați de amoniu cu microelemente	23
Capitolul IV VALORIFICAREA DEȘEURILOR INDUSTRIALE LA OBȚINEREA ÎNGRĂȘĂMINTELOR CU MICROELEMENTE	
4.1. Deșeuri industriale – surse importante de microelemente	24
4.2. Valorificarea deșeurilor industriale solide	25
4.2.1. Zguri	25
4.2.2. Șlamuri	29
4.2.3. Nămoluri	29
4.2.4. Zeoliți	30
4.2.5. Alte deșeuri	30
4.3. Valorificarea deșeurilor industriale lichide	34

	Pag.
4.3.1. Soluții reziduale	34
4.3.2. Ape reziduale	37
Capitolul V STUDII ASUPRA ROCESELOR DE OBȚINERE A FOSFAȚILOR DE AMONIU CU MICROELEMENTE	
5.1. Modul de lucru	39
5.2. Studii asupra procesului de obținere a fosfaților de amoniu cu microelemente, prin neutralizarea H_3PO_4 cu NH_3 și adaos de soluții cu conținut de microelemente	40
5.2.1. Obținerea fosfaților de amoniu	40
5.2.2. Obținerea fosfaților de amoniu cu microelemente	44
A. Obținerea fosfaților de amoniu cu conținut de cupru	44
B. Obținerea fosfaților de amoniu cu conținut de mangan	48
C. Obținerea fosfaților de amoniu cu conținut de cobalt	51
D. Obținerea fosfaților de amoniu cu conținut de bor	55
E. Obținerea fosfaților de amoniu cu conținut de zinc	58
F. Obținerea fosfaților de amoniu cu conținut de molibden	62
G. Obținerea fosfaților de amoniu cu conținut de zinc și cupru	65
H. Obținerea fosfaților de amoniu cu conținut de mangan și bor	69
I. Obținerea fosfaților de amoniu cu conținut de mangan, zinc și cupru	73
J. Obținerea fosfaților de amoniu cu conținut de mangan, zinc, cupru, cobalt, molibden și bor	77
Capitolul VI STUDII ASUPRA MODALITĂȚILOR DE RECUPERARE A METALELOR DIN ZGURA DE CUPTOR, REZULTATĂ ÎN URMA PROCESULUI DE OBȚINERE A OȚELULUI	
6.1. Generalități	90
6.2. Modul de lucru	91
6.2.1. Caracteristicile HCl folosit la extracție	92
6.2.2. Caracteristicile HNO_3 folosit la extracție	92
6.2.3. Raportul de extracție lichid:solid	92
6.2.4. Timpul de extracție	92
6.3. Studii asupra procedeelor de extragere a metalelor din zgura de cuptor în HCl	93
A. Frațiunea 90-250 μ m	93
6.3.1. Extracția în HCl 15%	94
a) Extragerea calciului	96
b) Extragerea magneziului	97
c) Extragerea fierului	99
d) Extragerea manganului	102
6.3.2. Extracția în HCl 32%	102
a) Extragerea calciului	102
b) Extragerea magneziului	104
c) Extragerea fierului	106
d) Extragerea manganului	108
B. Frațiunea <90 μ m	
6.3.3. Extracția în HCl 15%	112

	a) Extragerea calciului	112
	b) Extragerea magneziului	114
	c) Extragerea fierului	116
	d) Extragerea manganului	118
6.3.4.	Extracția în HCl 32%	120
	a) Extragerea calciului	120
	b) Extragerea magneziului	122
	c) Extragerea fierului	124
	d) Extragerea manganului	126
6.4.	Studii asupra procedeeilor de extragere a metalelor din zgura de cuptor în HNO ₃	132
	A. Frațiunea 90-250μm	
6.4.1.	Extracția în HNO ₃ 25%	132
	a) Extragerea calciului	133
	b) Extragerea magneziului	134
	c) Extragerea fierului	136
	d) Extragerea manganului	138
6.4.2.	Extracția în HNO ₃ 54%	140
	a) Extragerea calciului	140
	b) Extragerea magneziului	142
	c) Extragerea fierului	144
	d) Extragerea manganului	146
	B. Frațiunea < 90μm	
6.4.3.	Extracția în HNO ₃ 25%	150
	a) Extragerea calciului	150
	b) Extragerea magneziului	152
	c) Extragerea fierului	154
	d) Extragerea manganului	156
6.4.4.	Extracția în HNO ₃ 54%	158
	a) Extragerea calciului	158
	b) Extragerea magneziului	160
	c) Extragerea fierului	162
	d) Extragerea manganului	164
	Concluzii generale referitoare la studiul procesului de extragerea al metalelor din zgura de cuptor	169
Capitolul VII <i>STUDII ASUPRA OBȚINERII FOSFAȚILOR DE AMONIU CU CONȚINUT DE MANGAN, PRIN RECUPERAREA MANGANULUI DIN ZGURA DE CUPTOR</i>		
7.1.	Modul de lucru	175
7.2.	Neutralizarea H ₃ PO ₄ cu adaos de Mn ²⁺ , cu NH ₃	175
7.3.	Analiza chimică a produsului obținut	176
7.4.	Analiza termogravimetrică	177
7.5.	Difracția de raze X	177
Capitolul VIII <i>CONCLUZII FINALE BIBLIOGRAFIE</i>		
		179
		183

INTRODUCERE

Țările 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 integre a calității mediului”.

Toate formele de viață au nevoie de energie, hrană și apă, iar plantele nu fac excepție (figura 1). 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.



Figura 1. Toate formele de viață au nevoie de energie, hrană și apă[1]

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 (figura 2). Fertilizarea echilibrată reprezintă amestecul de elemente nutritive care satisface necesarul culturii respective și nu generează deșeuri.

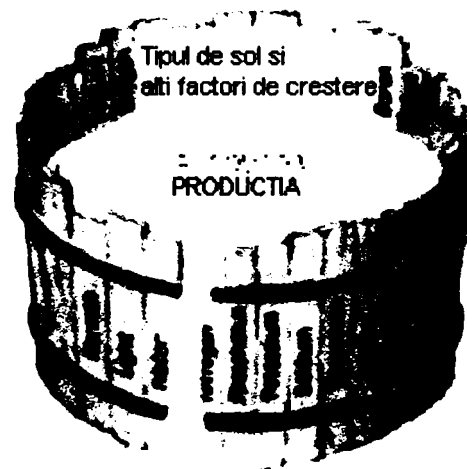


Figura 2. Deficiența unui singur nutrient este suficient pentru a limita recolta [1]

Deficiența unui singur element nutritiv, chiar și a unuia necesar în cantitate foarte mică, este suficientă pentru a diminua nivelul recoltei.

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].

Capitolul I

GENERALITĂȚI**I.1. Îngrășămintele chimice într-o agricultură modernă [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. Acesată creștere nu ar fi fost posibilă însă fără diversificarea speciilor cultivate, a dezvoltării creștelor 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 N 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 acesată 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 vesteuropene 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: bor, fier, mangan, zinc, cupru, molibden, cobalt; prezența acestora influențează de asemenea prețul.

Un îngrășămint 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 nehidroscopecice, granulate, cu solubilitate ridicată când se introduc în sol;
- îngrășămintele chimice lichide să-și mențină acesată 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 cca. 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 2 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 2004/2005, se prognozează o rată anuală a creșterii consumului global de îngrășăminte de 2,3%, de la valoarea de 140,5 Mt la 157,4Mt (total $N+P_2O_5+K_2O$) [8].

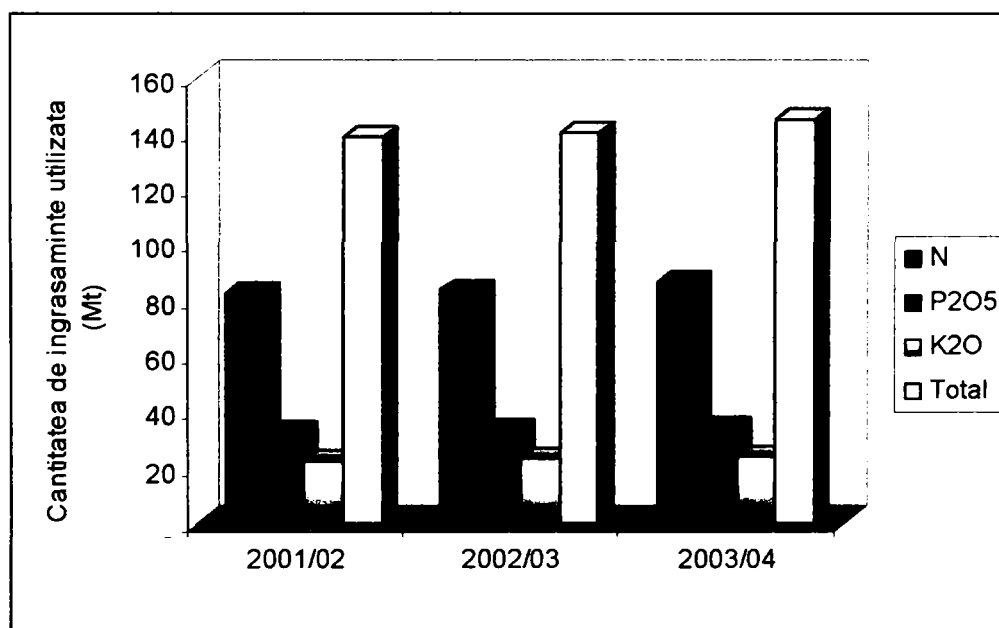


Figura 3. Consumul global de îngrășăminte, în perioada 2001/02 – 2003/04 [8]

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/ha. În perioada 1990-1995, perioada de tranziție la economia de piață, consumul de îngrășăminte chimice exprimat în kg substanță activă /ha, 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 toatul 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 neutralizată aciditatea echivalentă 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. Aspecte ale impactului îngrășămintelor chimice asupra mediului înconjurător [1, 11-14]

Îngrășămintele moderne, sunt în mare parte compuși anorganici relativ simpli, al căror ciclu în natură este reprezentat schematic în figura 4:

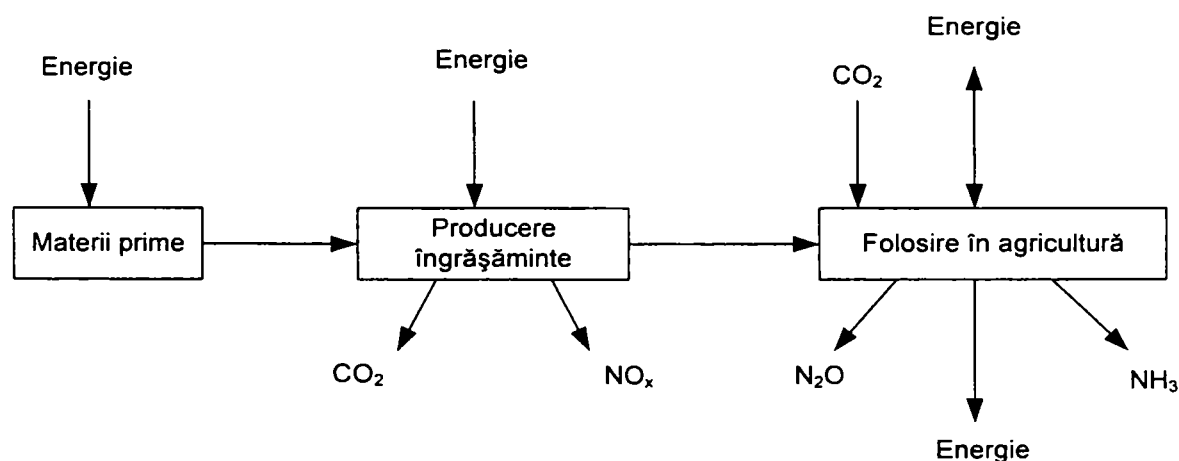


Figura 4. Ciclul îngrășămintelor minerale în natură [10]

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 5:

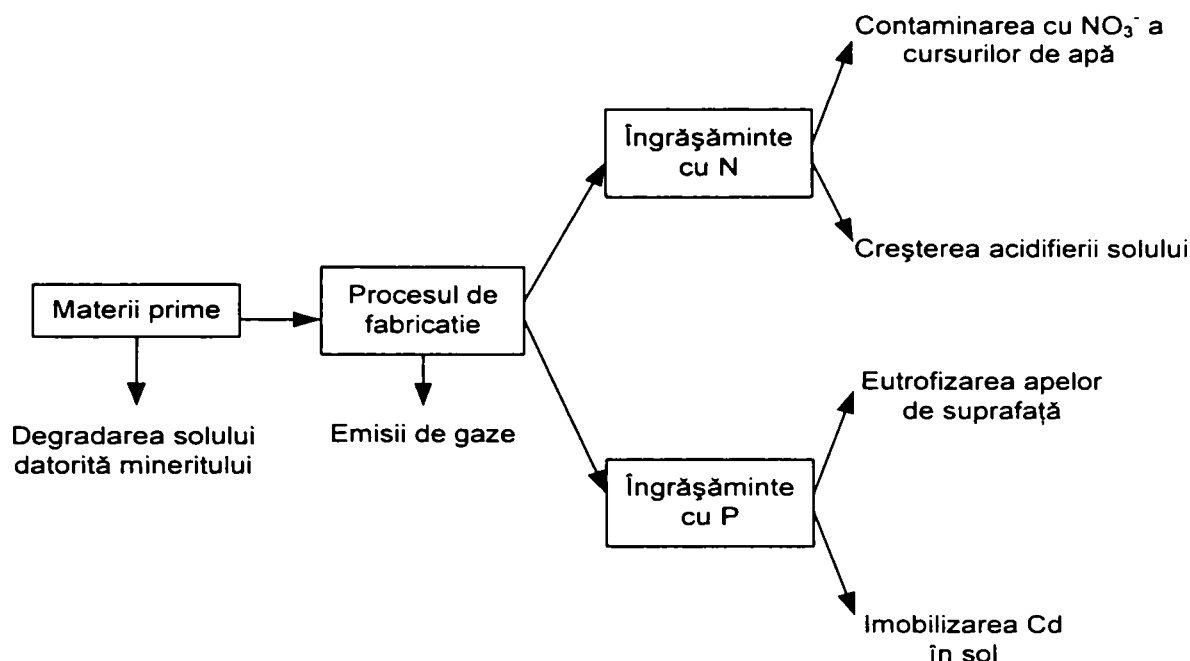


Figura 5. Aspecte ale impactului îngrășămintelor asupra mediului [15]

Nu îngrășămintele ca materii 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 urmarea cunoștințelor insuficiente în domeniu, ale celor care le utilizează. Completarea acestor cunoștințe reprezintă o tehnică mult mai avansată de protejare a mediului, decât condamnarea efectului acestora.

Următoarele probleme reprezintă câteva pericole asociate cu folosirea îngrășămintelor chimice:

- distrug fertilitatea solului. Cantitățile de îngrășămintele care trebuie aplicate pentru a obține același nivel al producției este din ce în ce mai mare;
- diminuează calitatea recoltei. Utilizarea îngrășămintelor organice este mult mai sănătoasă din acest punct de vedere;
- poluează solul cu metale grele toxice (cadmiu);
- poluează apele de subteran prin „spălarea” nitraților, care pot afecta sursele de apă potabilă și cauza grave probleme de sănătate;
- poluează lacurile, râurile și apele de coastă prin eutrofizare, afectând negativ peștii și viața acvatică;

- poluează atmosfera prin creșterea denitrificării și a volatilizării amoniacului și contribuie la efectul de seră.

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, ș.a.) asigură o valoare scontată a recoltei unui anumit tip de cultură. Pentru un anumit tip de sol, fertilitatea variază în timp și cu cultura 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 desigur să producă efecte care să sprijine această teorie. Câteodată, îngrășămintelor le sunt atribuite efecte cu care au foarte puțin sau chiar delor 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, 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, în 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 balanței 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 întegrării 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 sau 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. Asemenea corecții modifică calitatea produselor rezultate. 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 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 maximum 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, emisiile 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. Îngrășămintele cu azot, contribuie anual cu aproximativ $4,5 \cdot 10^6$ t la cantitatea totală

de amoniac degajată în atmosferă. Acesta coboară spre sol cu precipitațiile, și printr-o serie de reacții chimice, acidificază 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 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 îngrășămintele 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 amendamentele, 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 îngrășămintele 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]

a) Azotul. Spre deosebire de celelalte elemente nutritive esențiale, N 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 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, în deosebi NH_4^+ și NO_3^- . O mică cantitate 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 se desfășoară în sol concomitent și depind de activitatea acestuia. Astfel, umiditatea solului, temperatura, pH, aerația, au influență asupra cantității de azot disponibil plantelor, la un moment dat.

Deoarece cele mai multe îngrășăminte minerale ce conțin N sunt convertite rapid în NH_4^+ și NO_3^- , 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 anaerobice, îngrășămintele cu azot sunt pierdute printr-un proces denumit denitrificare. În condiții anaerobice, 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 6:

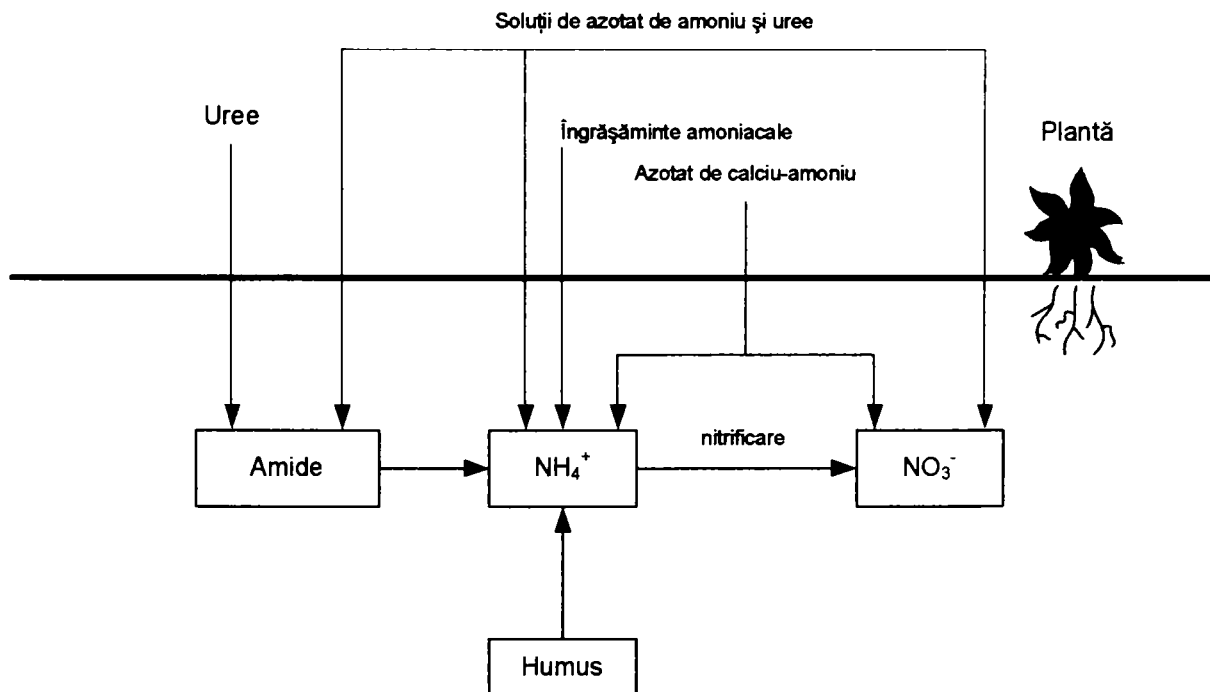


Figura 6. Conversia îngrășămintelor cu N în sol [32]

b) 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. 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 ex. 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, practicate 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 7:

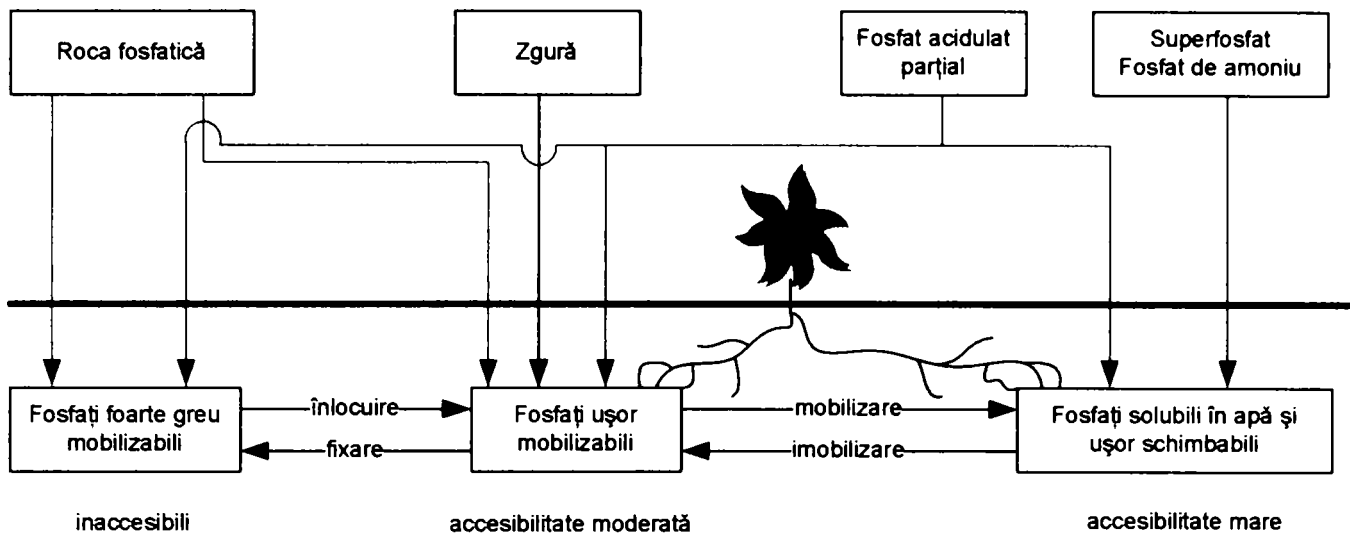


Figura 7. Dinamica îngrășămintelor fosfatice în sol [32]

c) **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. Exerciță de asemenea o acțiune de reglare a bilanțului apei în plantă. Favorizează și grăbește maturarea fructelor; determină colorația și conservarea fructelor. Potasiul, prin mărirea vigorii plantei, crește rezistența la agenți 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 și B₂, de 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 K 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 așa mari ca elementele principale.

a) **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 curentul gravitațional al apelor. Cele mai multe soluri conțin cantități suficiente de Ca²⁺, 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 absorbantiv 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 Ca^{2+} mărește în anumite condiții asimilarea K^+ . 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, reducerea absorbția ionilor fosforici și nitrici.

b) 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.

c) Sulfur. În scoarța terestră, sulfurul, element sedimentofil, se găsește sub formă minerală și organică, sub formă de sulfuri, sulfati ; sulfurul elementar se găsește mai rar. Mineralele cu sulf cele mai răspândite sunt: pirita FeS_2 ; pirotina FeS ; calcopirita CuFeS ; gipsul $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, anhidritul CaSO_4 și în cantități mai mici, sulfati 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 sulfurul 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, sulfurul este reținut chimic în sol, prin formarea sulfatilor și a sulfurilor insolubile. Sulfatii ușor solubili, reținuți prin adsorbția la particulele de sol pot fi levigați.

Mineralizarea sulfurului 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]

Problema 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. Cu toate că participarea lor la alcătuirea organismelor vegetale nu depășește în medie 0,01% s.u., rolul lor fiziologic este esențial în

desfășurarea normală a ciclului biologic. Datorită conținutului lor scăzut în organismele vii, aceste elemente au fost denumite microelemente sau oligoelemente.

Microelementele se găsesc în sol în organismele vii în cantități variabile. În compoziția organismelor vii, poate fi decelat un număr de peste 30 de microelemente. Dintre acestea, s-a dovedit a avea un rol esențial un număr mai restrâns, și anume 6 metale (fier, mangan, zinc, cupru, 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 mării 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 raporturi adecvate pentru a satisface specificul solurilor și nevoile plantelor. Îngrășămintele cu microelemente se pot obține sub formă solidă, lichidă și suspensie [32].

Capitolul II

ÎNGRĂȘĂMINTE COMPLEXE DE TIPUL NP – -ORTOFOSFAȚI DE AMONIU [47-49]

Deoarece culturile necesită frecvent o suplimentare a câtorva elemente nutritive, au apărut îngrășămintele complexe, cu rapoarte variate între elementele nutritive pe care le conțin, ceea ce ușurează foarte mult lucrările de fertilizare. Cele mai multe combinații sunt îngrășămintele de tipul NPK, care conțin azot atât sub formă amoniacală cât și sub formă nitrică; 1/3 din conținutul de fosfor este solubil în apă, iar potasiul, de cele mai multe ori se află sub formă de clorură.

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.

II.1. Generalități

Acidul fosforic, prin reacția cu amoniacul, formează fosfați mono, di, și triamoniaci. Principalele proprietăți ale fosfaților de amoniu, sunt prezentate în tabelul 1:

Tabelul 1

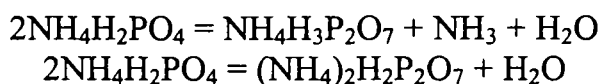
Proprietățile fosfaților de amoniu

Proprietăți		NH ₄ H ₂ PO ₄	(NH ₄) ₂ HPO ₄	(NH ₄) ₃ PO ₄
Conținut (%)	N	12,17	21,19	28,6
	P ₂ O ₅	61,71	53,76	48,3
Raport masic N:P ₂ O ₅		1:5,1	1:2,5	1:1,7
Solubilitate la 25°C (g/100 g H ₂ O)		40	69,5	17,7
Densitate la 19°C (kg/m ³)		1803	1619	-
pH (soluție 0,1M)		4,4	7,8	9,7
Habitatus cristalin		Tetragonal	Monoclinic	Ortorombic
Presiunea parțială a NH ₃ (Pa)	100°C	-	667	85600
	125°C	6,67	3990	157000
Temperatura de topire (°C)		190,5	Se descompun	Se descompun

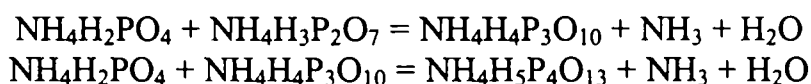
Studiile efectuate asupra stabilității termice a fosfatului monoamoniacal, au arătat că procesul de descompunere începe la 132-135°C. Până la temperatura de topire nu au loc modificări esențiale în compoziția chimică a produsului. În intervalul de temperatură sus menționat, are loc reacția:



Odată cu apariția topiturii, începe descompunerea treptată a fosfatului monoamoniacal. Până la aproximativ 250°C, fosfatul monoamoniacal se descompune după următoarele reacții:



În intervalul de temperatură 275-400°C, are loc descompunerea în proporție mare, care se desfășoară după următoarele reacții de bază:



La temperaturi mai mari de 400°C, procesul descompunerii încetinește, iar compoziția produsului tinde spre metafosfat.

Fosfatul diamoniacal, la o temperatură de 70°C, pierde amoniac, și se transformă în fosfat monoamoniacal.

Fosfatul de amoniu, se descompune în aer, la o temperatură de 30-40°C. Din această cauză, din punct de vedere industrial, prezintă importanță doar fosfatul mono și diamoniacal.

Solubilitatea fosfatului monoamoniacal crește mult mai mult cu ridicarea temperaturii, decât cea a fosfatului de amoniu. La 75°C, solubilitatea celor două săruri în apă este egală, dar peste această temperatură, solubilitatea fosfatului monoamoniacal devine mai mare.

În intervalul de temperatură 0-100°C, fosfatul monoamoniacal nu formează hidrați. În intervalul de temperatură -6,5-16,5°C, fosfatul diamoniacal cristalizează ca dihidrat: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Fosfații mono și diamoniacali sunt puțin higroscopici. Higroscopicitatea lor crește brusc cu mărirea acidității produsului. Capacitatea de aglomerare a fosfaților de amoniu este influențată de impuritățile conținute în acidul fosforic utilizat la obținere. Gradul de defluorurare al acidului fosforic este unul din factorii determinanți ce micșorează tendința de aglomerare. Pentru reducerea tendinței de aglomerare, se folosesc agenți de condiționare, ce conferă rezistență la umiditate suprafeței granulei. Și unele impurități din îngrășăminte, de tipul fosfaților de fier sau aluminiu, acționează ca agenți de condiționare interni. Agenții de condiționare folosiți în mod uzual pentru fosfații de amoniu sunt: azotatul de magneziu; sulfatul de amoniu; sulfatul de aluminiu, argilele [49-51].

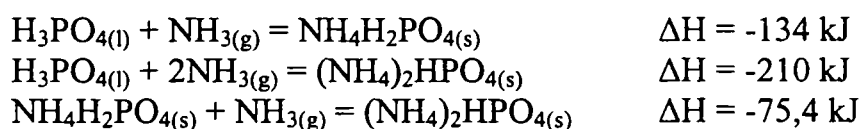
II.2. Procesul de obținere a ortofosfaților de amoniu

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.

II.2.1. 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 îngrășămintă, 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.

Tabelul 2

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 $NH_3:H_3PO_4$.

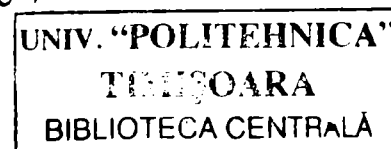
- Solubilitatea în sistemul $NH_3-H_3PO_4-H_2O$

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.

Pentru a obține fosfatul monoamoniacal, se lucrează la un raport la un raport $NH_3:H_3PO_4 = 1-1,1$ și la $pH = 4-4,5$. Aceste 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: $NH_3:H_3PO_4 = 1,7-1,8$ și $pH = 7,5$. În aceste condiții, vâscozitatea soluției are valoare mică și rezultă cristale de compoziție granulometrică bună.

6 hr. 45'



II.2.2. 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.

II.2.3. 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 cca 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 șnec și granulatoare uscătoare tambur, amonizator granulator, în turn și în strat fluidizat.

II.2.4. 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 de 20°C, în strat fluidizat, până la o temperatură de 40-45°C.

II. 3. Procedee de obținere a fosfaților de amoniu

II.3.1. 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 pe centrifugă, soluția mămă 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% P_2O_5) 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% P_2O_5 , 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 NH_3 a soluției concentrate, până la pH ~ 8, se poate obține fosfatul diamoniacal [52].

- În alt procedeu, acidul fosforic de extracție (44% P_2O_5), este neutralizat în 2 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.

- 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. Pulpă ce conține 19% apă, este neutralizată în treapta a II-a 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 amoniac 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.

II.3.2. 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 II-a 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.

II.3.3. 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% P₂O₅), 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% P₂O₅ este neutralizat la pH = 5-5,5, la 100-110°C când rezultă o pulpă cu 36-40% umiditate. Pulpă este dispersată cu aer comprimat la partea superioară a aparatului de uscare-granulare, unde în echicurent circulă gazele de ardere cu 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% P₂O₅) purificat în prealabil, este neutralizat cu amoniac, la pH = 5,5, la 100-105°C, când rezultă o pulpă cu 55-65% apă. Pulpă 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 procese 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 2 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 procese 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 amonizatorul-granulator, raportul N:P = 1.

Conform unui alt procedeu, în primul reactor are loc neutralizarea acidului fosforic termic, la 100-115°C, până la raportul molar $NH_3:H_3PO_4 = 1,3-1,4$, la pH = 5, când rezultă o pulpă, ce ulterior este neutralizată într-un granulator-amonizator. Se realizează un raport molar $NH_3:H_3PO_4 = 1,85-1,9$. produsul granulat rezultat, cu cca.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 2 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 pH = 4-5, într-un reactor tubular la 180-200°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°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% P_2O_5), pulverizat în turnuri (pentru obținerea produsului solid este indicat să se lucreze cu acid fosforic cu un conținut de minimum 45% P_2O_5). 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.

Capitolul III

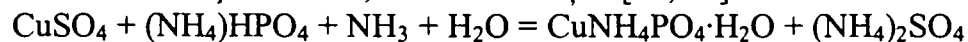
ÎNGRĂȘĂMINTE SOLIDE COMPLEXE CU MICROELEMENTE**III.1. Fosfați de metal-amoniu [47-49, 52, 53]****III.1.1. Fosfatul de cupru – amoniu****a) Proprietăți**

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 NH_3 . 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 cu Cu, ca fosfat tehnic, sau la obținerea îngrășămintelor solide pe bază de cupru.

b) Obținerea fosfatului de cupru-amoniu

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 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 : \text{Cu}^{2+}$, durata procesului, temperatura. Gradul maxim de separare a cuprului se realizează în domeniul de pH = 4,5-6,5, la un raport $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 : \text{Cu} \geq 1,02:1$. 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 cca.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 $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, prin a cărui prelucrare cu apă, la o temperatură de 35°C, se formează $\text{CuNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

III.1.2. Fosfații de mangan-amoniu**a) Proprietăți**

Fosfatul de mangan-amoniu se prezintă sub formă de monohidrat $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, cristale izotrope, de forma tabletelor prismatice. Produsul este stabil până la 210°C. În intervalul 210-340°C, pierde apa de cristalizare și cea mai mare parte a amoniacului. Restul de amoniac se elimină până la 400°C. În intervalul 400-500°C, are loc transformarea fosfatului în pirofosfat, prin pierderea apei de constituție.

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

b) Obținerea fosfatului de mangan-amoniu

Fosfatul de mangan-amoniu monohidrat se obține prin prelucrarea soluțiilor de sulfat de mangan cu fosfat diamoniacal și amoniac conform reacției:



Ca și sursă de mangan pot fi utilizate soluțiile reziduale de sulfat de mangan rezultate la obținerea dioxidului de mangan și la prelucrarea deșeurilor industriale cu mangan.

Gradul de separare a manganului din soluție sub formă de fosfat de mangan-amoniu monohidrat, este influențat de parametrii procesului. Gradul maxim de separare a manganului sub formă de fosfat de mangan-amoniu monohidrat, se realizează la un pH ≥ 6 (corespunzător unui raport molar $\text{NH}_3:\text{Mn} \geq 1:1$), și la un raport $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Mn}^{2+} \geq 1,02:1$. Pentru obținerea unui precipitat ușor de decantat, filtrat și spălat, este necesară o durată a procesului de 60 de minute și o temperatură de 60°C [56-60].

În condiții optime se realizează un grad de separare a manganului de 100%.

Fosfatul de mangan-amoniu monohidrat poate fi obținut prin tratarea soluțiilor de acid fosforic cu sulfat de mangan și neutralizare cu amoniac.

III.1.3. Fosfatul de cobalt-amoniu**a) Proprietăți**

Fosfatul de cobalt-amoniu se prezintă sub formă de mono și hexahidrat: $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ și $\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

b) Obținerea fosfatului de cobalt-amoniu

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



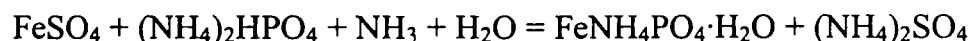
Procesul de obținere a fosfatului de cobalt-amoniu se desfășoară în 2 etape: în prima fază, clorura de cobalt se tratează cu fosfatul diamoniacal, iar în faza a doua, masa de reacție obținută se neutralizează cu amoniac.

Gradul de separare a cobaltului din soluție, sub formă de fosfat de cobalt-amoniu, este influențat de parametrii procesului. Gradul maxim de separare a cobaltului se realizează la un raport $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4:\text{Co} \geq 1,05:1$. Pentru obținerea unui precipitat ușor de decantat, filtrat și spălat, este necesară o durată a procesului de 60 de minute și o temperatură de 60°C [56, 59, 61].

Fosfatul de cobalt-amoniu hexahidrat se obține prin adaosul soluției de clorură de cobalt la soluția de fosfat diamoniacal, la temperatură obișnuită.

III.1.4. Fosfații de fier-amoniu**Fosfatul amono-feros****a) Proprietăți**

Fosfatul amono-feros se prezintă sub formă de monohidrat $\text{FeNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Se obține dintr-o sare feroasă, fosfat diamoniacal și amoniac, conform reacției:



La introducerea soluției de fosfat diamoniacal în soluția de fosfat feros, datorită excesului mare de ioni Fe^{2+} în comparație cu ionii PO_4^{3-} , se formează $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Prin urmare, în cazul procedurii discontinue, este necesar introducerea soluției de sulfat feros în soluția de fosfat diamoniacal și să se asigure o agitare intensă, pentru a evita concentrații locale mari de sulfat feros.

b) Obținerea fosfatului amono-feros

În cazul procedurii discontinue, este indicat să se lucreze cu un exces de 10% de soluție de fosfat diamoniacal 15%, la care se adaugă soluția de sulfat feros 23% și concomitent amoniac gazos timp de 15 minute. Pulpa se filtrează, se spală cu apă și se usucă la 60-70°C

Procedeu continuu de obținere a fosfatului amono-feros monohidrat poate avea loc într-o etapă, la pH = 8,2-8,6, sau în două etape, când în primul reactor neutralizarea se face până la pH = 5,6, iar în al doilea până la pH = 8,2-8,6.

Uscarea trebuie făcută la temperatură joasă, cu gaze de ardere cu conținut scăzut de oxigen, pentru a evita oxidarea Fe^{2+} la Fe^{3+} . Condițiile de lucru trebuie riguros respectate, pentru a evita descompunerea:



ceea ce duce la scăderea conținutului de amoniac din produs.

Fosfații amono-ferici

Proprietăți

Din studiul sistemului $\text{NH}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$, rezultă că la temperatura de 80°C, în funcție de compoziția fazei lichide, în faza solidă, se pot separa fosfații amoniac-ferici cu compoziție variabilă, prezentați în tabelul 3:

Tabelul 3

Compoziția fosfaților amono-ferici

Compusul	Conținut de P_2O_5 (%)	
	Total	Asimilabil
$\text{NH}_4\text{H}_8\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	52,4	49,2
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	46,9	13,2
$\text{NH}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	30,5	2,1
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	58,9	53,8

Acțiunea cea mai bună asupra plantelor o au fosfații amono-ferici obținuți la pH = 8.

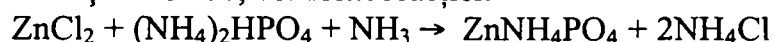
III.1.5. Fosfatul de zinc-amoniu

a) Proprietăți

Fosfatul de zinc-amoniu se prezintă sub formă anhidră ZnNH_4PO_4 , 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.

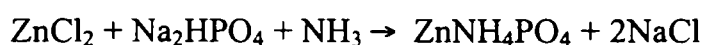
Procesul de obținere a fosfatului de zinc-amoniu se desfășoară în două faze. În prima fază, soluția de clorură de zinc se tratează cu fosfat diamoniacal (solid sau soluție saturată), iar în faza a doua, masa de reacție obținută se neutralizează suplimentar cu amoniac.

Parametru 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 [56,59, 62-65].

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.

III.2. 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%.
- Prin neutralizarea cu amoniac gazos a acidului polifosforic ce conține sulfat de cobalt, rezultă un îngrășământ complex de tipul 15-61-0, ce conține 0,2% Co.

Capitolul IV

VALORIFICAREA DEȘEURILOR INDUSTRIALE LA OBTINEREA ÎNGRĂȘĂMINTELOR CU MICROELEMENTE**IV.1. Deșeurile industriale, surse importante de microelemente**

Ținând seama de ritmul rapid în care se dezvoltă industria, de introducere tot mai accentuată în viața noastră a elementelor civilizației moderne, o problemă de importanță vitală este portejarea 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 refofosibile.

Marea majoritate a materialelor refofosibile, nu se pot utiliza direct în forma în care au fost colectate. Ca urmare, acestea sunt doar potențial refofosibile. Transformarea lor în materiale direct refofosibile necesită o prelucrare tehnologică adecvată, care să le confere valoare. Doar în urma acestei valorificări, materialul potențial refofosibil este transformat în direct refofosibil, care poate fi chiar un produs utilizabil ca atare, sau sub formă de materie primă sau semifabricat. Sub aceste forme, materialul refofosibil 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 reziduri industriale pentru obținerea îngrășămintelor cu microelemente este de strictă actualitate în condițiile actuale ale 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. Pentru molibden, doza maximă este de 20 g/ha [68].

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).

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. Ioni 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.

IV.2. Valorificarea deșeurilor industriale solide la obținerea îngrășămintelor cu microelemente

IV.2.1. Zgurile [69-76]

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 rezultă ca produse secundare în industria metalurgică, iar compoziția lor variază în funcție de procesul tehnologic de obținere. Compoziția mineralogică a zgurii, depinde de condițiile de răcire. Zgurile desulfurizate și defosforizate, răcite și apoi pulverizate, conduc la particule cu diametrul de sub 3 mm, și conțin: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe, CaO, MgO, P_2O_5 , S și Cl [53].

Câteva tipuri de zguri ce pot fi utilizate sunt:

- zgura din procesul de elaborare a fontei, care se sfarmă ușor. În stare măcinată, se prezintă sub formă de praf gri-albicios, are 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, 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 este rezultatul separării oțelului topit de impurități, în furnale. Se prezintă sub forma unei topituri lichide, și este o soluție complexă de oxizi și silicați care se solidifică odată cu răcirea. Compoziția zgurii variază în funcție de tipul de oțel fabricat. Zgura rezultată după prima etapă în fabricarea oțelului, este zgura de furnal. După ce a fost scurs din furnal, oțelul topit este transferat într-o cupă, pentru a fi purificat ulterior de impurități. Această operație este denumită „purificare în cupă”, deoarece se realizează în timpul transferului. În timpul rafinării în cupă, se generează cantități suplimentare de zgură, prin adaos de fluxuri în topitură. Aceste tipuri de zgură sunt denumite zgură de raclet (sau cupă).

Aceste zguri sunt în general supuse procesului de recuperare a metalelor [69].

Zgura de furnal, rezultată în timpul prelucrării minereurilor în uzinele metalurgice conține: 7,80-10,20% Zn, 0,17-0,47% Mn, 0,015-0,054% B și alte microelemente, în timp ce concentrația elementelor toxice (As, Cd, Pb) este foarte scăzută. Utilizarea acestor zguri pentru obținerea îngrășămintelor cu microelemente (mai ales cu zinc) s-a dovedit a fi deosebit de avantajoasă (ex. 3 kg zgură, înlocuiesc 1 kg ZnSO_4) [77].

Compoziția chimică a zgurii de furnal este redată în tabelul 4:

Tabelul 4

Compoziția chimică a zgurii de furnal [77]

Constituent	Compoziție (%)
CaO	40-52
SiO ₂	10-19
FeO	10-40
FeO	70-80%
Fe ₂ O ₃	20-30%
MnO	5-8
MgO	5-10
Al ₂ O ₃	1-3
P ₂ O ₅	0,5-1
S	<0,1
Fe metalic	0,5-10

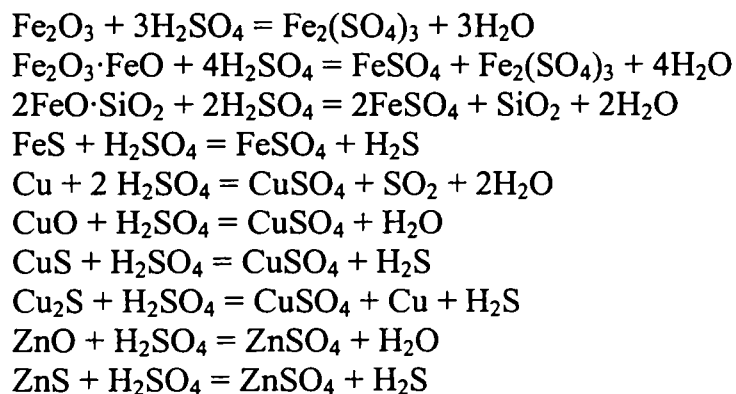
Proporția relativă a acestor componente depinde de procedeul de obținere al oțelului și de rata de răcire a zgurii. În literatura de specialitate este acceptat faptul că aspectul expandat al zgurii se datorează hidratării oxizilor de calciu și magneziu [78, 79].

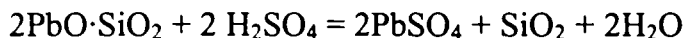
Zgurile rezultate la topirea alamei conțin 48,6% Zn și 7,3% Cu. Prin adăugarea acestor zguri la topitura de azotat de amoniu, se solubilizează zincul în proporție de 38-82% și cuprul în proporție de 21-62% cu formare de săruri duble: NH₄NO₃ – Zn(NO₃)₂ și NH₄NO₃ – Cu(NO₃)₂. Produsul granulat se caracterizează prin rezistență mecanică și termică ridicată. [80-83].

Pe plan mondial, recuperarea materialelor utile din zgurile din pirometalurgia cuprului, se realizează în prezent prin următoarele procedee: flotație, procedee pirometalurgice, procedee electrometalurgice și hidrometalurgice. În România se aplică flotația. În prezent se urmărește îmbunătățirea acestor procedee din punct de vedere tehnologic și constructiv și studierea lor din punct de vedere al economicității și micșorării conținutului de cupru din zgura reziduală rezultată.

Cercetările experimentale întreprinse au avut ca scop recuperarea metalelor utile (Cu, Pb, Zn, Fe) din zgurile obținute la topirea concentratelor cuproase prin procesul hidrometalurgic de topire în suspensie.

Pentru efectuarea experiențelor, zgurile au fost în prealabil măcinate. Experiențele au constat în tratarea probelor cu H₂SO₄ în condiții diferite, procesul având la bază următoarele reacții:





În urma tratării cu acid sulfuric concentrat la un raport solid:lichid=1:0,60, reacțiile au loc spontan, temperatura crescând brusc, principalul agent reducător pentru combinațiile stabile, fiind sulfatul feric, format în cantitate mare din cauza conținutului ridicat în oxizi și silicați de fier al zgurei inițiale. S-au efectuat încercări la diferite concentrații de acid sulfuric (20%, 25%, 40%, 60%), raportul lichid:solid fiind cuprins între (0,5-0,65):1.

În continuare, zgura tratată cu acid sulfuric, se pune în contact cu o cantitate de apă calculată conform solubilității sulfatilor respectivi, pentru trecerea acestora în soluție la o temperatură de 90°C, sub agitare mecanică, timp de 1,5 ore [77].

Prin introducerea zgurii conținând 22-32% ZnO, 17-20% B₂O₃, 2-3,7% CuO, 1,5-4,5% Fe₂O₃, 0,4-0,7% MnO, 0,2-0,6% P₂O₅, în topitura de azotat de amoniu, în proporție de 0,5-10%, se obține azotat de amoniu cu microelemente [53].

Prin tratarea granulelor de superfosfat, cu zgură din industria manganului, are loc atât reducerea acidității acestuia, cât și introducerea de microelemente în superfosfat [53].

Zgura de oțelărie, împreună cu sulfatul de zinc, se adaugă în masa de reacție NP sau NPK, dând posibilitatea obținerii de îngrășăminte complexe cu conținut variabil în Zn, Mn și Fe, respectiv raport variabil al microelementelor în îngrășământ [53].

Zgurile de oțelărie se pot, de asemenea prelucra cu acid fosforic, realizându-se astfel, extracția fierului și manganului. Neutralizarea ulterioară a soluției cu NH₃, conduce la obținerea fosfaților de metal amoniu MnNH₄PO₄ și FeNH₄PO₄, ce pot fi utilizați ca atare, sau împreună cu îngrășămintele de bază [53].

Îngrășămintele NP sau NPK cu microelemente (în special Zn) se pot obține și prin acoperirea îngrășămintelor complexe de bază, cu un amestec de zgură cu conținut de zinc cu oxid sau sulfat de zinc, utilizând ca liant, o soluție saturată de polifosfați de amoniu [53].

Zgura obținută la retopirea fosfurii 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. În aceste îngrășăminte, manganul se leagă parțial sub formă de fosfat de mangan-amoniu monohidrat, produs solubil în citrat de amoniu și asimilabil de către plante [63].

IV.2.2. Șlamuri

Prin pudrarea ureei granulate cu șlam (0,3-0,37% Mn) rezultat de la îmbogățirea minereurilor cu Mn, se obține uree cu microelemente, (0,05% Mn), cu proprietăți agrochimice bune. [53].

În cazul utilizării șlamului de mină îngrășămintele NP și NPK pe lângă zinc mai conțin și microelemente 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 [85,86].

Superfosfatul cu conținut de mangan, se poate obține utilizând șlamurile industriale având 9,9% MnO, 6,35% MnO₂, 4,3% Fe₂O₃, 1,37% MnSO₄, 12,6% CaSO₄, 21,6% SiO₂ și 40% umiditate. Acestea se introduc în raport de 100-300 kg/t superfosfat, în diverse faze tehnologice de obținere a superfosfatuului.

Când șlamul a fost introdus în faza de granulare sau maturare a superfosfatului, s-a obținut un nivel scăzut de îmbogățire cu mangan. Conținutul optim de mangan în superfosfat s-a obținut la introducerea șlamului în faza de amestecare cu apatită, înainte de descompunerea acesteia, constatându-se o înrăutățire a proprietăților reologice ale produsului de descompunere.

Tratamentul preliminar al șlamului cu acid sulfuric pentru extracția manganului și utilizarea fazei lichide pentru îmbogățirea superfosfatului, măresc nivelul de solubilizare al manganului în apă, în produsul final, până la 1,36-2% [87].

Prin tratarea șlamului de la fabricarea permanganatului de potasiu cu acid clorhidric 30%, la o temperatură de 90°C, 90% din dioxidul de mangan, se transformă în clorură de mangan. Soluția se neutralizează cu carbonat de mangan, se filtrează și se usucă prin pulverizare în aer la 150°C. Produsul obținut conține 82% MnCl₂.

Suspensiile fine, insolubile în apă, ale combinațiilor cuprului (sau deșeurii 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).

IV.2.3. Nămoluri

Prin neutralizarea acidității libere a superfosfatului cu nămol de la fabricarea acidului boric, sau prin pudrare cu borax, rezultă superfosfat cu bor (0,54% B) [87].

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

Nămolul care rămâne de la fabricarea acidului boric, conține însemnate cantități de bor (46%), și după uscare, poate fi folosit ca îngrășământ cu bor. De asemenea, soluțiile care rămân de la fabricarea acidului boric, prin evaporare, conduc la obținerea unui reziduu, care poate fi utilizat în acest scop [30].

Deșeurile de la fabricarea boraxului, sub formă de nămol, conțin 8-10% B₂O₃, din care 4-5% solubil în apă. Mai conțin 35-37% CaO și 4-5% Na₂O. Se prezintă ca un praf alb-murdar, cu reacție alcalină. Se folosește ca îngrășământ fie direct, fie după o prealabilă neutralizare cu acid sulfuric.

Nămolurile cu mangan, produse reziduale de la instalațiile de îmbogățire a minereurilor de mangan, conțin 12-22% Mn și constituie o sursă de îngrășăminte cu mangan [88].

Nămolul de zinc este utilizat în prepararea îngrășămintelor superfosfatice cu zinc, care sunt de preferat îngrășămintelor de tipul fosfaților de zinc. 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 [89].

IV.2.4. Zeoliți

Superfosfatul cu microelemente se obține adăugând în superfosfatul praf un amestec de zeolit și șlam, cu conținut de mangan, în proporție de 2-7% din masa superfosfatului. Amestecul de zeolit și șlam cu mangan, se realizează la un raport masic de 1:(0,92-1,2). Rezistența granulelor obținute este de 43 kgf/cm² și conțin 19,7% P₂O₅ asimilabil. Utilizarea zeoliților naturali în fabricarea îngrășămintelor determină creșterea cu 10% a randamentului culturilor și scăderea pierderilor de substanțe nutritive prin spălare [90].

Zeoliții sintetici, obținuți prin sinteza hidrotermică a pietrei ponce, folosiți la pudrarea îngrășămintelor de tip NPK, influențează în mod considerabil creșterea și randamentul în pomicultură și viticultură, în raport cu plantele netratate. Efectul lor principal se manifestă prin: absorbția și capacitatea de reținere a ionilor nutritivi principali (K⁺, NH₄⁺) din îngrășăminte, asigurarea unei rezerve de apă și a sursei de microelemente (Fe²⁺, Mn²⁺) ce provin din mineralele folosite la zeolitare [91].

Introducerea în topitura de NH₄NO₃ a zeoliților naturali epuizați cu conținut de Zn, Cu, Mn sau Fe (de la purificarea avansată a apelor reziduale), permite obținerea de azotat de amoniu cu microelemente [92].

IV.2.5. Alte deșeuri

Utilizarea fritelor pentru neutralizarea acidității libere a superfosfatului, duce la obținerea produsului cu conținut de microelemente cu solubilitate parțială în apă. Pentru a putea introduce microelementele în condiții bune, amonizarea superfosfatului, trebuie să aibă loc la un pH 5-6 [93]. Fritele au o structură poroasă, ceea ce contribuie la o bună asimilare de către plante a elementelor nutritive, fiind total accesibil plantelor. Fritele se obțin prin topirea sărurilor sau oxizilor de fier, cupru, uinc, mangan, bor și molibden cu sticlă. Oxizii, sărurile și sticla sunt măcinate fin, amestecate bine și topite la o temperatură de 1300-1650°C. Topitura este răcită brusc în apă, formându-se granule, care se filtrează, se usucă și se macină.

Pentru diferite culturi, se pot utiliza ca substanțe fertilizatoare, compuși de tipul sticlei fosfatice obținută prin vitrifierea la 1080-1100°C a unor materiale ce conțin 38% P₂O₅, 38% Na₂O, 4% MgO, 12% CaO, 7,9% CuO și 0,1% MnO [94].

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% SO₄²⁻ 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 H₃PO₄ cu NH₃), 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 îmbogății pe această cale cu microelemente se caracterizează prin capacitate antiaglomerare mărită [95].

Adăugarea de deșuri 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 deșuri cu microelemente, se folosesc catalizatori de temperatură joasă de la sinteza amoniacului sau catalizatori pe bază de zinc de la conversia monoxidului de carbon [96].

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 pH 4,5 și uscat la 95-100°C, cu obținerea de fosfat de amoniu cu conținut de cupru [93].

Cenușile piritice sunt deșuri rezultate în industria acidului sulfuric, care conțin oxizi metalici (CuO , Cu_2O , Fe_2O_3 , SiO_2), precum și sulfuri de cupru și fier, dacă procesul de prăjire a fost incomplet. În scopul valorificării la maxim a minereurilor indigene este necesar recuperarea cuprului din acești compuși. Pentru aceasta, este indicat să se folosească un procedeu acid, pe cale umedă, prin care se urmărește într-o primă etapă solubilizarea cuprului sub formă de sulfat, cu ajutorul acidului sulfuric 20%. A doua etapă presupune reducerea chimică pe cale umedă a sulfatului de cupru la cupru metalic, cu ajutorul pulberii de fier (procedeu numit cementare).

În cazul în care se urmărește recuperarea cuprului din cenușa piritică sub formă de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, impuritatea nedorită conținută în acesta, este sulfatul de fier (II). Cei doi sulfati, cristalizează izomorf, astfel încât, separarea lor prin simplă recristalizare este imposibilă. Această separare se poate realiza pe cale chimică, prin oxidarea Fe^{2+} la Fe^{3+} , cu ajutorul acidului azotic sau al oxidului de plumb [97].

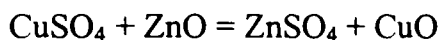
Prin adăugarea de oxizi metalici (deșuri) la topitura de polifosfat de amoniu, se obțin îngrășăminte cu microelemente, solubile în apă.

Îngrășăminte mixte cu microelemente, se obțin prin amestecarea sulfatului de magneziu, sulfatului de potasiu, fosfatului diamoniacal, clorurii de potasiu, azotatului de amoniu și boraxului. Sulfatul de magneziu utilizat, se obține prin dizolvarea în acid sulfuric (30-40%) a deșeurilor industriale de la obținerea aliajelor de magneziu care conțin: 7-10% Al, 0,1-10% Zn, 0,1-0,8% Mn, 0-1% Si, 0,5% Fe și restul Mg. Deșeurile se adaugă în acid, pâna la obținerea unui pH 1-2. În această soluție se mai adaugă oxizi ai elementelor conținute în aliajul de magneziu, obținuți prin arderea separată a unei cantități de astfel de deșuri, pâna la obținerea unui pH 4-6 [98].

Deșeurile de la producerea boratului de calciu, conțin cca.2% B_2O_3 și 60% $CaCO_3$. Studiile efectuate, au permis utilizarea acestor deșuri ca îngrășăminte cu bor sau ca materie primă pentru obținerea îngrășămintelor borocalcaroase.

Praful de zinc, de la obținerea metalelor neferoase (65-75%Zn, 1-6% Sn, 7-10 % Pb și 0,6% Cu), se prelucrează în scopul obținerii sulfatului de zinc, cu acid sulfuric, la 90°C și barbotare de aer. În soluție trece aproximativ 90% din cantitatea de zinc și cupru, pH-ul fiind astfel reglat încât cuprul să nu precipite, iar fierul să nu treacă în soluție. Soluția filtrată se purifică de cupru cu praf de zinc la 60-70°C. După separarea șlamului de cupru, soluția obținută conține 130-140 g/l $ZnSO_4$ și se supune procesului de concentrare în 2 trepte sub presiune (I-a treaptă la 4 ata și 140°C; a II-a treaptă la 2,5 ata și 120°C). Rezultă o suspensie de $ZnSO_4 \cdot H_2O$, care răcită pe un cristalizator tambur, se transformă în $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, produs finit.

Sulfatul de zinc se poate obține de asemenea, din rezidii ce conțin oxid de zinc și oxid de cupru (25-45% ZnO, până la 10% oxid cupric și oxid cupros și până la 20% SiO₂), cu acid sulfuric. Metoda se bazează pe trecerea celei mai mari părți de oxid de zinc în soluție, iar oxidul de cupru rămâne în fază solidă, ca rezultat al reacției finale:



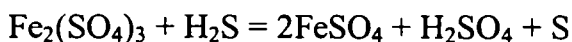
Procesul se realizează în două faze. Gradul de extracție al zincului este de 90-92,5% [53].

Din numeroasele procese industriale rezultă o serie de deșeuri de fier. O parte din acestea se valorifică în metalurgia fierului, iar din altele se poate recupera fierul sub forma unor combinații. Cele mai frecvente metode sunt cele care constau în tratarea fierului cu acizi minerali diluați și care se bazează pe poziția fierului în seria activității chimice.

Șpanul de fier se tratează cu acid sulfuric 25%. Reacția are loc cu degajare de hidrogen, și în prima etapă se desfășoară la temperatură normală, sub continuă agitare. Când degajarea de hidrogen devine mai lentă, se încălzește lent. După ce întreaga cantitate de șpan a reacționat, se filtrează soluția fierbinte. Soluția rezultată la filtrare, se răcește la gheață, iar cristalele formate se filtrează la vid. Cristalele de FeSO₄·7H₂O se spală [97].

Cenușa de pirită conține cca.45% Fe₂O₃, 25% FeO și 10-15% FeS. Prin prelucrare cu acid sulfuric, se obține sulfatul feros și sulfatul feric:

Hidrogenul sulfurat, care se formează din sulfură, reduce sulfatul feric:



Cenușa se amestecă cu acid sulfuric, timp de 5-10 minute, și apoi se lasă încă 30 de minute. În acest timp, masa de reacție se întărește, transformându-se în produs poros. Aceasta se dizolvă în apă, iar din soluție se cristalizează FeSO₄·7H₂O.

Sulfatul de fier se mai poate obține din cenușa de pirită prin sulfatizare cu dioxid de sulf în prezența apei, sau prin prăjirea piritei la 260-290°C [53].

Praful fin de fier, regăsit ca produs secundar în industria oțelului, poluant al aerului, este evaluat ca un amendament bun pentru sol. Produsul secundar conține: 43% Fe; 5% Zn și 2% Mn [99].

Praful de cenușă de proveniență metalurgică este prelucrat de acid sulfuric (7-15%), în scopul recuperării cuprului, conținut sub diferite forme. Cercetările au demonstrat creșterea eficienței de extragere a cuprului cu creșterea conținutului de acid sulfuric de la 7 la 15%. De asemenea, creșterea duratei de contact acid-cenușă, de la 5 la 120 minute, se reflectă pozitiv asupra gradului de recuperare a cuprului sub formă de sulfat.

Praful provenit de la filtrul de aer din procesul de obținere al alamei, conținând 3-10 % Cu, 7-8% Zn, 3-4% Fe, sub 1% K, Ca; Ti, Li, Pb și sub 10⁻²% Cd, în mare parte sub formă de oxizi, a fost adăugat la topitura de azotat de amoniu, ca sursă de microelemente [100].

Adaosul de borat de cupru, ca aditiv cu conținut de bor, în topitura de azotat de amoniu, asigură creșterea rezistenței și a stabilității termice a granulelor, precum și creșterea eficienței agrochimice a produsului [101].

Îngrășăminte pe bază de polimeri (cationit KS-1) cu conținut de cupru, zinc, cobalt și mangan se obțin din reziduurile industriei de celuloză și hârtie, prin policondensarea acidului lignosulfonic, cu soluții bazice de sulfat. Ca sursă de microelemente, sunt folosite reziduuri din industria sărurilor metalice. Microelementele se introduc în polimer prin înlocuirea ionilor lor cu ioni de hidrogen din grupările ionogene ale cationiților, în coloana de schimb ionic și filtrare. Aceste îngrășăminte granulate (1-4 mm) au densitatea de 1,2-1,3 g/cm³ și conțin 10-15% microelemente și 20% umiditate [102].

După cum s-a demonstrat prin analize cu raze X și metode chimice, reziduurile metalurgice conțin forsterite feroase cu magneziu; oxizi de fier (Fe₃O₄ și Fe₂O₃), cronosfinelide [(Fe, Mg)O·(Cr, Al)₂O₃]MgO; SiO₂. Concentrația acestor reziduuri, exprimată în % greutate este: 39,7 MgO; 29,0 SiO₂; 22,0 FeO; 2,6 CaO, 0,4 MnO. Nivelul microelementelor (mg/kg) este: 826 Cu; 779 Zn; 46 Co). A fost sugerată utilizarea reziduurilor metalurgice la fabricarea îngrășămintelor cu magneziu, îmbogățite cu mangan, cupru, zinc și cobalt.

Solubilitatea acestor reziduuri în acid și soluții neutre, arată că disponibilitatea nutrienților pentru plante poate fi îmbunătățită semnificativ, prin aplicarea pe sol înaintea lucrărilor de arat [103, 104].

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 (fierului vechi) [105, 106].

Reziduul de natură anorganică rezultat la arderea cărbunelui conține elemente ca: Fe, Al, Mg, Mn, Ca, K, Na și C, care nu au fost consumate în timpul arderii. Aceste elemente sunt considerate nutrienți esențiali, elemente toxice sau poluanți. Domeniul de variație a câtorva microelemente în cenușa provenită din arderea cărbunelui este redat în tabelul 5:

Tabelul 5

Concentrația unor microelemente în cenușa provenită din arderea cărbunilor (mg/kg)

Element	Domeniu de variație al concentrației
As	7,7-1385
Ba	251-10850
Cd	6,4-16,9
Cr	37-651
Cu	44,6-1452
Ni	22,8-353
Pb	21,2-2120
Sb	11-131
Se	5,5-46,9
Zn	27-2880

Deoarece, aceste reziduuri depozitate în natură și expuse unor anumite condiții de mediu, pun în libertate prin levigare metalele grele, o preocupare de actualitate o constituie recuperarea acestora prin „spălare” în coloane, cu diferiți agenți: apă, soluții de acizi (acid sulfuric, acid acetic), soluții oxidative (clorură ferică), soluții caustice [107, 108].

IV.3. Valorificarea deșeurilor industriale lichide la obținerea îngrășămintelor cu microelemente

IV.3.1. Soluții reziduale [59]

Unele cercetări s-au axat pe obținerea îngrășămintelor complexe primare cu microelemente de tipul fosfaților de metal-amoniu, folosind ca sursă de microelemente, soluții reziduale de clorură de zinc, sulfat de cupru, sulfat de mangan și clorură de cobalt, provenite din industria chimică și metalurgică.

Fosfații de metal-amoniu pot fi utilizați ca îngrășăminte complexe primare cu microelemente; ca fosfați tehnici, sau la obținerea îngrășămintelor solide cu microelemente. Acești fosfați conțin microelementul legat chimic de macroelementele N și P, ceea ce determină o eficiență sporită a procesului de asimilare a îngrășământului de către plante.

Cercetările s-au axat pe procesul de obținere a fosfaților de metal-amoniu, prin prelucrarea cu fosfat diamoniacal și amoniac a soluțiilor reziduale de clorură de zinc, sulfat de cupru, sulfat de mangan și de clorură de cobalt.

S-a urmărit stabilirea condițiilor optime ale procesului de obținere a fosfaților de metal-amoniu în vederea realizării unui grad maxim de separare a microelementelor din soluție și caracterizarea produselor obținute. Cercetările experimentale au arătat că, în condiții optime de pH, gradul de separare al ionilor metalici din soluție, nu depinde practic de concentrația soluției inițiale și nici de temperatură. Temperatura optimă și durata optimă a procesului sunt determinate de obținerea unui precipitat ușor de decantat, de filtrat și de spălat. Cercetările experimentale au permis stabilirea condițiilor optime ale procesului de obținere a fosfaților de metal-amoniu, prezentate în tabelul 6.

Tabelul 6

Condiții optime ale procesului de obținere a fosfaților de metal-amoniu

Soluția	ZnCl ₂ (tehnică)	ZnCl ₂ (reziduală)	CuSO ₄ (rezid.)	MnSO ₄ (rezid.)	CoCl ₂ (rezid.)
Grad maxim de separare M ²⁺ α (%)	~98	~99,9	~100	~100	~100
Concentrația reziduală M ²⁺ (g/l)	~4	~0,3	<10	<1	<10
pH	6-7	5-7	5-6,5	>6,5	>6,5
(NH ₄) ₂ HPO ₄ :M ²⁺	1,025:1	1,025:1	1,02:1	1,02:1	1,05:1
Temperatura (°C)	65	55	35	60	60
Durata procesului (min.)	45-60	45-60	45	60	60

Soluția reziduală de clorură de zinc cu conținut de clorură de fier, s-a tratat cu fosfat diamoniacal la un raport molar (NH₄)₂HPO₄:(Zn²⁺+Fe²⁺)=1,025:1 și apoi s-a neutralizat cu amoniac. Gradul de separare crește odată cu creșterea pH-ului masei de reacție până la pH 5, rămâne practic constant (α=99,9%) în intervalul de pH 5-7 și apoi scade. Scăderea gradului de separare al zincului la pH >7 al masei de reacție, este cauzată de procesul de dizolvare al fosfatului de zinc-amoniu, în prezența excesului de amoniac, cu formare de complecși.

Pe baza datelor experimentale obținute, se propune procesul tehnologic de obținere a fosfaților de metal-amoniu, prin prelucrarea soluțiilor de săruri corespunzătoare cu fosfați diamoniacali și neutralizare cu amoniac.

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].

Soluțiile reziduale din industria galvanică, care conțin acid sulfuric liber, sulfat feros, zinc sau amestecurile lor, sunt utilizate la obținerea îngrășămintelor cu microelemente. Aceste soluții se amonizează până la $pH = 10$, iar suspensiile formate sunt oxidate de aer. În felul acesta se formează magnetita, care se separă de soluția de sulfat de zinc [109].

Valorificarea prin procese hidrometalurgice a materiilor prime cu conținut de metale neferoase, minereuri sărace, zguri, cenuși, implică deseori, ca fază principală a procesului tehnologic, o leșiere acidă.

În literatura de specialitate sunt indicate diferite căi și modalități de tratare, cu reactivi anorganici, a soluției acide conținând Zn^{2+} , Fe^{3+} și alte elemente, în scopul separării acestora.

Un brevet românesc, tratează prin percolare fracția diamagnetică a unor cenuși, cu soluție acidă de sulfat de cupru. Soluția conține 20-40 g/l Cu și 80-120 g/l H_2SO_4 , și este lăsată să reacționeze. După filtrare, soluția este încălzită la 80-90°C, la pH 3-3,5, când fierul divalent este oxidat. Se adaugă clorură de calciu la 40°C până la $pH = 2$, pentru a precipita sulfatul de calciu și hidroxidul feric, care se separă prin filtrare. Adăugând oxid de calciu, la $pH = 5-6$, precipită $Zn(OH)_2$.

Recuperarea metalelor existente în soluții sub formă de sulfați, se poate realiza cu oxizi sau carbonat de calciu, precipitând în particule mari.

O zgură cu conținut de 5-60% Fe, 1-25% Zn, 0,2-10% Pb este eluată cu soluție de hidroxid de sodiu, pentru a forma zincat de sodiu și plumbat de sodiu. Într-un interval de timp de o oră, se recuperează mai mult de 90% din cantitatea de zinc, 65-85% din cantitatea de plumb. Ceilalți componenți ai zgurei nu sunt solubili. Soluția este tratată cu pulbere de zinc pentru precipitarea plumbului metalic. Apoi soluția de zinc este trimisă la electroliză, regenerându-se soluția de hidroxid. Fierul este spălat de urmele de zinc, plumb și hidroxid.

Un brevet japonez propune amestecarea unui reziduu de leșiere zincos, cu soluție uzată de la electroliza zincului, conținând acid sulfuric liber în cantitate suficientă pentru a trece Cu, Zn, Fe, Cd sub formă de sulfat. Procesul are loc la 90°C. Practic, reziduuul conținând 2,06% Cu, 19,8% Zn, 28,03% Fe, 0,16% Cd și 5,2% Pb, a fost tratat pentru a se obține o soluție conținând 2,78 g/l Cu, 83,31 g/l Zn, 0,1 g/l Fe^{2+} , 31,61 g/l Fe total, 0,23 g/l Cd și un reziduu insolubil. Soluția a fost tratată cu cenușă de zinc, pentru a se obține o soluție cu conținut redus de fier. Hidroxidul feric recuperat din precipitat conține: 0,23% Cu, 0,59% Zn, 43,69% Fe, 0,33% Pb și 6,35% S.

Un alt reactiv folosit la tratarea soluțiilor conținând săruri metalice este sulfatul de amoniu. Astfel, se preconizează agitarea materialului cu soluție de sulfat de amoniu, apoi după filtrare, tratarea cu dioxid de mangan. Soluția este electrolizată pentru obținerea Zn (electrozi de Pb, densitate de curent de 0,1A/dm²). Reziduurile conținând 20% Zn, 23% Fe sunt amestecate cu 60% din greutatea reziduuului $(NH_4)_2SO_4$ și prăjite timp de 1 oră la 700°C. Calcinatul se eluează în apă, recuperând 80-85% din cantitatea de zinc existentă ca și sulfat de zinc. Sulfatul de amoniu este recuperat și recirculat. Reziduuul a fost tratat cu clorură de sodiu, timp de 1 oră, la 70°C, recuperându-se 85% din Pb, sub formă de clorură de plumb.

Separarea diferitelor metale conținute în soluție, folosind metoda Jarosit, este realizată în diferite variante. Astfel, este propusă o metodă pentru eliminarea fierului din soluții de sulfat feros, recuperând acidul sulfuric. Oxidarea fierului divalent la trivalent, se realizează cu oxigen și se precipită amoniojarositul. Metoda se poate utiliza pentru îndepărtarea fierului din soluții conținând Zn, Al, Cu și alte metale neferoase.

Alt procedeu indică folosirea soluției de sulfat de cupru ca dizolvant, când precipită hidroxidul feric care se filtrează. Se adaugă zinc pulbere la temperaturi sub 60°C pentru precipitarea cuprului. După filtrare, soluția de sulfat de zinc este concentrată și cristalizată. Folosind același reactiv, soluția acidă de sulfat de cupru, se tratează o fracție nemagnetică de cenuși, obținându-se o soluție conținând 20-40 g/l Cu, 80-120 g/l H₂SO₄, prin percolare, timp de 1 oră la 45°C. Materialul este filtrat, soluția este încălzită la 80-95°C și pH = 3-3,5. Fierul este oxidat. Se adaugă clorură de calciu, la 40°C și pH 2 pentru precipitarea cuprului și fierului, care se separă prin filtrare. Se adaugă apoi CaO 50-100 g/l, la pH = 5-6, pentru a precipita zincul ca hidroxid.

Încercări de a precipita fierul prin hidroliză la pH = 2,5, pentru a-l îndepărta din soluția cu conținut de cupru, au dus la hidroliza unei cantități pre mari de cupru. Aceste pierderi pot fi evitate, prin adăugarea de 0,1-2% din greutate cărbune activ unei soluții acide conținând cupru și fier la pH = 2,5, ceea ce permite hidroliza fierului la 80°C și filtrarea ca hidroxid, în timp ce conținutul de Cu nu este afectat și rămâne în soluție pentru electrodepunere. Cantitatea de fier eliminată din soluție a fost de 33-47% la adăugarea unui procent de cărbune față de 24-25% când nu s-a folosit cărbune [110].

Soluțiile de decapare, ce rezultă în procesele de tratare a pieselor din oțel cu acid sulfuric, pentru înlăturarea de pe suprafețe a oxizilor de fier înainte de prelucrare, reprezintă o sursă importantă de obținere a sulfatului feros, utilizat ca îngrășământ primar sau sursă de microelemente pentru îngrășămintele complexe. În proces se utilizează acid sulfuric 20-25%. Soluțiile obținute conțin 10-20% FeSO₄ și 2-10% H₂SO₄ liber. Din aceste soluții, se separă prin cristalizare sulfatul feros, iar soluția mumă, după adăosul de acid sulfuric se reintroduce în proces [111].

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% SO₄²⁻. 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 în microelemente: 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 [112].

Reziduurile industriei electrovacumatice, conținând 20-100 g/l Mo sub formă de Mo₂O₅ (SO₄)_n²ⁿ⁻²; 150-250 g/l HNO₃ și 80-140 g/l H₂SO₄, se prelucrează cu o soluție de hidroxid de amoniu 20%, până la pH = 7,5-8. Soluția obținută conține: molibden sub formă de (NH₄)₂MoO₄ 30-60 g/l; NH₄NO₃ 125-140 g/l; (NH₄)₂SO₄ 45-65 g/l. După diluare, această soluție se introduce în îngrășămintele minerale ca sursă de molibden [113, 114].

Reziduurile acide din industria electrotehnică conținând acid sulfuric, acid azotic și molibden, sunt neutralizate cu amoniac gazos, la pH = 6,5-7,5. Produsul rezultat este utilizat la obținerea îngrășămintelor complexe cu microelemente [115].

Molibdenul conținut în soluțiile reziduale din procesul de decapare (4-6 % Mo; 20-30% HNO₃; 20-28% H₂SO₄) poate fi precipitat sub formă de complex cu urotropină și utilizat la obținerea îngrășămintelor cu molibden [116].

IV.3.2. Apele 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 metale grele, care obținute sub forma sărurilor lor, pot fi utilizate ca îngrășăminte primare cu microelemente, sau reintroduse în unele procese tehnologice.

Metodele recuperative descrise în literatura de specialitate, sunt în general aceleași pentru toate metalele grele; procedee de precipitare, tratare chimică, procedee electrochimice, de evaporare, de extracție, schimb ionic, electrodiализă cu membrane schimbătoare de ioni, osmoză inversă, adsorbție. Depunerea chimică (precipitarea) a devenit improprie datorită costurilor uriașe ale chimicalelor ce trebuiesc adăugate. În plus, nămolul rămas ca fază solidă în urma separării, reprezintă o problemă spinoasă pentru orice agent economic.

Electrodepunerea ca metodă recuperativă are câteva avantaje printre care: metalul este recuperat în formă metalică și poate fi reutilizat sau reciclat; nu este necesară adăugarea suplimentară de reactivi; apa tratată poate fi recirculată; cantitatea de nămol produsă este minimă.

Valorificarea în agricultură a apelor uzate și a nămolurilor rezultate în cadrul epurării apelor uzate, a luat o dezvoltare deosebită în unele țări, utilizându-se în deosebi, apele uzate industriale, care conțin cantități importante de substanțe, provenite de obicei de la prelucrarea materiilor prime [117].

Apele reziduale de la galvanizare, cu conținut de zinc, au fost tratate cu o soluție de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 20%, obținându-se îngrășăminte cu conținut de zinc. Administrând 15-33 kg Zn/ha, sub forma îngrășămintelor cu zinc astfel obținute, s-a permis sporirea producției a conținutului în amidon în materia uscată a boabelor de cereale [118].

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 striren-divinilbenzen. Compușii volatili din apă sunt distilați la temperatura de 90-100°C, iar reziduul este tratat cu NaOH la pH = 4-5, și cu Na_2CO_3 până la pH = 9.

Apele reziduale rezultate în anumite procese industriale (procesul de zincare), conțin clorură de zinc (cca.35%) și clorură de fier (cca.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 [119].

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 [120].

S-a studiat eliminarea ionilor de Cu^{2+} și a Ni^{2+} din apa reziduală provenită de la electroliza cuprului cu un conținut de 1,42g $\text{Cu}^{2+}/\text{dm}^3$ și 0,61g $\text{Ni}^{2+}/\text{dm}^3$ prin adsorbție pe serpentin de Banat, regenerat termic. Adsorbția s-a realizat în trei trepte, realizând o reducere a concentrației ionilor de Cu și Ni din apă până la 0,001 mg/dm³. Serpentinul epuizat poate fi folosit ca pudrant pentru îngrășămintelor complexe și totodată sursă de microelemente [121].

Procedeele de recuperare a sulfatului feros din soluțiile uzate de la decapare se aplică deseori din motive economice și pentru menajarea cursurilor de apă. Neutralizarea este o operație care nu

rezolvă decât parțial problema acestor ape reziduale, deoarece acidul din lichidul rezidual se pierde. De aceea, de cele mai multe ori, din aceste ape se separă sulfatul feros sub formă de heptahidrat sau de monohidrat, iar H_2SO_4 care rămâne în soluție se recirculă în rezervoarele de decapare.

Un procedeu din cele mai simple, de recuperare a heptahidratului din soluțiile reziduale acide de la decapare, constă în răcirea lichidului (care se descarcă la o temperatură de $70^\circ C$), până la $15^\circ C$ cu ajutorul apei reci sau prin aplicarea așa-numitei duble cristalizări. Operația decurge în primă fază într-un rezervor prevăzut cu sistem de agitare puternică în care se separă cea mai mare parte a heptahidratului. A doua cristalizare are loc în al doilea rezervor, în care se adaugă acid sulfuric proaspăt, sub agitare continuă. Cristalele de heptahidrat se separă din soluția mură prin centrifugare [122].

Datorită regulamentelor sanitare tot mai severe, cât și a prețului ridicat al cuprului pe piața mondială, toate apele reziduale din metalurgia cuprului și de la prelucrarea obiectelor de 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 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, din soluția reziduală din care întreaga cantitate de acid liber rămas, a reacționat cu pilitură de cupru, cu 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 îngrășăminte 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 [123].

Capitolul V

**STUDII ASUPRA PROCESELOR DE OBTINERE A FOSFAȚILOR DE AMONIU
CU MICROELEMENTE**

Fosfații de amoniu cu și fără microelemente au fost obținuți prin neutralizarea acidului fosforic cu amoniac și introducerea microelementelor sub forma unor soluții de săruri.

V.1. Modul de lucru

Volume bine determinate de acid fosforic, de concentrație bine definită (tehnice 844 g/l; de extracție 875 g/l), au fost neutralizate cu amoniac soluție, de concentrație 25%, sub agitare continuă, la temperatură constantă. Microelementele au fost introduse sub formă de soluții de săruri ($ZnCl_2$, $CuSO_4$, $MnSO_4$, $Na_2B_4O_7$, $CoCl_2$, $(NH_4)_2MoO_4$) de concentrații bine definite, în soluțiile de acid fosforic înainte de începerea neutralizării.

Masei de reacție i s-a determinat pH-ul la diferite rapoarte molare $NH_3:H_3PO_4$, după care a fost uscată în etuvă la temperatura de 80°C. Produsul uscat a fost supus unui studiu complex (analiză chimică, analiză termică, difracții de radiații X).

Concentrația acidului fosforic și a amoniacului a fost determinată prin metoda titrimetrică [124-127].

Pentru determinarea pH-ului a fost folosit un pH-metru Mettler Delta.

Conținutul de azot total a fost determinat prin metoda Kjeldahl pe o instalație VELP SCIENTIFIC [128].

Conținutul de P_2O_5 total, a fost determinat spectrofotometric, prin metoda cu vanadomolibdat [136]; absorbanta a fost măsurată la lungimea de undă $\lambda = 420$ nm, cu un spectrofotometru UV-VIS Able – Jasco 530V [129].

Conținutul de azot amoniacal a fost determinat prin metoda titrimetrică [130-132].

Conținutul în zinc, cupru, mangan, molibden și cobalt a fost determinat prin spectrometrie de absorbție atomică [133-136] utilizând un spectrofotometru de absorbție atomică Varian Spectra AA 110.

Conținutul în bor a fost determinat spectrofotometric, utilizând un spectrofotometru UV-VIS Able – Jasco 530V [131, 137].

Derivatogramele fosfaților de amoniu cu microelemente (curbele TG, DTG și DTA), au fost înregistrate pe un Derivatograph C, construit de MOM Budapesta; determinările au fost efectuate în regim neizoterm, în atmosferă statică (aer), în intervalul de temperatură 20-1000°C. Aparatul utilizează un cuptor cu rezistențe din platină – rhodiu. Temperatura este măsurată cu ajutorul unui termocuplu din platină și platină-rhodiu, plasat în apropierea probei [138-142].

Spectrele de difracții de radiații X în pulbere au fost înregistrate cu un difractometru DRON 3, utilizând radiația MoK_{α} , în următoarele condiții: $\lambda_{Mo} = 0,71\text{Å}$; $U = 40\text{kV}$; $I = 30\text{ mA}$; $v_d = 1^\circ/\text{min}$ [143].

Reprezentarea grafică a rezultatelor experimentale, precum și analiza corelației dintre factorii studiați, a fost realizată prin programul Microsoft Excel.

V.2. Studii asupra procesului de obținere a fosfaților de amoniu cu microelemente prin neutralizarea acidului fosforic cu amoniac și adaos de soluții ce conțin săruri ale microelementelor

V.2.1. Studii asupra procesului de obținere a fosfaților de amoniu

În procesul de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac are loc o modificare a pH-ului masei de reacție. pH-ul fiind parametrul de control al procesului, studiile de laborator au urmărit dependența acestuia de raportul N:P₂O₅ din sistem.

a) pH-ul masei de reacție

Datele experimentale privind dependența pH-ului masei de reacție de raportul NH₃:H₃PO₄ sunt reprezentate în tabelele 7 și 8 și figura 8.

Tabelul 7

Dependența pH-ului masei de reacție în funcție de raportul NH₃:H₃PO₄ (molar și masic), la neutralizarea acidului fosforic de extracție cu amoniac soluție, la temperatura de 25°C,

Nr.crt.	pH	NH ₃ :H ₃ PO ₄		Nr.crt.	pH	NH ₃ :H ₃ PO ₄	
		molar	masic			molar	Masic
1	0,44	0,068	0,0117	13	2,73	0,884	0,152
2	1,32	0,136	0,0234	14	3,06	0,952	0,164
3	1,36	0,204	0,0351	15	3,55	1,020	0,175
4	1,29	0,272	0,0467	16	4,34	1,088	0,187
5	1,53	0,340	0,0545	17	5,34	1,156	0,198
6	1,59	0,408	0,0702	18	5,89	1,224	0,210
7	1,73	0,476	0,0819	19	6,18	1,292	0,222
8	1,84	0,544	0,0935	20	6,35	1,360	0,234
9	2,10	0,612	0,105	21	6,54	1,428	0,245
10	2,33	0,68	0,117	22	6,73	1,496	0,257
11	2,47	0,748	0,128	23	6,87	1,564	0,269
12	2,62	0,816	0,140	24	7,09	1,632	0,281

Tabelul 8

Dependența pH-ului masei de reacție în funcție de raportul NH₃:H₃PO₄ (molar și masic), la neutralizarea acidului fosforic tehnic cu amoniac soluție, la temperatura de 25°C,

Nr.crt.	pH	NH ₃ :H ₃ PO ₄		Nr.crt.	pH	NH ₃ :H ₃ PO ₄	
		molar	masic			molar	Masic
1	2,06	0,071	0,0122	13	3,03	0,923	0,158
2	1,97	0,142	0,0244	14	3,12	0,994	0,171
3	1,94	0,213	0,0366	15	3,24	1,065	0,183
4	1,92	0,284	0,0488	16	3,76	1,136	0,195
5	1,90	0,355	0,061	17	4,17	1,207	0,207
6	1,97	0,426	0,0732	18	5,18	1,278	0,219
7	2,09	0,497	0,0854	19	5,82	1,349	0,232
8	2,20	0,568	0,0976	20	6,08	1,420	0,244
9	2,36	0,639	0,110	21	6,36	1,491	0,256
10	2,42	0,710	0,122	22	6,52	1,562	0,268
11	2,62	0,781	0,134	23	6,67	1,633	0,281
12	2,87	0,852	0,146	24	6,90	1,704	0,293

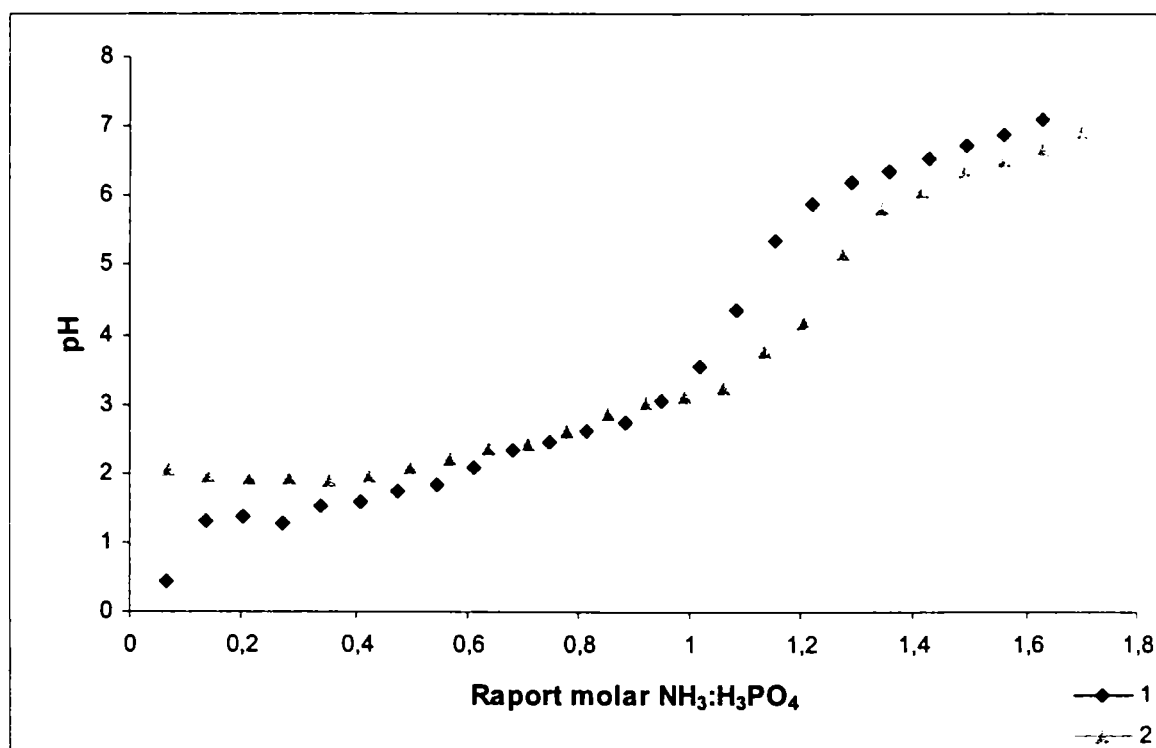


Figura 8. Dependența pH-ului masei de reacție, în funcție de raportul NH₃:H₃PO₄, la neutralizarea cu amoniac a acidului fosforic: 1 – de extracție; 2 - tehnic.

Curbele de răspuns ale variației pH-ului masei de reacție în funcție de raportul NH₃:H₃PO₄ și de tipul acidului utilizat, sunt redată de următoarele expresiile matematice:

$$y_1 = 1,897 x^2 + 1,2103x + 0,7341 \quad r = 0,982$$

$$y_2 = 2,5966 x^2 - 1,2253x + 2,0471 \quad r = 0,987$$

În cazul titrării acidului fosforic de extracție, variația pH-ului cu raportul NH₃:H₃PO₄, prezintă 2 paliere. Primul este situat în domeniul de variație a raportului molar NH₃:H₃PO₄ = 0,136-0,884, când pH-ul se modifică cu 2 unități pe fondul unei creșteri mari a raportului molar. Cel de-al doilea palier este situat în domeniul de variație al raportului molar NH₃:H₃PO₄ = 1,428-1,632, când pH-ul se modifică cu 0,55 unități. În zona corespunzătoare variației raportului molar de la 0,952 la 1,360, se înregistrează o creștere considerabilă a pH-ului cu 3,3 unități.

În cazul titrării acidului fosforic tehnic, variația pH-ului cu raportul molar NH₃:H₃PO₄ prezintă o alură similară. pH-ul crește brusc, cu 2,6 unități, în intervalul 3,76-6,36, în timp ce raportul molar NH₃:H₃PO₄ crește doar cu 0,36 unități, în intervalul 1,136-1,491.

Această modificare bruscă a pH-ului corespunzătoare formării fosfaților de amoniu, este mai accentuată în cazul folosirii acidului fosforic de extracție.

b) Analiza chimică produsului obținut

Rezultatele obținute în urma analizei chimice efectuate în laborator a produsului obținut, sunt prezentate în tabelul 9:

Tabelul 9

Analiza chimică a produsului obținut

Raport masic N:P ₂ O ₅	pH	N _{total} (%)	P ₂ O ₅ total (%)
Neutralizarea H ₃ PO ₄ de extracție			
1:2,8	6,80	16,03	46,15
Neutralizarea H ₃ PO ₄ tehnic			
1:2,8	7,09	16,54	47,25

c) Analiza termogravimetrică a produsului obținut

Derivatograma produsului obținut în urma neutralizării cu amoniac a acidului fosforic, este prezentată în figura 9.

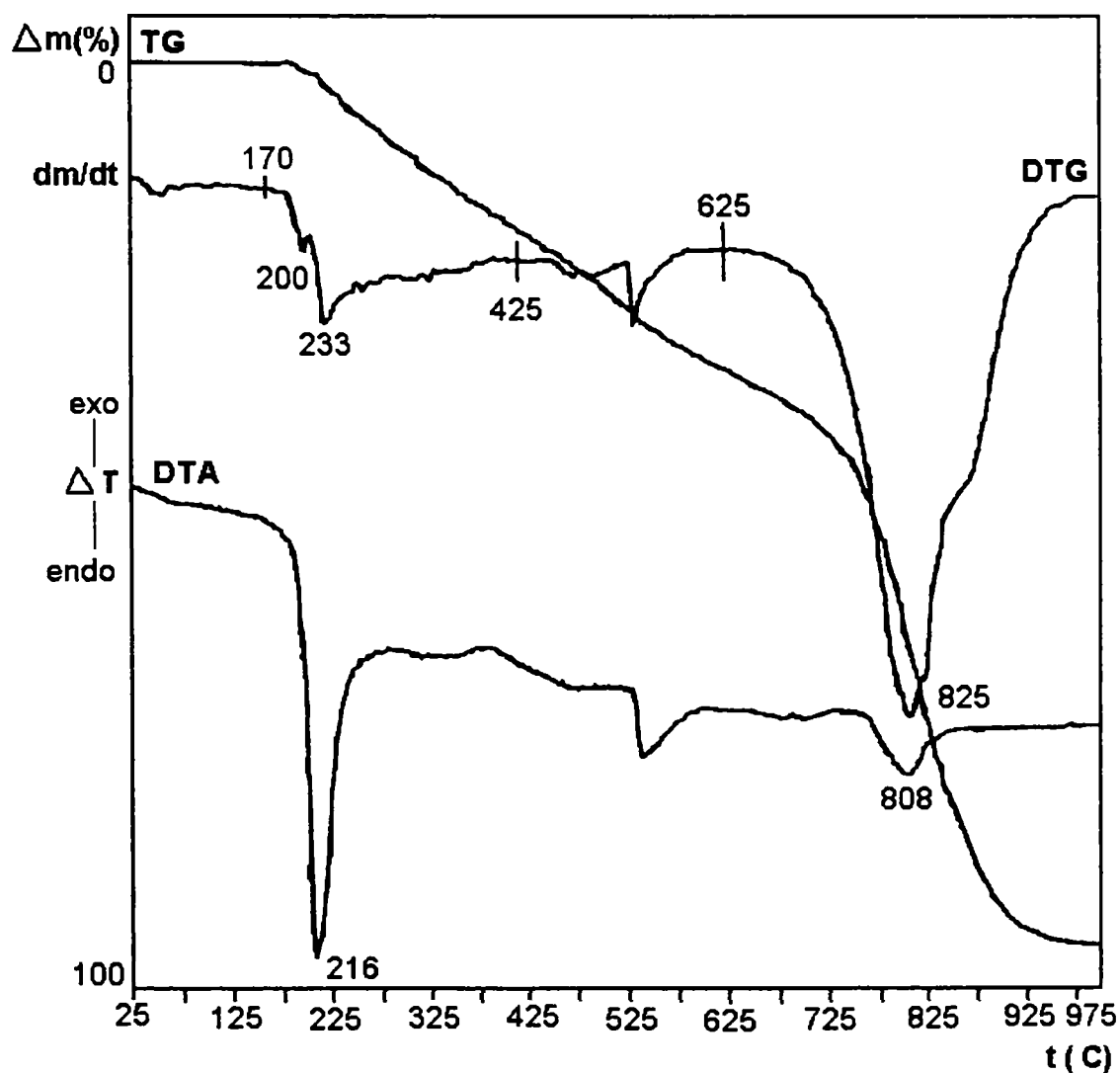


Figura 9. Derivatograma produsului obținut în urma neutralizării cu amoniac a acidului fosforic

Analizând derivatograma produsului obținut, prezentată în figura 9, se constată următoarele:

- produsul obținut este stabil termic până la temperatura de 125°C;
- descompunerea produsului începe la temperatura de 170°C. Produsul suferă o pierdere de masă în două etape, cu viteze maxime la temperaturile de 200°C (când are loc topirea $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), când se înregistrează o pierdere de masă de 0,87%, respectiv 233°C, când pierderea de masă este de 3,04%. Această pierdere de masă este însoțită de un efect puternic endoterm, reprezentat pe curba DTA printr-un pic cu maximul la 216°C.

- următoarea pierdere de masă are loc în intervalul de temperatură 425÷625°C, într-o singură etapă, cu viteza maximă la 533°C. Această pierdere de masă este însoțită de un efect endoterm, la temperatura de 542°C. Pierderea de masă înregistrată în această etapă este de aproximativ 29,5%.

- la încălzire peste 625°C, are loc cea de-a treia pierdere de masă ce se realizează în două etape, cu viteze maxime la temperaturile de 808°C, respectiv 825°C și este însoțită de un efect endoterm, figurat pe curba DTA printr-un pic cu maximul la 808°C. Pierderea de masă înregistrată este de aproximativ 57%. La 975°C, reziduul este de aproximativ 6%.

Comparând aceste observații cu datele din literatură referitoare la comportarea la încălzire a fosfatului mono și diamoniacal [144 - 147], se poate concluziona că produsul obținut este un amestec de fosfat mono și diamoniacal (amofos).

d) Difracția de raze X

Spectrul de difracție a radiației X pentru produsul obținut este prezentat în figura 10.

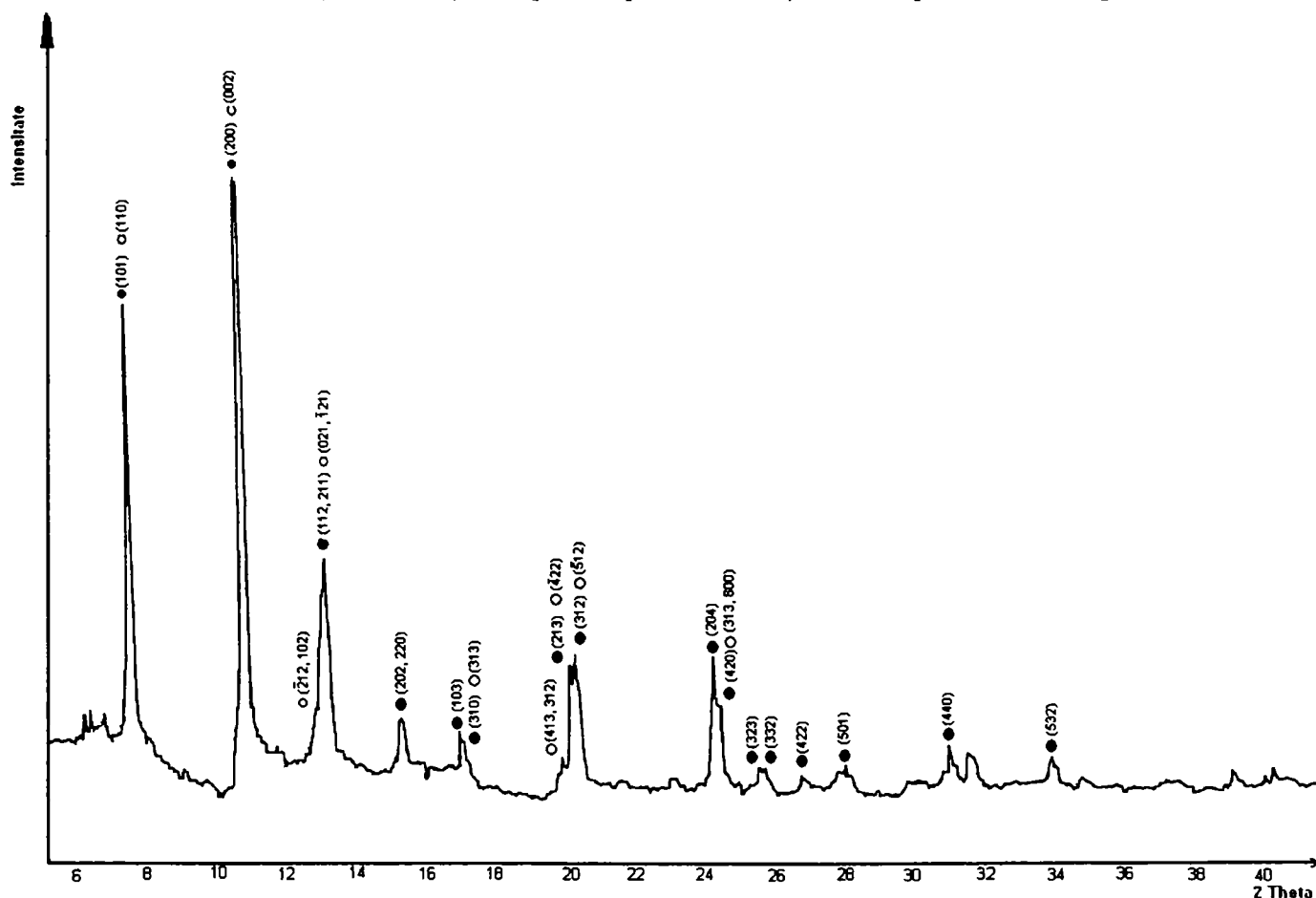


Figura 10. Spectrul de difracție de radiații X al produsului obținut

• $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ○ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Prin difracția de raze X, în produsul obținut, au fost identificate, pe lângă componenți amorfii, două faze cristaline: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (tetragonal) și $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (monoclinic).

Din analiza rezultatelor prezentate la pct.V.2.1., se constată că, produsul rezultat în urma neutralizării acidului fosforic cu amoniac, în condițiile prezentate, este un amestec de fosfat mono și diamoniacal.

V.2.2. Studii asupra proceselor de obținere a fosfaților de amoniu cu microelemente

A. Obținerea fosfaților de amoniu cu cupru

Fosfatul de amoniu cu conținut de cupru, a fost obținut prin neutralizarea cu amoniac soluție a acidului fosforic de extracție și tehnic și adăugarea unui volum de soluție de sulfat de cupru 1M, corespunzător unui conținut de 0,2% Cu în produsul finit.

În timpul neutralizării a fost urmărit pH-ul masei de reacție la diferite valori ale raportului $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$, iar produsul final a fost supus analizei complete.

a) pH-ul masei de reacție

Datele experimentale privind dependența pH-ului masei de reacție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ sunt reprezentate în tabelele 10 și 11 și figura 11.

Tabelul 10

Dependența pH-ului masei de reacție, în funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ (molar și masic) la neutralizarea acidului fosforic de extracție cu amoniac soluție, în prezența Cu^{2+} , la temperatura de 25°C

Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$		Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$	
		molar	masic			molar	Masic
1	1,78	0,068	0,0117	13	2,64	0,884	0,152
2	1,69	0,136	0,0234	14	2,67	0,952	0,164
3	1,60	0,204	0,0351	15	3,10	1,020	0,175
4	1,59	0,272	0,0467	16	3,67	1,088	0,187
5	1,55	0,340	0,0545	17	4,42	1,156	0,198
6	1,56	0,408	0,0702	18	5,26	1,224	0,210
7	1,60	0,476	0,0819	19	5,72	1,292	0,222
8	1,69	0,544	0,0935	20	6,04	1,360	0,234
9	1,80	0,612	0,105	21	6,21	1,428	0,245
10	1,90	0,68	0,117	22	6,53	1,496	0,257
11	2,16	0,748	0,128	23	6,58	1,564	0,269
12	2,38	0,816	0,140	24	6,77	1,632	0,281

Tabelul 11

Dependența pH-ului masei de reacție, în funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ (molar și masic) la neutralizarea acidului fosforic tehnic cu amoniac soluție, în prezența Cu^{2+} , la temperatura de 25°C

Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$		Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$	
		molar	masic			molar	Masic
1	1,90	0,071	0,0122	13	2,95	0,923	0,158
2	1,88	0,142	0,0244	14	3,24	0,994	0,171
3	1,85	0,213	0,0366	15	3,38	1,065	0,183
4	1,81	0,284	0,0488	16	4,51	1,136	0,195
5	1,78	0,355	0,061	17	5,26	1,207	0,207
6	1,81	0,426	0,0732	18	5,63	1,278	0,219
7	1,86	0,497	0,0854	19	5,81	1,349	0,232
8	1,96	0,568	0,0976	20	6,07	1,420	0,244
9	2,09	0,639	0,110	21	6,29	1,491	0,256
10	2,26	0,710	0,122	22	6,40	1,562	0,268
11	2,43	0,781	0,134	23	6,56	1,633	0,281
12	2,63	0,852	0,146	24	6,83	1,704	0,293

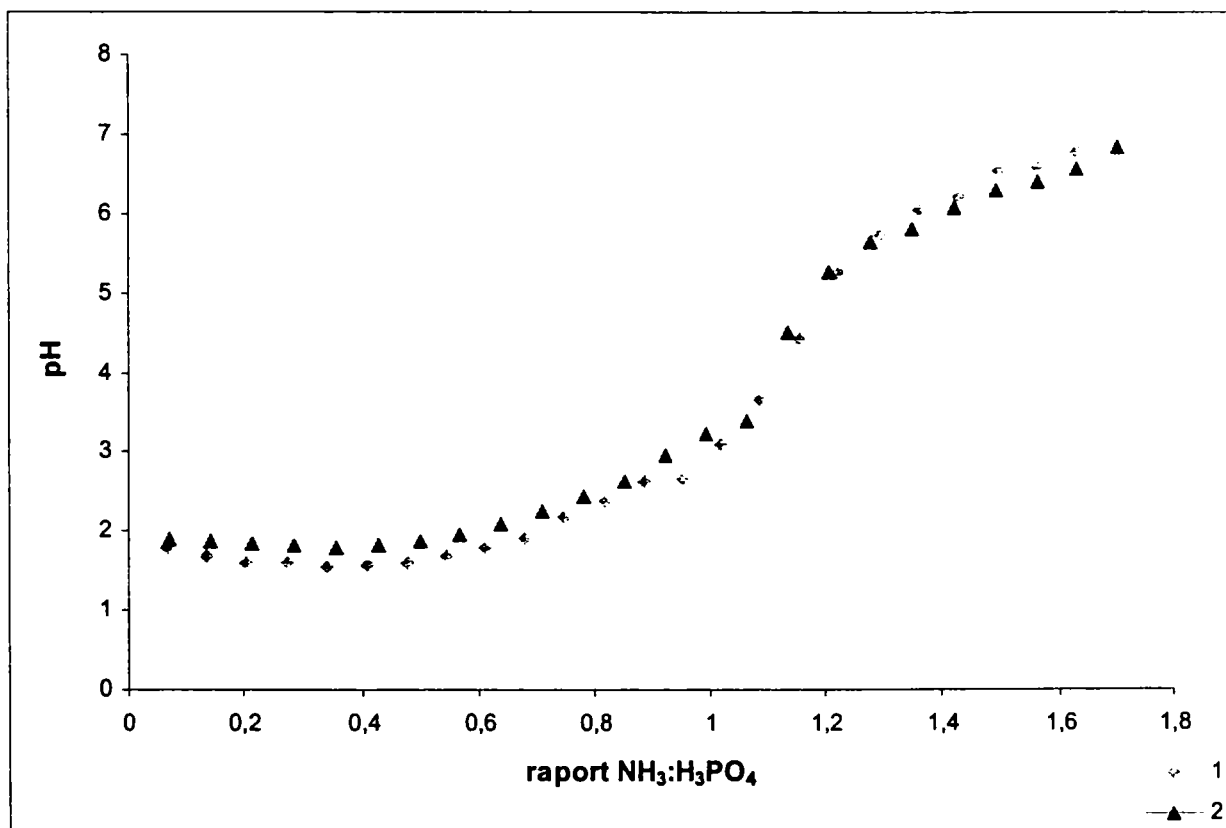


Figura 11. Dependența pH-ului masei de reacție, în funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$, la neutralizarea cu amoniac în prezența Cu^{2+} , a acidului fosforic: 1 - de extracție; 2 - tehnic.

Analizând figura 11, se observă că reprezentarea grafică a dependenței pH-ului masei de reacție de raportul molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ prezintă aceleași caracteristici și anume: 2 paliere și un domeniu de creștere accentuată a pH-ului, corespunzător formării fosfaților de amoniu.

În cazul folosirii H_3PO_4 de extracție, pH-ul crește cu 3,6 unități, de la valoarea de 2,64 (corespunzătoare unui raport molar $NH_3:H_3PO_4 = 0,884$), la $pH = 6,21$, corespunzător unei valori a raportului molar de 1,428. În acest caz, raportul molar crește cu 0,544 unități. În primul palier, pH-ul crește de la valoarea 1,78, corespunzătoare unui raport molar $NH_3:H_3PO_4 = 0,068$, la $pH = 2,38$, corespunzător unui raport molar $NH_3:H_3PO_4 = 0,816$. În cel de-al doilea palier, pH-ul crește de la valoarea de 6,53, corespunzătoare raportului molar $NH_3:H_3PO_4 = 1,496$, la valoarea 6,77, corespunzătoare unui raport molar de 1,632.

În cazul neutralizării H_3PO_4 tehnic, saltul de pH se înregistrează în domeniul valorilor raportului $NH_3:H_3PO_4$ cuprins între 0,781, căruia îi corespunde $pH = 2,43$, și 1,349, căruia îi corespunde $pH = 5,81$.

Curbele de răspuns ale variației pH-ului masei de reacție în funcție de raportul $NH_3:H_3PO_4$ și de tipul acidului utilizat, sunt redată de expresiile matematice de mai jos:

$$y_1 = 3,1512 x^2 - 1,5411x + 1,7063 \quad r = 0,983$$

$$y_2 = 2,277 x^2 - 0,4478x + 1,6861 \quad r = 0,978$$

b) Analiza chimică a produsului obținut

Rezultatele obținute în urma analizei chimice efectuate în laborator, a produsului obținut, sunt prezentate în tabelul 12:

Tabelul 12

Analiza chimică a produsului obținut

Raport masic N:P ₂ O ₅	pH	N _{total} (%)	P ₂ O _{5 total} (%)	Cu (%)
Neutralizarea H ₃ PO ₄ de extracție				
1:2,9	6,77	16,15	48,20	0,18
Neutralizarea H ₃ PO ₄ tehnic				
1:2,8	6,83	16,70	47,82	0,18

c) Analiza termogravimetrică a produsului obținut

Derivatograma produsului obținut în urma neutralizării cu amoniac a acidului fosforic, este redată în figura 12.

Analizând derivatograma produsului obținut în urma neutralizării cu amoniac a acidului fosforic cu adaos de Cu^{2+} prezentată în figura 12, se constată următoarele:

- produsul obținut este stabil până la o temperatură de 170°C;
- în intervalul de temperatură 170 - 375°C, are loc o pierdere de masă în două etape: prima etapă decurge cu viteză maximă la temperatura de 208°C și se înregistrează o pierdere de masă de 1,74%, iar cea de-a doua, la o temperatură de 241°C, iar pierderea de masă este de 16,52%. Aceste pierderi de masă sunt însoțite de 2 fenomene endoterme, figurate pe curba DTA prin 2 picuri, unul cu maximul la 208°C, iar al doilea, la 225°C.

- în intervalul 375 - 625°C, la încălzirea produsului, au loc diverse transformări, însoțite de o pierdere de masă de 22,61%;

- a treia pierdere de masă se observă în intervalul 625 - 975°C și se desfășoară cu viteză maximă la o temperatură de 808°C. Această transformare este însoțită de o serie de fenomene endoterme ce prezintă un maxim la 800°C, iar pierderea de masă este de 57,39%. Reziduul la 975°C este neglijabil.

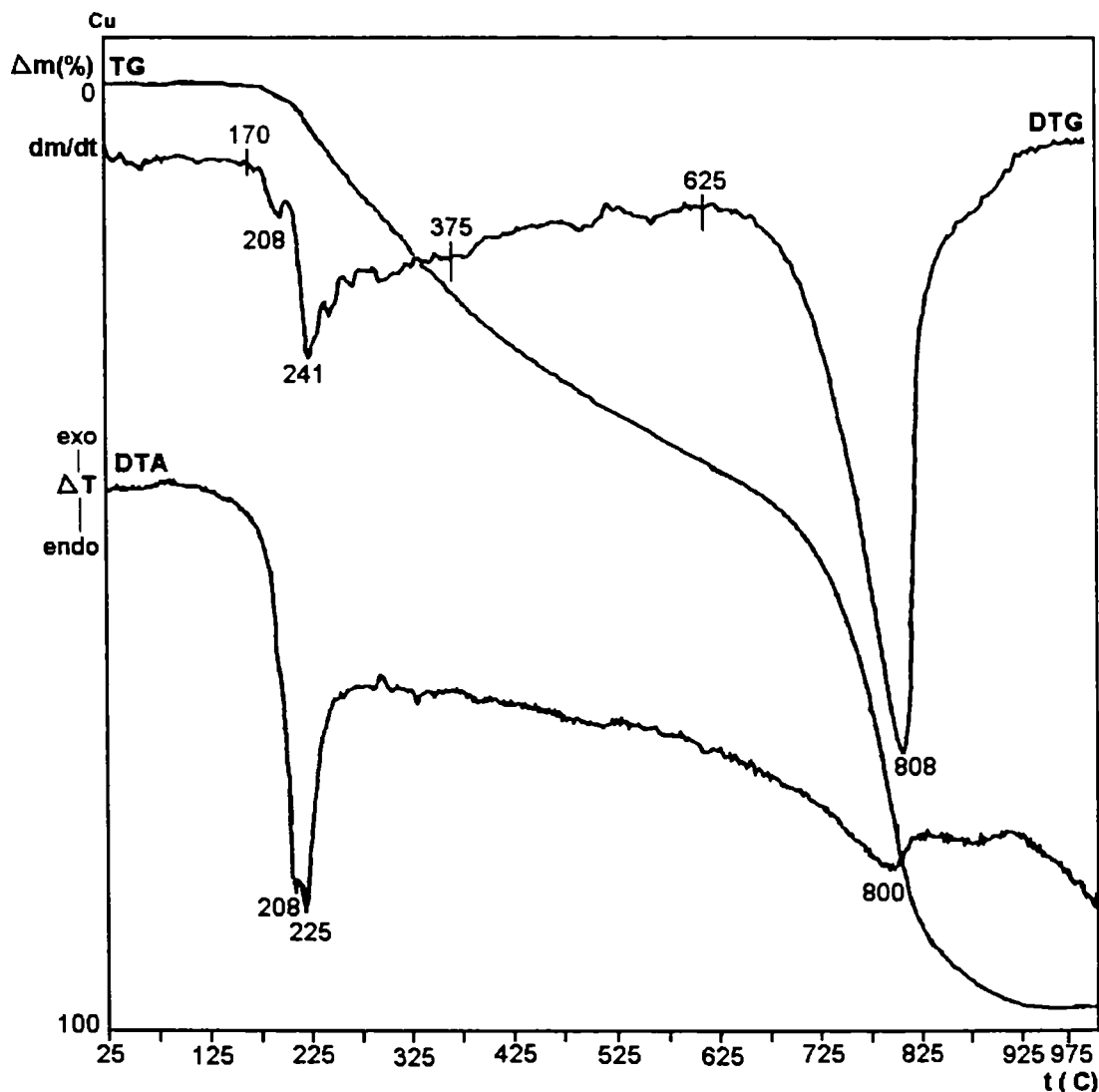


Figura 12. Derivatograma produsului obținut în urma neutralizării cu amoniac a acidului fosforic, cu adaos de Cu^{2+}

Presupunând că produsul obținut în urma neutralizării cu NH_3 a H_3PO_4 cu conținut de Cu^{2+} este un amestec de fosfați de amoniu cu cupru și comparând observațiile de mai sus cu datele din literatură referitoare la comportarea la încălzire a fosfaților de amoniu [57, 58, 144, 147], se constată că, prezența cuprului (0,2%) în amestecul de fosfat mono și diamoniacal nu determină modificări ale comportamentului la încălzire, dar unele dintre transformări se desfășoară în alte intervale de temperatură.

B. Obținerea fosfaților de amoniu cu mangan

Fosfatul de amoniu cu conținut de mangan, a fost obținut prin neutralizarea cu amoniac soluție a acidului fosforic de extracție și tehnic și adăugarea unui volum de soluție de sulfat de mangan (MnSO_4) 1M, corespunzător unui conținut de 0,2% Mn în produsul finit.

În timpul neutralizării a fost urmărit pH-ul masei de reacție la diferite valori ale raportului $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$, iar produsul final a fost supus analizei complete.

a) pH-ul masei de reacție

Datele experimentale privind dependența pH-ului masei de reacție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ sunt reprezentate în tabelele 13 și 14 și figura 13.

Tabelul 13

Dependența pH-ului masei de reacție în funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ (molar și masic), la neutralizarea acidului fosforic de extracție cu amoniac soluție, în prezența Mn^{2+} , la temperatura de 25°C

Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$		Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$	
		molar	masic			molar	Masic
1	1,52	0,068	0,0117	13	2,72	0,884	0,152
2	1,48	0,136	0,0234	14	3,02	0,952	0,164
3	1,50	0,204	0,0351	15	3,34	1,020	0,175
4	1,52	0,272	0,0467	16	3,71	1,088	0,187
5	1,53	0,340	0,0545	17	4,48	1,156	0,198
6	1,57	0,408	0,0702	18	5,23	1,224	0,210
7	1,60	0,476	0,0819	19	5,62	1,292	0,222
8	1,69	0,544	0,0935	20	5,93	1,360	0,234
9	1,86	0,612	0,105	21	6,17	1,428	0,245
10	2,00	0,68	0,117	22	6,30	1,496	0,257
11	2,25	0,748	0,128	23	6,51	1,564	0,269
12	2,48	0,816	0,140	24	6,78	1,632	0,281

Tabelul 14

Dependența pH-ului masei de reacție în funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ (molar și masic), la neutralizarea acidului fosforic tehnic cu amoniac soluție, în prezența Mn^{2+} , la temperatura de 25°C

Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$		Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$	
		molar	masic			molar	Masic
1	1,90	0,071	0,0122	13	2,95	0,923	0,158
2	1,86	0,142	0,0244	14	3,24	0,994	0,171
3	1,84	0,213	0,0366	15	3,38	1,065	0,183
4	1,81	0,284	0,0488	16	4,51	1,136	0,195
5	1,73	0,355	0,061	17	5,26	1,207	0,207
6	1,71	0,426	0,0732	18	5,63	1,278	0,219
7	1,73	0,497	0,0854	19	5,81	1,349	0,232
8	1,81	0,568	0,0976	20	6,07	1,420	0,244
9	1,95	0,639	0,110	21	6,29	1,491	0,256
10	2,14	0,710	0,122	22	6,40	1,562	0,268
11	2,32	0,781	0,134	23	6,56	1,633	0,281
12	2,41	0,852	0,146	24	6,83	1,704	0,293

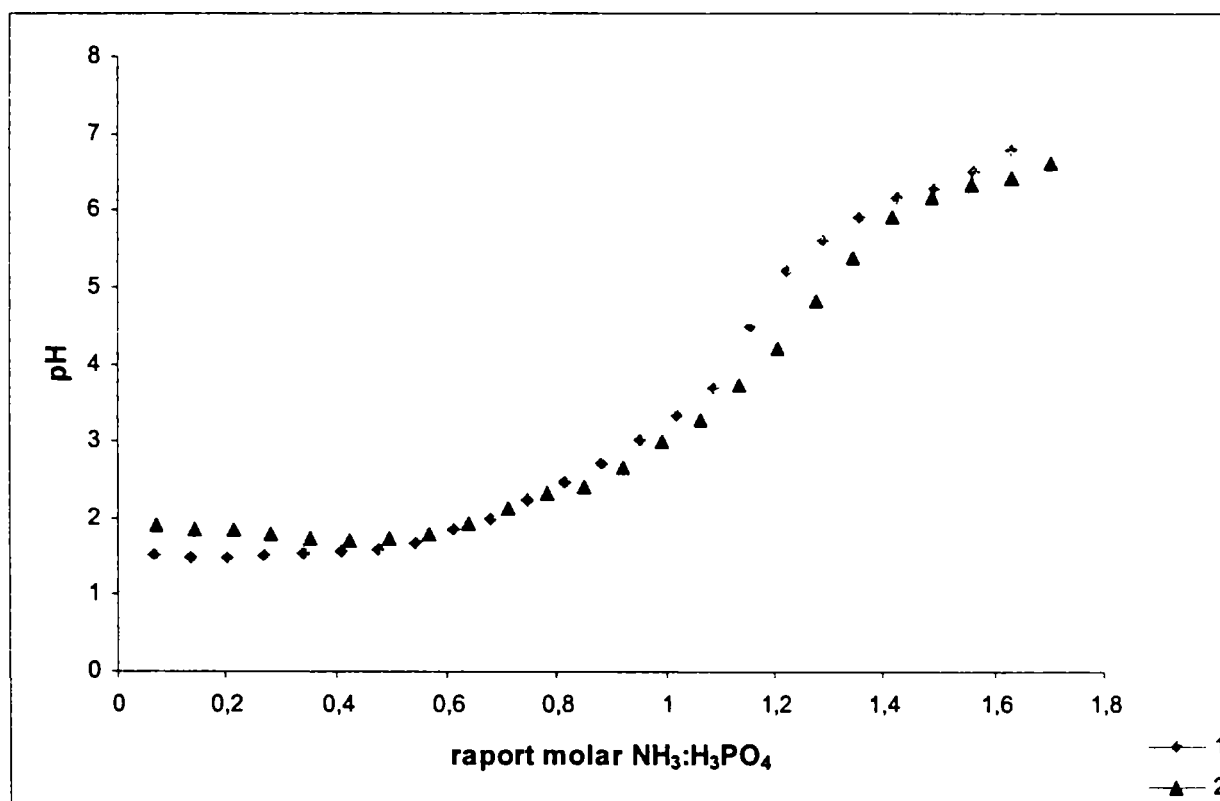


Figura 13 Variația pH-ului masei de reacție, în funcție de raportul NH₃:H₃PO₄, la neutralizarea cu amoniac a acidului fosforic: 1 - de extracție; 2 - tehnic, în prezența Mn²⁺.

La neutralizarea acidului fosforic de extracție variația pH-ului masei de reacție cu raportul molar NH₃:H₃PO₄, prezintă primul palier în domeniul de pH = 1,52-2,72, iar cel de-al doilea palier în intervalul pH = 6,17-6,78. Aceste paliere sunt caracterizate de creșteri scăzute ale pH-ului, comparativ cu creșterea raportului molar NH₃:H₃PO₄. În domeniul de variație relativ scăzut al raportului molar NH₃:H₃PO₄ de 0,952-1,360, pH-ul înregistrează o creștere semnificativă, de la valoarea 3,02, la valoarea 5,93. În cazul utilizării acidului fosforic tehnic, primul palier se prezintă în domeniul de pH cuprins între 1,90 și 2,41, iar cel de-al doilea palier, în domeniul de pH cuprins între valorile 6,17-6,63. În domeniul de variație relativ scăzut al raportului molar NH₃:H₃PO₄ = 0,923-1,420, pH-ul variază cu 3,25 unități, de la valoarea 2,67, la valoarea 5,92.

Curbele de răspuns ale variației pH-ului masei de reacție în funcție de raportul NH₃:H₃PO₄ și de tipul acidului utilizat, sunt redată de expresiile matematice de mai jos:

$$y_1 = 2,6253 x^2 - 0,6042x + 1,4009 \quad r = 0,988$$

$$y_2 = 2,6493 x^2 - 1,3041x + 1,8307 \quad r = 0,988$$

b) Analiza chimică a produsului obținut

Rezultatele obținute în urma analizei chimice efectuate în laborator, a produsului obținut, sunt prezentate în tabelul 15:

Tabelul 15

Analiza chimică a produsului obținut

Raport masic N:P ₂ O ₅	pH	N _{total} (%)	P ₂ O _{5 total} (%)	Mn (%)
Neutralizarea H ₃ PO ₄ de extracție				
1:2,9	6,78	15,98	46,19	0,16
Neutralizarea H ₃ PO ₄ tehnic				
1:2,8	6,83	16,11	47,25	0,15

c) Analiza termogravimetrică a produsului obținut

Derivatograma produsului obținut în urma neutralizării cu amoniac a acidului fosforic, în prezența Mn²⁺, este redată în figura 14.

Analizând derivatograma produsului obținut în urma neutralizării cu NH₃ a H₃PO₄ cu adaos de Mn²⁺, se constată următoarele:

- prima pierdere de masă se încheie la temperatura de 100°C și se datorează eliminării apei din produs. Fenomenul decurge cu viteză maximă la 66°C;
- în intervalul de temperatură 100 - 325°C, are loc o pierdere de masă în două etape, ce se desfășoară cu viteze maxime la 200°C (pierderea de masă este de 2,61%), respectiv 225°C (pierderea de masă este de 10,09%). Acestea sunt însoțite de un fenomen endoterm ce apare pe curba DTA sub forma unui pic, cu maximul la 209°C;
- în intervalul de temperatură 325 - 625°C, au loc diverse transformări ce decurg cu pierderi de masă, însoțite de un efect exoterm la o temperatură de 442°C și unul endoterm, la 508°C (curba DTA). Analizând curba DTG, se observă că pierderea de masă de 20,87% din acest interval de temperatură, are o viteză maximă la 508°C;
- încălzind în continuare, la temperaturi ce depășesc 625°C, are loc o pierdere de masă de 65,21%, ce decurge cu viteză maximă la 808°C, și este însoțită de un fenomen endoterm, figurat printr-un pic pe curba DTA. Reziduul la temperatura de 975°C este de 1,74%.

Presupunând că produsul obținut este un amestec de fosfat mono și diamoniacal cu conținut de Mn²⁺, și comparând observațiile de mai sus cu cele din literatură referitoare la comportarea la încălzire a fosfaților de amoniu [144, 147, 57, 58], se constată că, în prezența Mn²⁺ (0,2%), au loc aceleași transformări ca și în cazul încălzirii fosfatului mono și diamoniacal, dar unele dintre ele se desfășoară în alte intervale de temperatură.

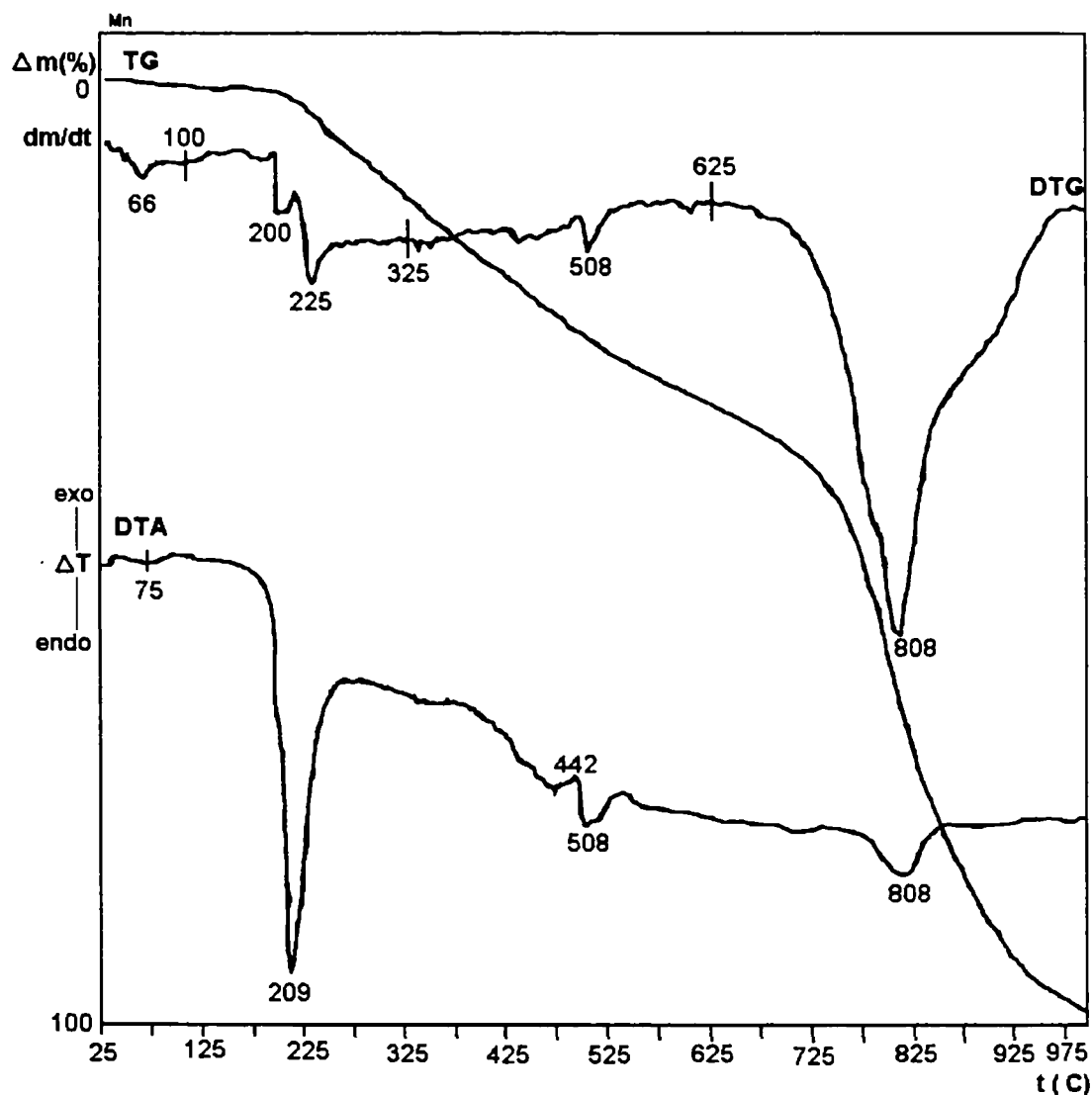


Figura 14. Derivatograma produsului obținut în urma neutralizării cu amoniac a acidului fosforic cu adaos de Mn^{2+}

C. Obținerea fosfaților de amoniu cu conținut de cobalt

Fosfatul de amoniu cu conținut de cobalt, a fost obținut prin neutralizarea cu amoniac soluție a acidului fosforic de extracție și tehnic și adăugarea unui volum de soluție de sulfat de cobalt ($CoSO_4$) 1M, corespunzător unui conținut de 0,1% Co în produsul finit.

pH-ul inițial, înainte de începerea neutralizării, a avut valoarea $pH = 1,81$ în cazul folosirii acidului fosforic de extracție, respectiv $pH = 2,42$, în cazul utilizării acidului fosforic tehnic.

În timpul neutralizării a fost urmărit pH-ul masei de reacție la diferite valori ale raportului $NH_3:H_3PO_4$, iar produsul final a fost supus analizei complete.

a) pH-ul masei de reacție

Datele experimentale privind dependența pH-ului masei de reacție de raportul $NH_3:H_3PO_4$ sunt reprezentate în tabelele 16 și 17 și figura 15.

Tabelul 16

Dependența pH-ului masei de reacție în funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ (molar și masic), la neutralizarea acidului fosforic de extracție cu amoniac, în prezența Co^{2+} , la temperatura de 25°C

Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$		Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$	
		molar	masic			molar	Masic
1	1,93	0,068	0,0117	13	2,74	0,884	0,152
2	1,90	0,136	0,0234	14	3,04	0,952	0,164
3	1,92	0,204	0,0351	15	3,42	1,020	0,175
4	1,88	0,272	0,0467	16	3,89	1,088	0,187
5	1,84	0,340	0,0545	17	4,55	1,156	0,198
6	1,88	0,408	0,0702	18	5,32	1,224	0,210
7	1,87	0,476	0,0819	19	5,76	1,292	0,222
8	1,92	0,544	0,0935	20	6,02	1,360	0,234
9	2,03	0,612	0,105	21	6,17	1,428	0,245
10	2,17	0,68	0,117	22	6,42	1,496	0,257
11	2,41	0,748	0,128	23	6,65	1,564	0,269
12	2,59	0,816	0,140	24	6,82	1,632	0,281

Tabelul 17

Dependența pH-ului masei de reacție în funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ (molar și masic), la neutralizarea acidului fosforic tehnic cu amoniac, în prezența Co^{2+} , la temperatura de 25°C

Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$		Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$	
		molar	masic			molar	Masic
1	2,11	0,071	0,0122	13	2,85	0,923	0,158
2	2,07	0,142	0,0244	14	3,15	0,994	0,171
3	2,05	0,213	0,0366	15	3,49	1,065	0,183
4	2,01	0,284	0,0488	16	3,83	1,136	0,195
5	1,98	0,355	0,061	17	4,37	1,207	0,207
6	1,96	0,426	0,0732	18	5,16	1,278	0,219
7	2,01	0,497	0,0854	19	5,77	1,349	0,232
8	2,07	0,568	0,0976	20	6,09	1,420	0,244
9	2,19	0,639	0,110	21	6,26	1,491	0,256
10	2,35	0,710	0,122	22	6,39	1,562	0,268
11	2,54	0,781	0,134	23	6,52	1,633	0,281
12	2,66	0,852	0,146	24	6,73	1,704	0,293

Analizând figura 15, se observă că reprezentarea grafică a dependenței pH-ului masei de reacție de raportul molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ prezintă aceleași caracteristici și anume: 2 paliere și un domeniu de creștere accentuată a pH-ului, corespunzător formării fosfaților de amoniu.

În cazul folosirii acidului fosforic de extracție, pH-ul crește cu 2,75 unități, de la valoarea de 3,42 (corespunzătoare unui raport molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 1,020$), la $\text{pH} = 6,17$, corespunzător unei valori a raportului molar de 1,428. În acest caz, raportul molar crește cu 0,408 unități. În primul palier, pH-ul crește de la valoarea 1,93, corespunzătoare unui raport molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,068$, la $\text{pH} = 3,04$, corespunzător unui raport molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,952$. În cel de-al doilea palier, pH-ul crește de la valoarea de 6,42, corespunzătoare raportului molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 1,496$, la valoarea 6,82, corespunzătoare unui raport molar de 1,632.

În cazul neutralizării acidului fosforic tehnic, saltul de pH se înregistrează în domeniul valorilor raportului $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ cuprins între 1,065, căruia îi corespunde $\text{pH} = 3,49$, și 1,420, căruia îi corespunde $\text{pH} = 6,09$.

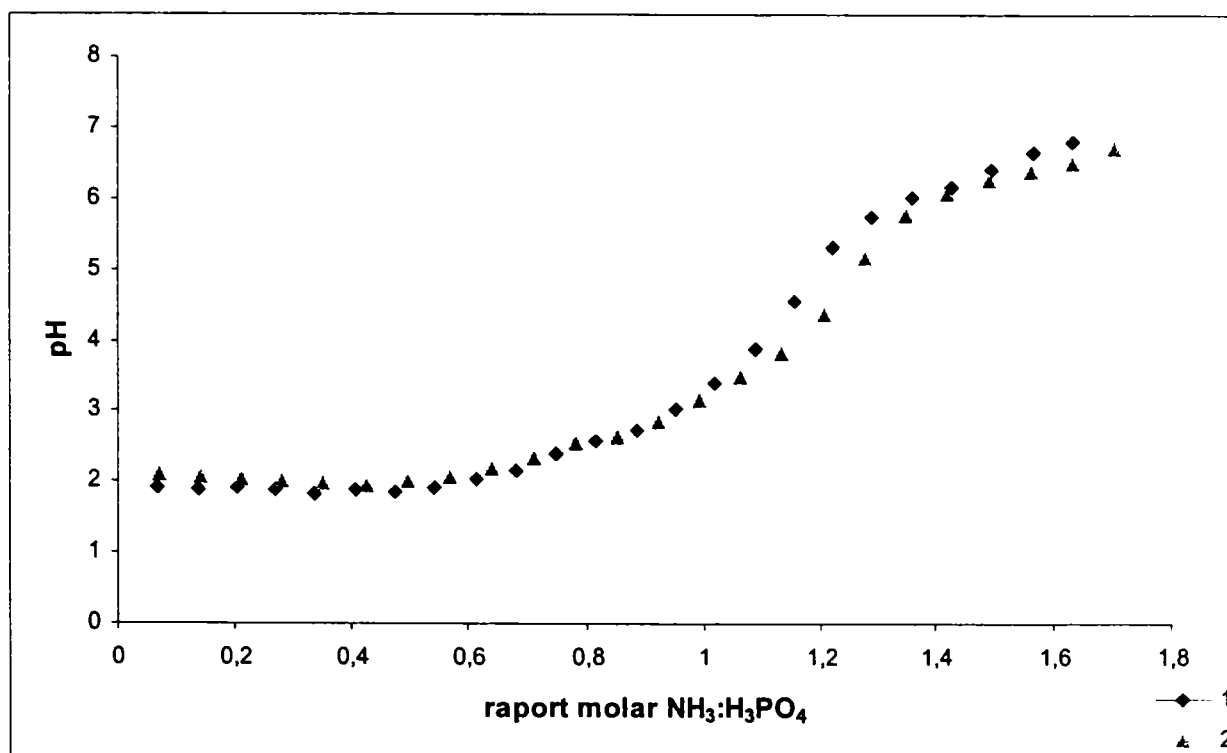


Figura 15. Dependența pH-ului masei de reacție, în funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$, la neutralizarea cu amoniac a acidului fosforic: 1 - de extracție; 2 - tehnic, în prezența Co^{2+}

Curbele de răspuns ale variației pH-ului masei de reacție în funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ și de tipul acidului utilizat, sunt redată de expresiile matematice de mai jos:

$$y_1 = 2,8594 x^2 - 1,2268x + 1,8888 \quad r = 0,986$$

$$y_2 = 2,6853 x^2 - 1,4251x + 2,0898 \quad r = 0,982$$

b) *Analiza chimică a produsului obținut*

Rezultatele obținute în urma analizei chimice efectuate în laborator, a produsului sunt prezentate în tabelul 18:

Tabelul 18

Analiza chimică a produsului obținut

Raport masic $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5$	pH	N_{total} (%)	P_2O_5 total (%)	Co (%)
Neutralizarea H_3PO_4 de extracție				
1:2,8	6,82	16,21	45,96	0,1
Neutralizarea H_3PO_4 tehnic				
1:2,6	6,73	16,69	44,15	0,09

c) Analiza termogravimetrică a produsului obținut

Derivatograma produsului obținut în urma neutralizării cu amoniac a acidului fosforic cu adaos de Co^{2+} , este redată în figura 16.

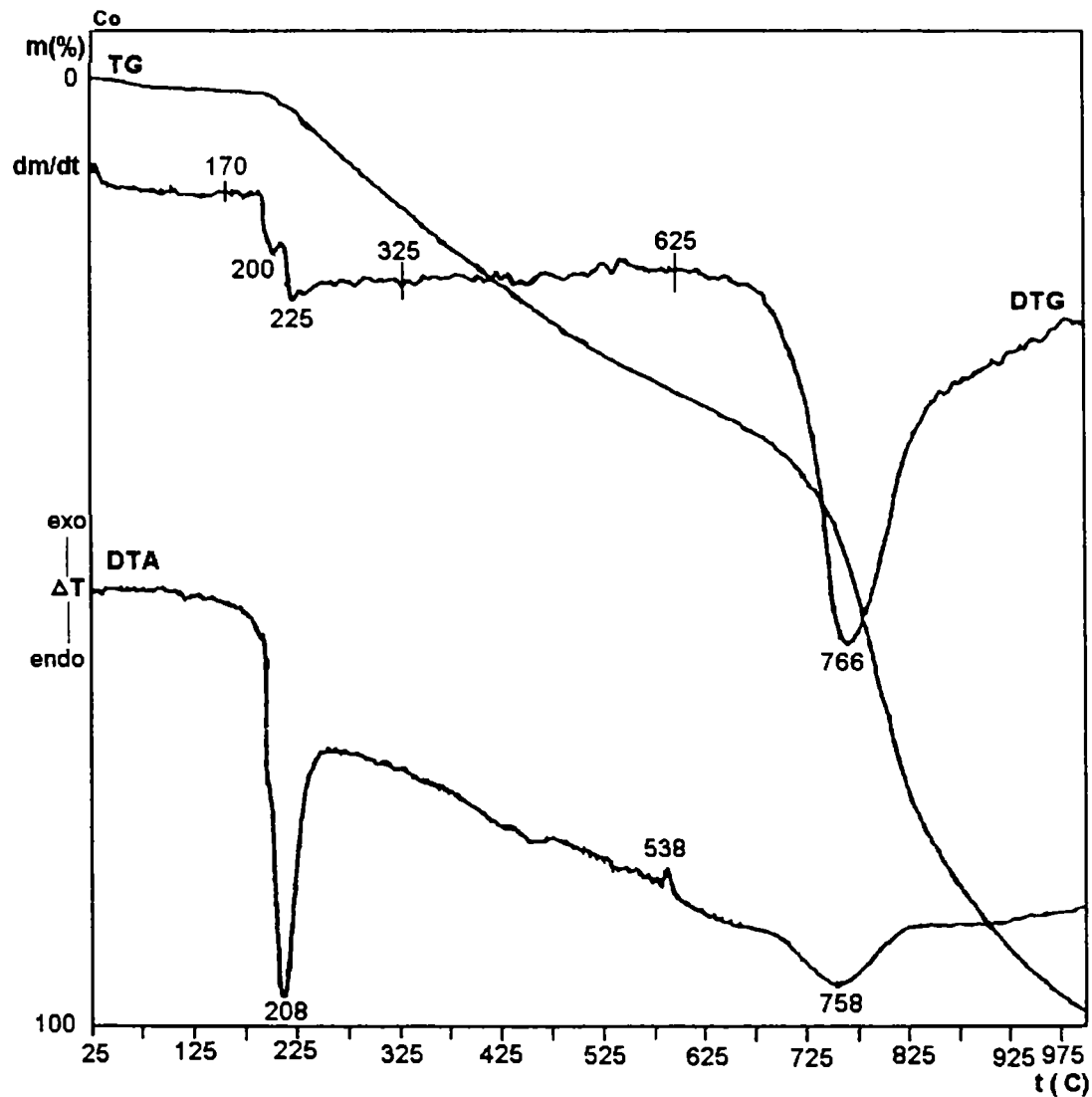


Figura 16. Derivatograma produsului obținut în urma neutralizării cu amoniac a acidului fosforic cu conținut de Co^{2+}

Analizând derivatograma produsului obținut în urma neutralizării cu amoniac a acidului fosforic cu adaos de Co^{2+} , prezentată în figura 16, se constată următoarele:

- la încălzire cu viteză constantă, produsul este stabil până la temperatura de 170°C ;
- în intervalul $170 - 325^{\circ}\text{C}$, are loc o pierdere de masă de 13,03% în două etape: prima etapă se desfășoară cu viteză maximă la o temperatură de 200°C , iar cea de-a doua etapă, la 225°C . Această pierdere de masă este însoțită de un fenomen endoterm, ce apare pe curba DTA sub forma unui pic, cu maximum la 208°C ;
- în intervalul $325 - 625^{\circ}\text{C}$, au loc diverse transformări ce sunt însoțite de un fenomen exoterm cu maximum la 583°C . Pierderea de masă înregistrată este de 20%;

- în intervalul de temperatură 625 - 975°C, are loc cea de-a treia etapă de pierdere de masă, însoțită de un ușor fenomen endoterm, reprezentat pe curba DTA printr-un pic cu maximum la 758°C, iar pierderea de masă este de 65,21%. Reziduul la 975°C este de 2,17%.

Comparând observațiile de mai sus cu datele din literatură referitoare la comportamentul la încălzire al fosfatului mono și diamoniacal [57, 144, 147], se constată că, prezența Co^{2+} în concentrație de 0,1% în amestecul de fosfat mono și diamoniacal, nu modifică comportamentul la încălzire și stabilitatea termică a amestecului.

D. Obținerea fosfaților de amoniu cu conținut de bor

Fosfatul de amoniu cu conținut de bor, a fost obținut prin neutralizarea cu amoniac soluție a acidului fosforic de extracție și tehnic și adăugarea unei cantități de borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), corespunzător unui conținut de 0,2% B în produsul finit.

pH-ul inițial, înainte de începerea neutralizării, a avut valoarea $\text{pH} = 1,79$ în cazul folosirii acidului fosforic de extracție, respectiv $\text{pH} = 1,44$, în cazul utilizării acidului fosforic tehnic.

Deoarece pH-ul este parametrul de control al procesului, în timpul neutralizării a fost urmărit pH-ul masei de reacție la diferite valori ale raportului $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$, iar produsul final a fost supus analizei complete.

a) pH-ul masei de reacție

Datele experimentale privind dependența pH-ului masei de reacție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ sunt reprezentate în tabelele 19 și 20 și figura 17.

Tabelul 19

Dependența pH-ului masei de reacție în funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ (molar și masic), la neutralizarea acidului fosforic de extracție cu amoniac, în prezența B^{3+} , la temperatura de 25°C

Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$		Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$	
		molar	masic			molar	Masic
1	1,80	0,068	0,0117	13	2,96	0,884	0,152
2	1,74	0,136	0,0234	14	3,25	0,952	0,164
3	1,72	0,204	0,0351	15	3,53	1,020	0,175
4	1,70	0,272	0,0467	16	3,97	1,088	0,187
5	1,66	0,340	0,0545	17	4,76	1,156	0,198
6	1,68	0,408	0,0702	18	5,39	1,224	0,210
7	1,73	0,476	0,0819	19	5,71	1,292	0,222
8	1,84	0,544	0,0935	20	6,01	1,360	0,234
9	2,00	0,612	0,105	21	6,26	1,428	0,245
10	2,21	0,68	0,117	22	6,52	1,496	0,257
11	2,45	0,748	0,128	23	6,70	1,564	0,269
12	2,71	0,816	0,140	24	6,94	1,632	0,281

Tabelul 20

Dependența pH-ului masei de reacție în funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ (molar și masic), la neutralizarea acidului fosforic tehnic cu amoniac, în prezența B^{3+} , la temperatura de 25°C

Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$		Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$	
		molar	masic			molar	Masic
1	1,43	0,071	0,0122	13	2,76	0,923	0,158
2	1,36	0,142	0,0244	14	3,00	0,994	0,171
3	1,44	0,213	0,0366	15	3,20	1,065	0,183
4	1,54	0,284	0,0488	16	3,53	1,136	0,195
5	1,60	0,355	0,061	17	3,80	1,207	0,207
6	1,68	0,426	0,0732	18	4,17	1,278	0,219
7	1,72	0,497	0,0854	19	5,20	1,349	0,232
8	1,84	0,568	0,0976	20	5,72	1,420	0,244
9	1,80	0,639	0,110	21	6,00	1,491	0,256
10	1,91	0,710	0,122	22	6,29	1,562	0,268
11	2,09	0,781	0,134	23	6,54	1,633	0,281
12	2,38	0,852	0,146	24	6,68	1,704	0,293

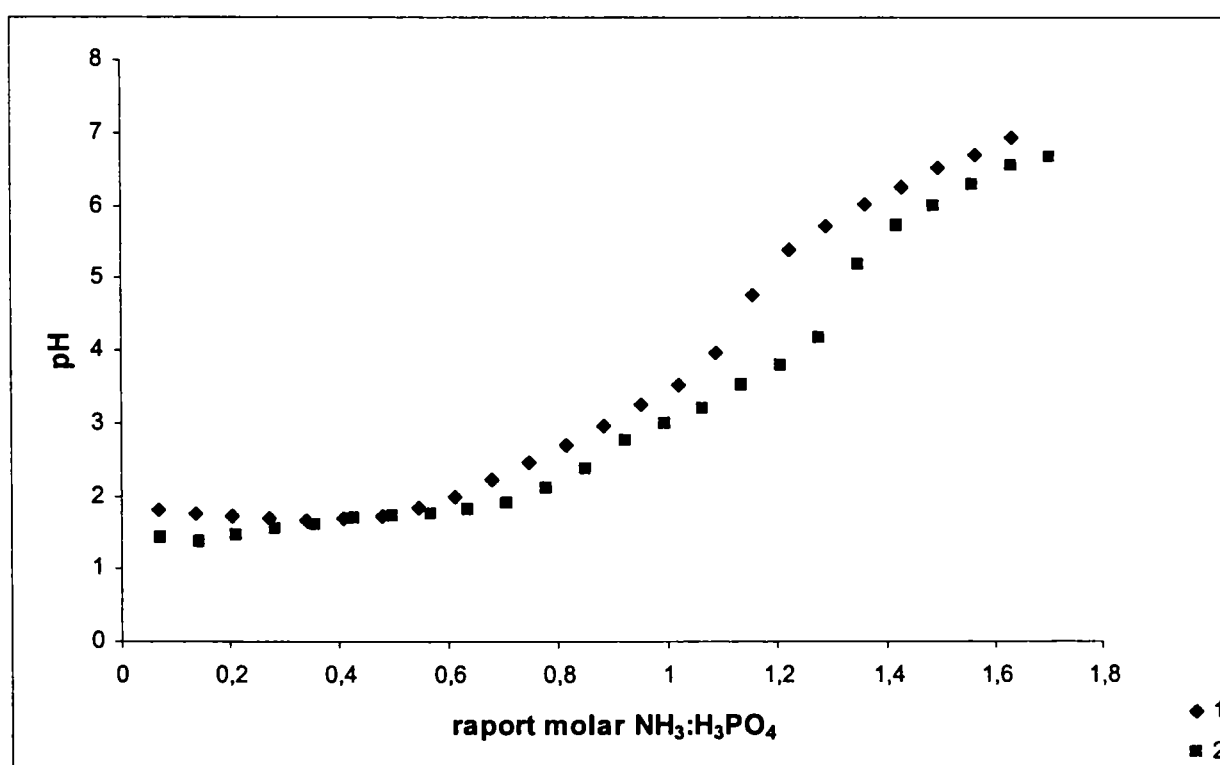


Figura 17. Dependența pH-ului masei de reacție, în funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$, la neutralizarea cu amoniac a acidului fosforic: 1 - de extracție; 2 - tehnic, în prezența B^{3+}

La neutralizarea acidului fosforic de extracție, variația pH-ului masei de reacție cu raportul molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$, prezintă primul palier în domeniul de $\text{pH} = 1,80-2,45$, iar cel de-al doilea palier în intervalul $\text{pH} = 6,01-6,94$. Aceste paliere sunt caracterizate de creșteri lente ale pH-ului, comparativ cu creșterea raportului molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$. În domeniul de variație relativ scăzut al raportului molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ de $0,816-1,360$, pH-ul înregistrează o creștere, de la valoarea $2,71$, la valoarea $6,01$. În cazul utilizării acidului fosforic tehnic, primul palier se prezintă în domeniul de pH cuprins între $1,43$ și $2,38$, iar cel de-al doilea palier, în domeniul de pH cuprins între valorile $6,29-$

6,68. În domeniul de variație relativ scăzut al raportului molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,923-1,491$, pH-ul variază cu 3,24 unități, de la valoarea 2,76, la valoarea 6,00.

Curbele de răspuns ale variației pH-ului masei de reacție în funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ și de tipul acidului utilizat, sunt redată de expresiile matematice de mai jos:

$$y_1 = 2,7073 x^2 - 0,7951x + 1,6763 \quad r = 0,989$$

$$y_2 = 2,5525 x^2 - 1,0166x + 1,5050 \quad r = 0,993$$

b) Analiza chimică a produsului obținut

Rezultatele obținute în urma analizei chimice efectuate în laborator, a produsului, sunt prezentate în tabelul 21:

Tabelul 21

Analiza chimică a produsului obținut

Raport masic N:P ₂ O ₅	pH	N _{total} (%)	P ₂ O _{5 total} (%)	B (%)
Neutralizarea H ₃ PO ₄ de extracție				
1:2,9	6,94	16,10	47,31	0,19
Neutralizarea H ₃ PO ₄ tehnic				
1:2,8	6,68	16,34	47,18	0,18

c) Analiza termogravimetrică a produsului obținut

Derivatograma produsului obținut în urma neutralizării cu amoniac a acidului fosforic cu adaos de B³⁺, este redată în figura 18.

Analizând derivatograma produsului obținut în urma neutralizării cu amoniac a acidului fosforic cu adaos de B³⁺, se constată următoarele:

- produsul obținut este stabil până la temperatura de 170°C;
- prima pierdere de masă de 13,91% are loc în intervalul 170 - 325°C, cu viteză maximă la o temperatură de 233°C. Acesată transformare este însoțită de un fenomen endoterm puternic, figurat pe curba DTA printr-un pic cu maximul la 208°C;
- în intervalul de temperatură 325 - 625°C, are loc a doua etapă de pierdere de masă, ce decurge cu viteză maximă la temperatura de 550°C. Tot la această temperatură, se observă pe curba DTA și un fenomen endoterm. Pierdere de masă înregistrată este de 23,47%;
- a treia etapă de pierdere de masă de 59,13%, are loc în intervalul 625 - 975°C, la o temperatură de 775°C înregistrându-se atât un fenomen endoterm, cât și viteza maximă a proceselor de edscumpunere. Reziduul la 975°C este negliabil.

Comparând datele prezentate mai sus cu cele din bibliografie [144, 147], referitoare la comportamentul termic al fosfaților de amoniu, se constată că prezența B³⁺ în concentrație de 0,2% în amestecul de fosfat mono și diamoniacal, nu modifică comportamentul la încălzire și stabilitatea termică a fosfaților de amoniu.

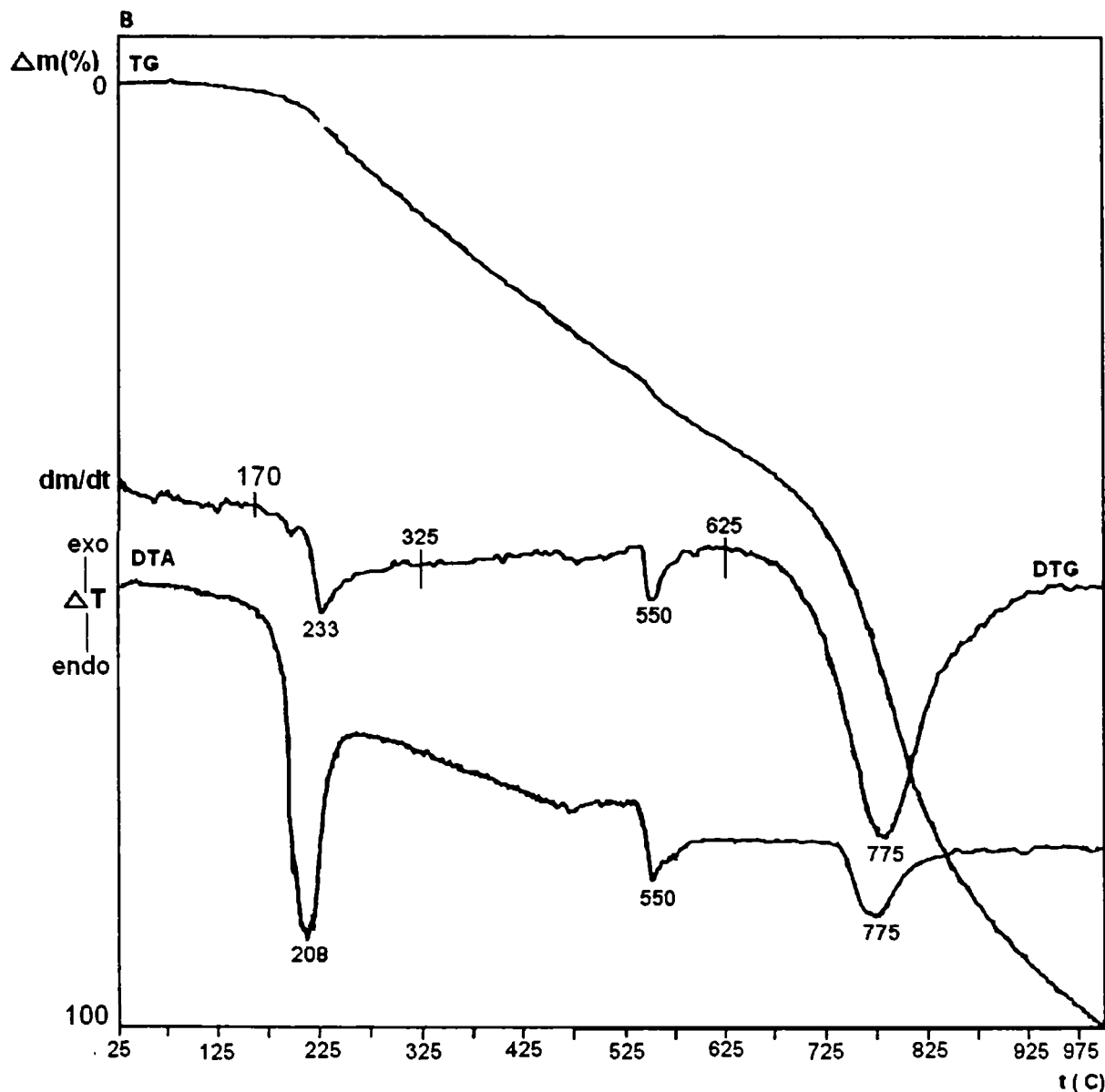


Figura 18. Derivatograma produsului obținut în urma neutralizării cu amoniac a acidului fosforic cu adaos de B^{3+}

E. Obținerea fosfaților de amoniu cu conținut de zinc

Fosfatul de amoniu cu conținut de zinc, a fost obținut prin neutralizarea cu amoniac soluție a acidului fosforic de extracție și tehnic și adăugarea unui volum de soluție de clorură de zinc ($ZnCl_2$), de concentrație 600 g/l, corespunzător unui conținut de 0,5% Zn în produsul finit.

pH-ul inițial, înainte de începerea neutralizării, a avut valoarea $pH = 1,24$ în cazul folosirii acidului fosforic de extracție, respectiv $pH = 1,48$, în cazul utilizării acidului fosforic tehnic.

În timpul neutralizării a fost urmărit pH-ul masei de reacție la diferite valori ale raportului $NH_3:H_3PO_4$, iar produsul final a fost supus analizei complete.

a) pH-ul masei de reacție

Datele experimentale privind dependența pH-ului masei de reacție de raportul $NH_3:H_3PO_4$ sunt reprezentate în tabelele 22 și 23 și figura 19.

Tabelul 22

Dependența pH-ului masei de reacție în funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ (molar și masic), la neutralizarea acidului fosforic de extracție cu amoniac, în prezența Zn^{2+} , la temperatura de 25°C

Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$		Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$	
		molar	masic			molar	Masic
1	1,39	0,068	0,0117	13	2,54	0,884	0,152
2	1,42	0,136	0,0234	14	2,78	0,952	0,164
3	1,45	0,204	0,0351	15	3,12	1,020	0,175
4	1,46	0,272	0,0467	16	3,58	1,088	0,187
5	1,46	0,340	0,0545	17	4,27	1,156	0,198
6	1,41	0,408	0,0702	18	4,97	1,224	0,210
7	1,38	0,476	0,0819	19	5,38	1,292	0,222
8	1,48	0,544	0,0935	20	5,73	1,360	0,234
9	1,63	0,612	0,105	21	5,99	1,428	0,245
10	1,83	0,68	0,117	22	6,16	1,496	0,257
11	2,10	0,748	0,128	23	6,41	1,564	0,269
12	2,37	0,816	0,140	24	6,68	1,632	0,281
				25	6,91	1,70	0,2924

Tabelul 23

Dependența pH-ului masei de reacție în funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ (molar și masic), la neutralizarea acidului fosforic tehnic cu amoniac, în prezența Zn^{2+} , la temperatura de 25°C

Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$		Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$	
		molar	masic			molar	Masic
1	1,41	0,071	0,0122	13	2,66	0,923	0,158
2	1,54	0,142	0,0244	14	2,97	0,994	0,171
3	1,53	0,213	0,0366	15	3,43	1,065	0,183
4	1,54	0,284	0,0488	16	3,67	1,136	0,195
5	1,55	0,355	0,061	17	4,02	1,207	0,207
6	1,59	0,426	0,0732	18	4,50	1,278	0,219
7	1,65	0,497	0,0854	19	5,37	1,349	0,232
8	1,74	0,568	0,0976	20	5,74	1,420	0,244
9	1,86	0,639	0,110	21	5,93	1,491	0,256
10	2,05	0,710	0,122	22	6,13	1,562	0,268
11	2,28	0,781	0,134	23	6,38	1,633	0,281
12	2,47	0,852	0,146	24	6,57	1,704	0,293
				25	6,78	1,775	0,3053

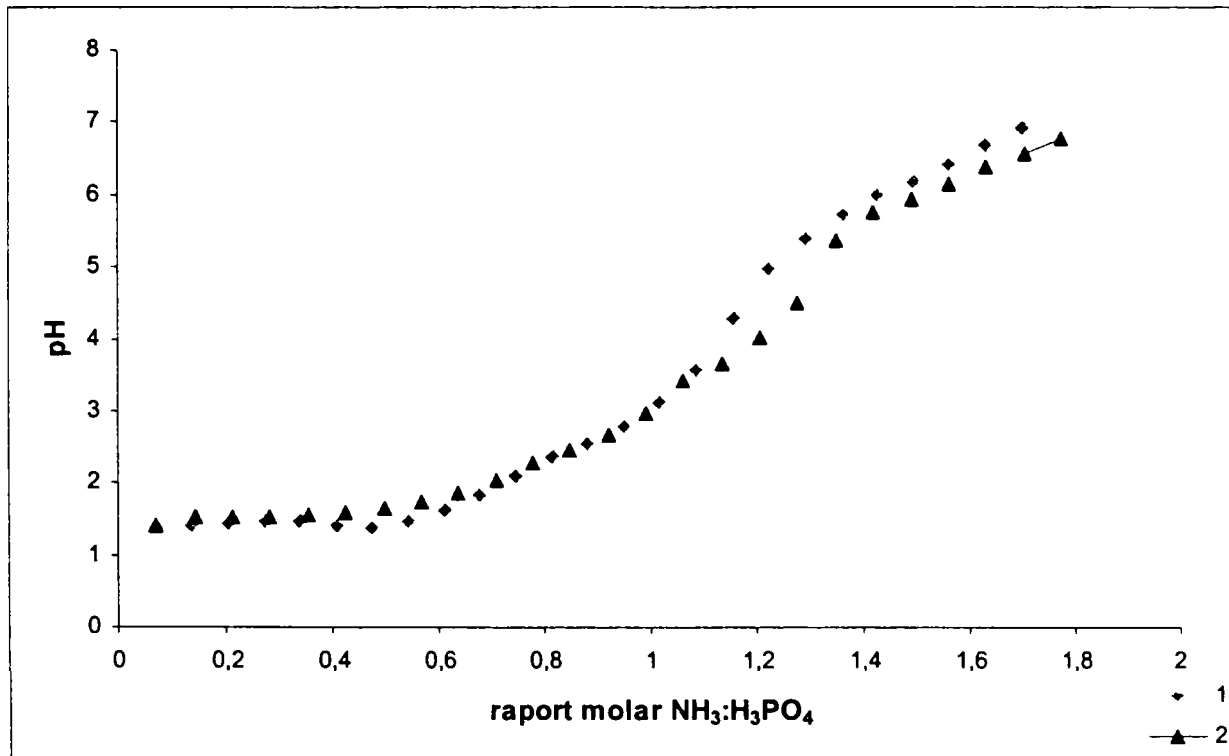


Figura 19. Dependența pH-ului masei de reacție, în funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$, la neutralizarea cu amoniac a acidului fosforic: 1 - de extracție; 2 - tehnic, în prezența Zn^{2+}

Analizând graficul prezentat în figura 19, se observă că reprezentarea grafică a dependenței pH-ului masei de reacție de raportul molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ prezintă aceleași caracteristici și anume: 2 paliere și un domeniu de creștere accentuată a pH-ului, corespunzător formării fosfaților de amoniu.

În cazul folosirii acidului fosforic de extracție, pH-ul crește cu 2,61 unități, de la valoarea de 3,12 (corespunzătoare unui raport molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 1,020$), la $\text{pH} = 5,99$, corespunzător unei valori a raportului molar de 1,428. În acest caz, raportul molar crește cu 0,408 unități. În primul palier, pH-ul crește de la valoarea 1,39, corespunzătoare unui raport molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,068$, la $\text{pH} = 2,78$, corespunzător unui raport molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,952$. În cel de-al doilea palier, pH-ul crește de la valoarea de 6,16, corespunzătoare raportului molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 1,496$, la valoarea 6,91, corespunzătoare unui raport molar de 1,70.

În cazul neutralizării acidului fosforic tehnic, saltul de pH se înregistrează în domeniul valorilor raportului $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ cuprins între 0,923, ($\text{pH} = 2,66$), și 1,491, ($\text{pH} = 5,93$).

Curbele de răspuns ale variației pH-ului masei de reacție în funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ și de tipul acidului utilizat, sunt redată de expresiile matematice de mai jos:

$$y_1 = 2,7726 x^2 - 0,8894x + 1,3421 \quad r = 0,989$$

$$y_2 = 2,3409 x^2 - 0,6785x + 1,4676 \quad r = 0,993$$

b) Analiza chimică a produsului obținut

Rezultatele obținute în urma analizei chimice efectuate în laborator, a produsului, sunt prezentate în tabelul 24:

Tabelul 24

Analiza chimică a produsului obținut

Raport masic N:P ₂ O ₅	pH	N _{total} (%)	P ₂ O _{5 total} (%)	Zn (%)
Neutralizarea H ₃ PO ₄ de extracție				
1:2,3	6,91	15,86	48,93	0,45
Neutralizarea H ₃ PO ₄ tehnic				
1:2,3	6,78	16,10	49,19	0,45

c) Analiza termogravimetrică a produsului obținut

Derivatograma produsului obținut în urma neutralizării cu amoniac a acidului fosforic cu adaos de Zn²⁺, este redată în figura 20:

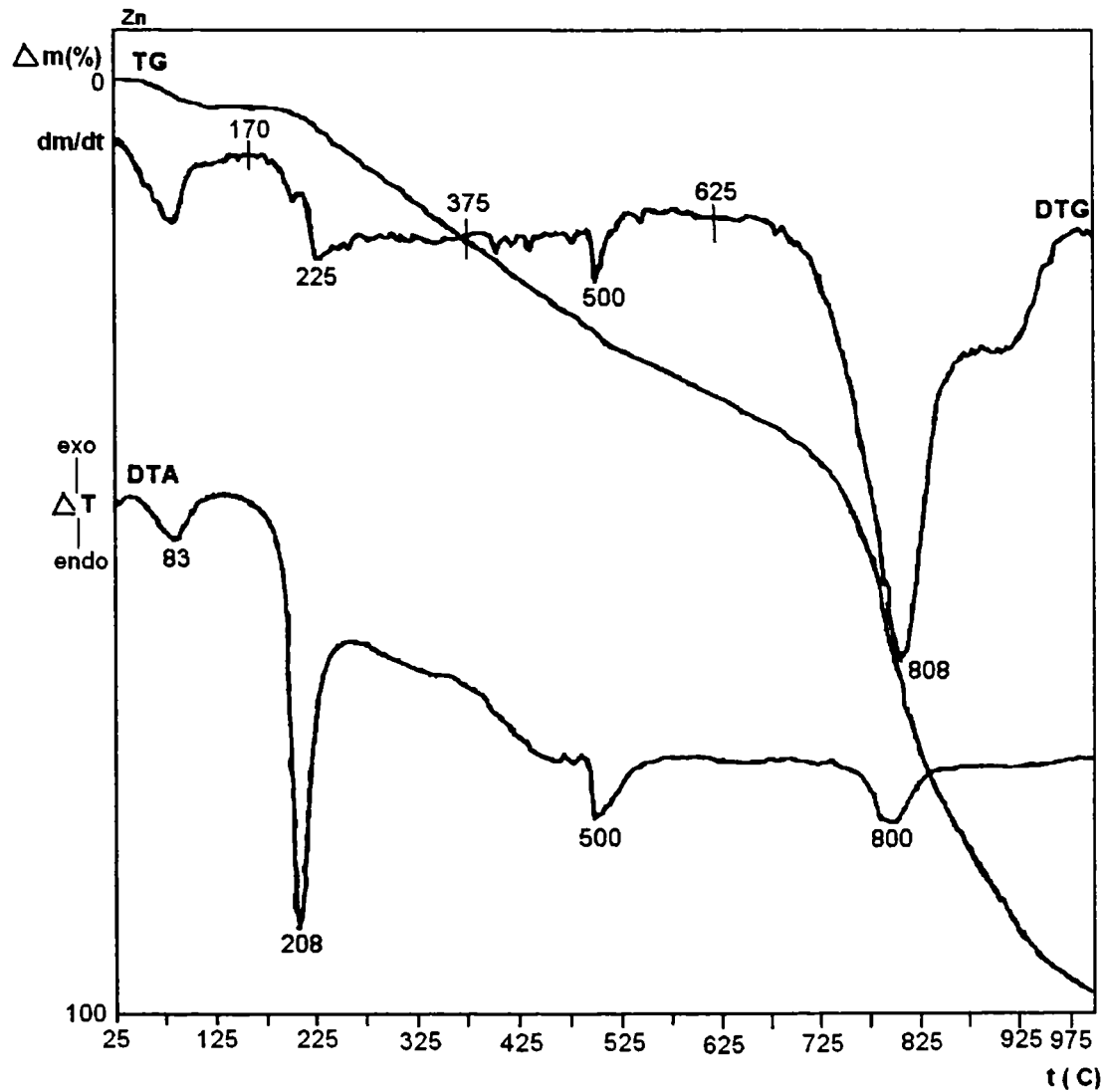


Figura 20. Derivatograma produsului obținut în urma neutralizării cu amoniac a acidului fosforic cu adaos de Zn²⁺

Analizând derivatograma produsului obținut în urma neutralizării cu amoniac a acidului fosforic cu adaos de Zn²⁺, se constată următoarele:

- prima pierdere de masă, de 1,73%, se încheie la 170°C, este însoțită de un efect endoterm și se desfășoară cu viteză maximă la temperatura de 83°C;
- în intervalul de temperatură 170 - 375°C, are loc o pierdere de masă de 12,17%, ce se desfășoară cu viteză maximă la temperatura de 225°C. Această transformare este însoțită de un fenomen puternic endoterm, ce înregistrează un maxim la 208°C (evidențiat pe curba DTA sub forma unui pic);
- în intervalul 375 - 625°C au loc diverse transformări, dintre care cea mai însemnată este cea înregistrată la 500°C. Pierderea de masă în acest interval este de 16,52%;
- ultima pierdere de masă de 61,74% are loc în intervalul de 625 - 975°C, și se desfășoară cu viteză maximă la o temperatură de 808°C. Această transformare este însoțită de un fenomen endoterm, ce atinge maximumul la 800°C. Reziduul la 975°C este de 2,60%.

Comparând observațiile de mai sus cu datele din literatură referitoare la comportarea la încălzire a fosfatului mono și diamoniacal [56, 57, 62-64], se constată că, în prezența Zn^{2+} în concentrație 0,5% în produsul finit, la încălzire, au loc în principiu aceleași transformări, dar unele dintre acestea se desfășoară în alte intervale de temperatură. Produsul obținut reprezintă un amestec de fosfat mono și diamoniacal, cu conținut de Zn^{2+} .

F. Obținerea fosfaților de amoniu cu conținut de molibden

Fosfatul de amoniu cu conținut de molibden, a fost obținut prin neutralizarea cu NH_3 soluție a H_3PO_4 de extracție și tehnic și adăugarea unei cantități de molibdat de amoniu $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, corespunzătoare unui conținut de $10^{-4}\%$ Mo, în produsul finit.

pH-ul inițial, înainte de începerea neutralizării, a avut valoarea pH = 1,86 în cazul folosirii acidului fosforic de extracție, respectiv pH = 1,83, în cazul utilizării acidului fosforic tehnic.

În timpul neutralizării a fost urmărit pH-ul masei de reacție la diferite valori ale raportului $NH_3:H_3PO_4$, iar produsul final a fost supus analizei complete.

a) pH-ul masei de reacție

Datele experimentale privind dependența pH-ului masei de reacție de raportul $NH_3:H_3PO_4$ sunt reprezentate în tabelele 25 și 26 și figura 21.

Tabelul 25

Dependența pH-ului masei de reacție în funcție de raportul $NH_3:H_3PO_4$ (molar și masic), la neutralizarea acidului fosforic de extracție cu amoniac, în prezența Mo^{6+} , la temperatura de 25°C

Nr.crt.	pH	$NH_3:H_3PO_4$		Nr.crt.	pH	$NH_3:H_3PO_4$	
		molar	masic			molar	Masic
1	1,88	0,068	0,0117	13	2,84	0,884	0,152
2	1,81	0,136	0,0234	14	3,15	0,952	0,164
3	1,75	0,204	0,0351	15	3,32	1,020	0,175
4	1,72	0,272	0,0467	16	3,81	1,088	0,187
5	1,65	0,340	0,0545	17	4,60	1,156	0,198
6	1,64	0,408	0,0702	18	5,18	1,224	0,210
7	1,70	0,476	0,0819	19	5,55	1,292	0,222
8	1,76	0,544	0,0935	20	5,84	1,360	0,234
9	1,93	0,612	0,105	21	6,09	1,428	0,245
10	2,15	0,68	0,117	22	6,31	1,496	0,257
11	2,38	0,748	0,128	23	6,61	1,564	0,269
12	2,60	0,816	0,140	24	6,82	1,632	0,281
				25	7,09	1,70	0,2924

Tabelul 26

Dependența pH-ului masei de reacție în funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ (molar și masic), la neutralizarea acidului fosforic tehnic cu amoniac, în prezența Mo^{6+} , la temperatura de 25°C

Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$		Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$	
		molar	masic			molar	Masic
1	1,86	0,071	0,0122	13	2,67	0,923	0,158
2	1,84	0,142	0,0244	14	2,86	0,994	0,171
3	1,80	0,213	0,0366	15	3,11	1,065	0,183
4	1,73	0,284	0,0488	16	3,76	1,136	0,195
5	1,72	0,355	0,061	17	4,22	1,207	0,207
6	1,75	0,426	0,0732	18	4,84	1,278	0,219
7	1,83	0,497	0,0854	19	5,51	1,349	0,232
8	1,94	0,568	0,0976	20	5,80	1,420	0,244
9	2,08	0,639	0,110	21	6,08	1,491	0,256
10	2,15	0,710	0,122	22	6,29	1,562	0,268
11	2,28	0,781	0,134	23	6,52	1,633	0,281
12	2,49	0,852	0,146	24	6,81	1,704	0,293
				25	6,88	1,775	0,3053

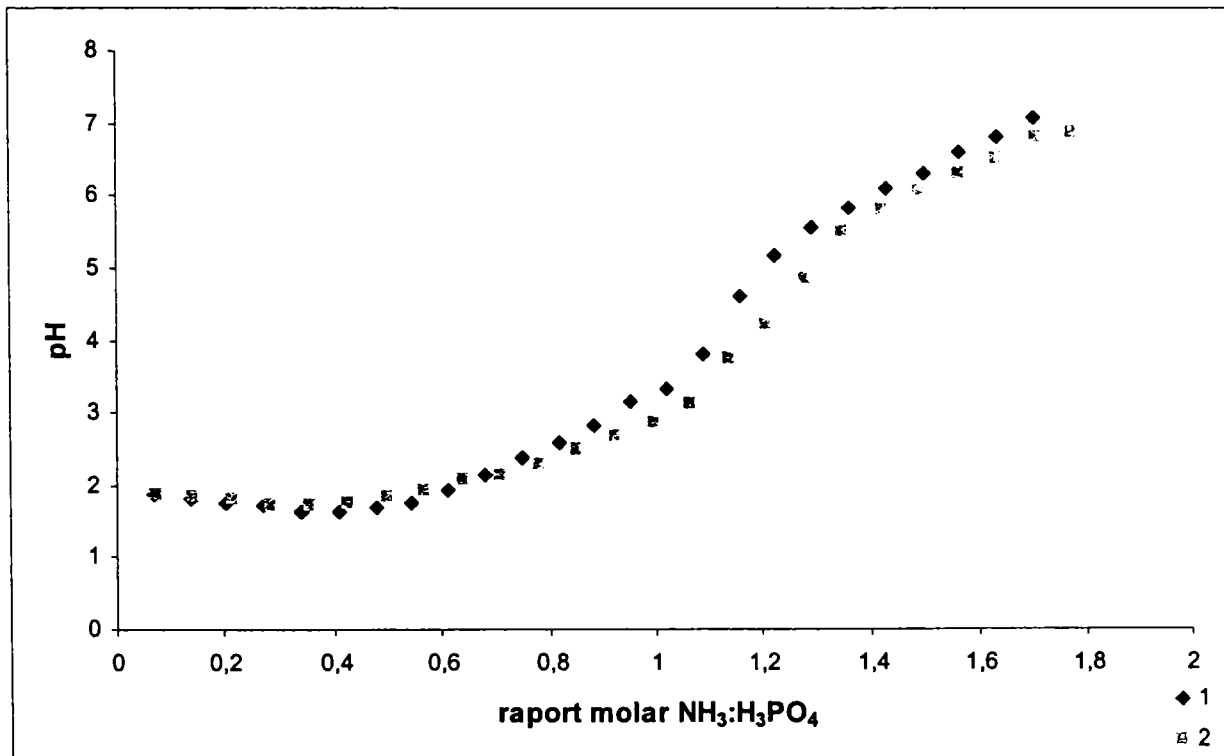


Figura 21. Dependența pH-ului masei de reacție, în funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$, la neutralizarea cu amoniac a acidului fosforic: 1 - de extracție; 2 - tehnic, în prezența Mo^{6+}

La neutralizarea acidului fosforic de extracție, variația pH-ului masei de reacție cu raportul molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$, prezintă primul palier în domeniul de $\text{pH} = 1,88-2,15$, iar cel de-al doilea palier în intervalul $\text{pH} = 6,09-7,09$. Aceste paliere sunt caracterizate de creșteri scăzute ale pH-ului, comparativ cu creșterea raportului molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$. În domeniul de variație relativ scăzut al

raportului molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ de 0,748-1,360, pH-ul înregistrează o creștere, de la valoarea $\text{pH} = 2,38$, la valoarea $\text{pH} = 5,84$. În cazul utilizării acidului fosforic tehnic, primul palier se prezintă în domeniul de pH cuprins între 1,86 și 3,11, iar cel de-al doilea palier, în domeniul de pH cuprins între valorile 5,80-6,88. În domeniul de variație relativ scăzut al raportului molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 1,136$ -1,420, pH -ul variază cu 3,04 unități, de la valoarea 3,76, la valoarea 5,80.

Curbele de răspuns ale variației pH -ului masei de reacție în funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ și de tipul acidului utilizat, sunt redată de expresiile matematice de mai jos:

$$y_1 = 2,5484 x^2 - 0,7868x + 1,7048 \quad r = 0,987$$

$$y_2 = 2,7311 x^2 - 1,4490x + 1,8869 \quad r = 0,990$$

b) Analiza chimică a produsului obținut

Rezultatele efectuate în urma analizei chimice efectuate în laborator, a produsului obținut, sunt prezentate în tabelul 27:

Tabelul 27

Analiza chimică a produsului obținut

Raport masic $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5$	pH	N_{total} (%)	$\text{P}_2\text{O}_5_{\text{total}}$ (%)	Mo (%)
Neutralizarea H_3PO_4 de extracție				
1:2,9	7,09	16,29	47,31	$0,89 \cdot 10^{-4}$
Neutralizarea H_3PO_4 tehnic				
1:2,9	6,88	16,46	48,19	$0,93 \cdot 10^{-4}$

c) Analiza termogravimetrică a produsului obținut

Derivatograma produsului obținut în urma neutralizării cu amoniac a acidului fosforic cu adaos de Mo^{6+} , este redată în figura 22.

Analizând derivatograma produsului obținut în urma neutralizării cu NH_3 a H_3PO_4 cu adaos de Mo^{6+} , se constată următoarele:

- produsul este stabil până la temperatura de 170°C ;
- în intervalul de temperatură $170 - 325^\circ\text{C}$, începe descompunerea produsului cu o pierdere de masă de 12,17%, ce are loc în două etape: prima etapă se desfășoară cu viteză maximă la 200°C , iar cea de-a doua, la 225°C . În acest interval, se realizează și topirea produsului, fenomen figurat pe curba DTA printr-un pic cu maximum la temperatura de 208°C ;
- în intervalul $325 - 625^\circ\text{C}$, au loc diverse transformări. Pierderea de masă înregistrată în acest interval este de 21,74%;
- ultima pierdere de masă de 64,34%, s-a înregistrat în intervalul de temperatură $625 - 975^\circ\text{C}$. Acest proces se desfășoară cu viteză maximă la 783°C iar pe curba DTA este însoțit de un fenomen endoterm, reprezentat printr-un pic cu maximum la 775°C . Reziduul la 975°C este de 2,60%.

Presupunând că produsul obținut este un amestec de fosfat mono și diamoniacal cu conținut de Mo^{6+} ($10^{-4}\%$), în urma comparării observațiilor de mai sus cu datele din literatură referitoare la

comportamentul la încălzire a fosfaților de amoniu [148], se constată că prezența molibdenului nu modifică comportamentul la încălzire și stabilitatea termică a fosfatului mono și diamoniacal.

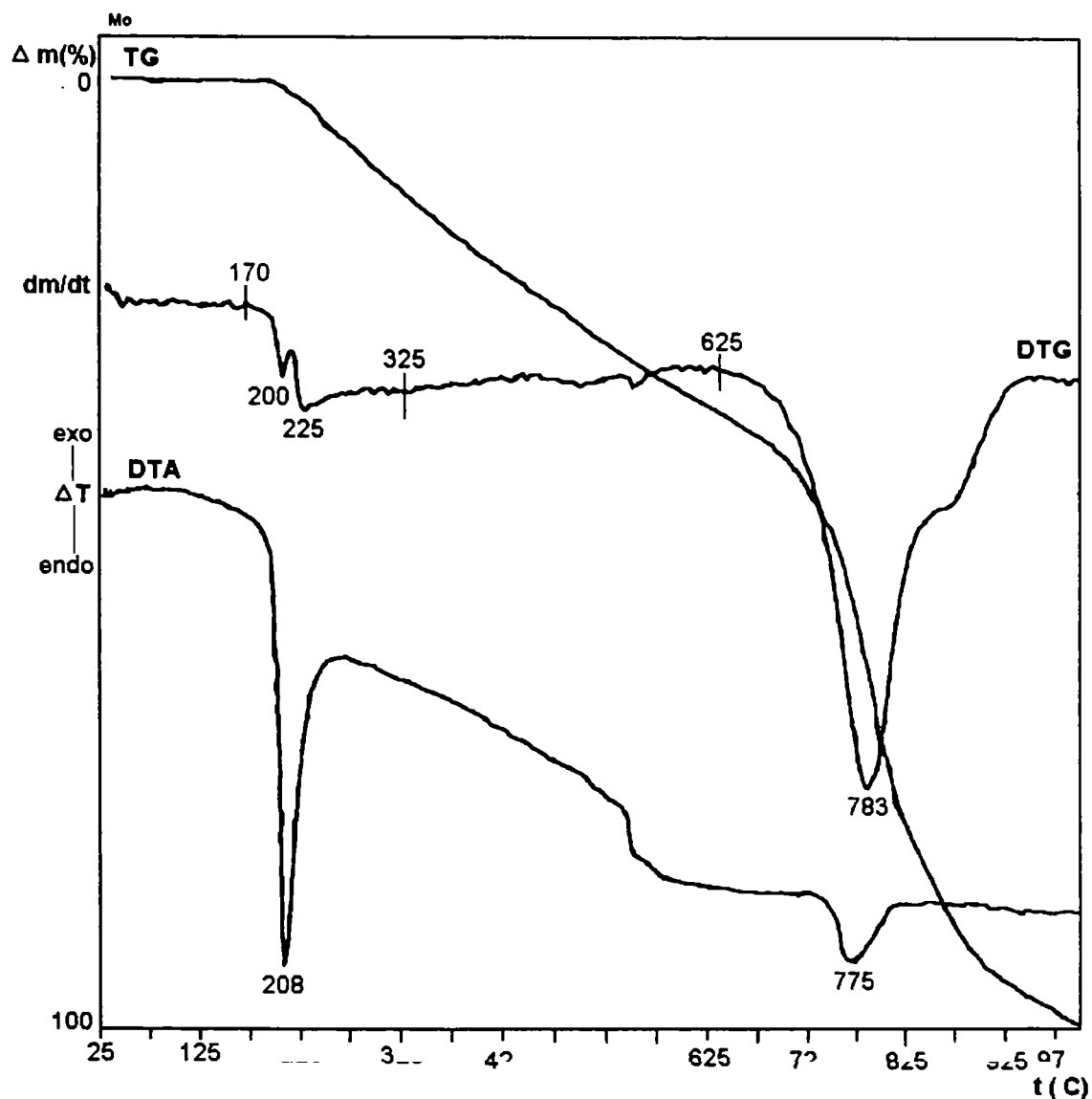


Figura 22. Derivatograma produsului obținut în urma neutralizării cu amoniac a acidului fosforic cu adaos de Mo^{6+}

G. Obținerea fosfaților de amoniu cu conținut de zinc și cupru

Fosfatul de amoniu cu conținut de zinc și cupru, a fost obținut prin neutralizarea cu amoniac soluție a acidului fosforic de extracție și tehnic și adăugarea unor volume de soluții de clorură de zinc ZnCl_2 (de concentrație 600 g/l) și sulfat de cupru CuSO_4 1M, corespunzătoare unui conținut de 0,5% Zn și 0,2% Cu, în produsul finit.

pH-ul inițial, înainte de începerea neutralizării, a avut valoarea $\text{pH} = 1,36$ în cazul folosirii acidului fosforic de extracție, respectiv $\text{pH} = 1,02$, în cazul utilizării acidului fosforic tehnic.

În timpul neutralizării a fost urmărit pH-ul masei de reacție la diferite valori ale raportului $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$, iar produsul final a fost supus analizei complete.

a) pH-ul masei de reacție

Datele experimentale privind dependența pH-ului masei de reacție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ sunt reprezentate în tabelele 28 și 29 și figura 23.

Tabelul 28

Dependența pH-ului masei de reacție în funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ (molar și masic), la neutralizarea acidului fosforic de extracție cu amoniac, în prezența Zn^{2+} și Cu^{2+} , la temperatura de 25°C

Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$		Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$	
		molar	masic			molar	Masic
1	1,55	0,068	0,0117	13	2,42	0,884	0,152
2	1,59	0,136	0,0234	14	2,76	0,952	0,164
3	1,58	0,204	0,0351	15	3,05	1,020	0,175
4	1,57	0,272	0,0467	16	3,41	1,088	0,187
5	1,56	0,340	0,0545	17	4,02	1,156	0,198
6	1,57	0,408	0,0702	18	4,71	1,224	0,210
7	1,62	0,476	0,0819	19	5,15	1,292	0,222
8	1,72	0,544	0,0935	20	5,52	1,360	0,234
9	1,75	0,612	0,105	21	5,78	1,428	0,245
10	1,85	0,68	0,117	22	6,00	1,496	0,257
11	2,04	0,748	0,128	23	6,12	1,564	0,269
12	2,20	0,816	0,140	24	6,36	1,632	0,281
				25	6,67	1,70	0,2924

Tabelul 29

Dependența pH-ului masei de reacție în funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ (molar și masic), la neutralizarea acidului fosforic tehnic cu amoniac, în prezența Zn^{2+} și Cu^{2+} , la temperatura de 25°C

Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$		Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$	
		molar	masic			molar	Masic
1	1,38	0,071	0,0122	13	2,67	0,923	0,158
2	1,45	0,142	0,0244	14	2,98	0,994	0,171
3	1,48	0,213	0,0366	15	3,61	1,065	0,183
4	1,50	0,284	0,0488	16	4,05	1,136	0,195
5	1,51	0,355	0,061	17	4,65	1,207	0,207
6	1,50	0,426	0,0732	18	5,10	1,278	0,219
7	1,61	0,497	0,0854	19	5,16	1,349	0,232
8	1,71	0,568	0,0976	20	5,44	1,420	0,244
9	1,79	0,639	0,110	21	5,73	1,491	0,256
10	1,97	0,710	0,122	22	5,93	1,562	0,268
11	2,17	0,781	0,134	23	6,17	1,633	0,281
12	2,46	0,852	0,146	24	6,32	1,704	0,293
				25	6,70	1,775	0,3053

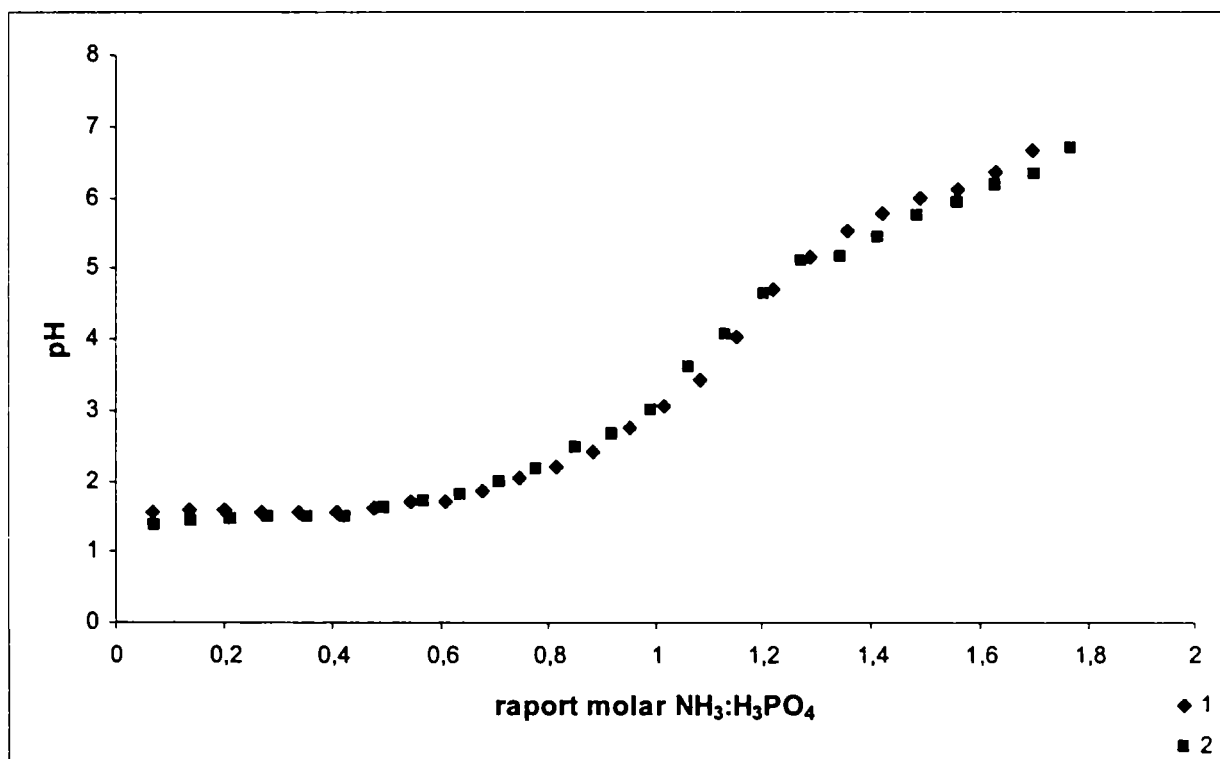


Figura 23. Dependența pH-ului masei de reacție, în funcție de raportul NH₃:H₃PO₄, la neutralizarea cu amoniac a acidului fosforic: 1 - de extracție; 2 - tehnic, în prezența Cu²⁺ + Zn²⁺

Analizând graficul prezentat în figura 23, se observă că reprezentarea grafică a dependenței pH-ului masei de reacție de raportul molar NH₃:H₃PO₄ prezintă aceleași caracteristici cu 2 paliere și un domeniu de creștere accentuată a pH-ului, corespunzător formării fosfaților de amoniu cu conținut de zinc și cupru.

În cazul folosirii acidului fosforic de extracție, saltul de pH se înregistrează între valorile pH = 3,05, corespunzător unui raport molar NH₃:H₃PO₄ = 1,020, și pH = 6,00, corespunzător unui raport molar NH₃:H₃PO₄ = 1,496.

În cazul neutralizării acidului fosforic tehnic, saltul de pH se înregistrează în domeniul valorilor raportului NH₃:H₃PO₄ cuprins între 0,852 căruia îi corespunde pH = 2,46, și 1,562, căruia îi corespunde pH = 5,93.

Curbele de răspuns ale variației pH-ului masei de reacție în funcție de raportul NH₃:H₃PO₄ și de tipul acidului utilizat, sunt redată de expresiile matematice de mai jos:

$$y_1 = 2,4444 x^2 - 0,7633x + 1,4751 \quad r = 0,987$$

$$y_2 = 1,8293 x^2 + 0,2475x + 1,1561 \quad r = 0,987$$

b) Analiza chimică a produsului obținut

Rezultatele obținute în urma analizei chimice efectuate în laborator a produsului, sunt prezentate în tabelul 30:

Tabelul 30

Analiza chimică a produsului obținut

Rap.masic N:P ₂ O ₅	pH	N total (%)	P ₂ O ₅ total (%)	Conținut microelem. (%)	
				Zn	Cu
Neutralizarea H ₃ PO ₄ de extracție					
1:2,7	6,67	15,76	43,58	0,48	0,2
Neutralizarea H ₃ PO ₄ tehnic					
1:2,7	6,70	16,21	45,16	0,5	0,18

c) Analiza termogravimetrică a produsului obținut

Derivatograma produsului obținut în urma neutralizării cu amoniac a acidului fosforic cu adaos de Zn²⁺ și Cu²⁺, este redată în figura 24.

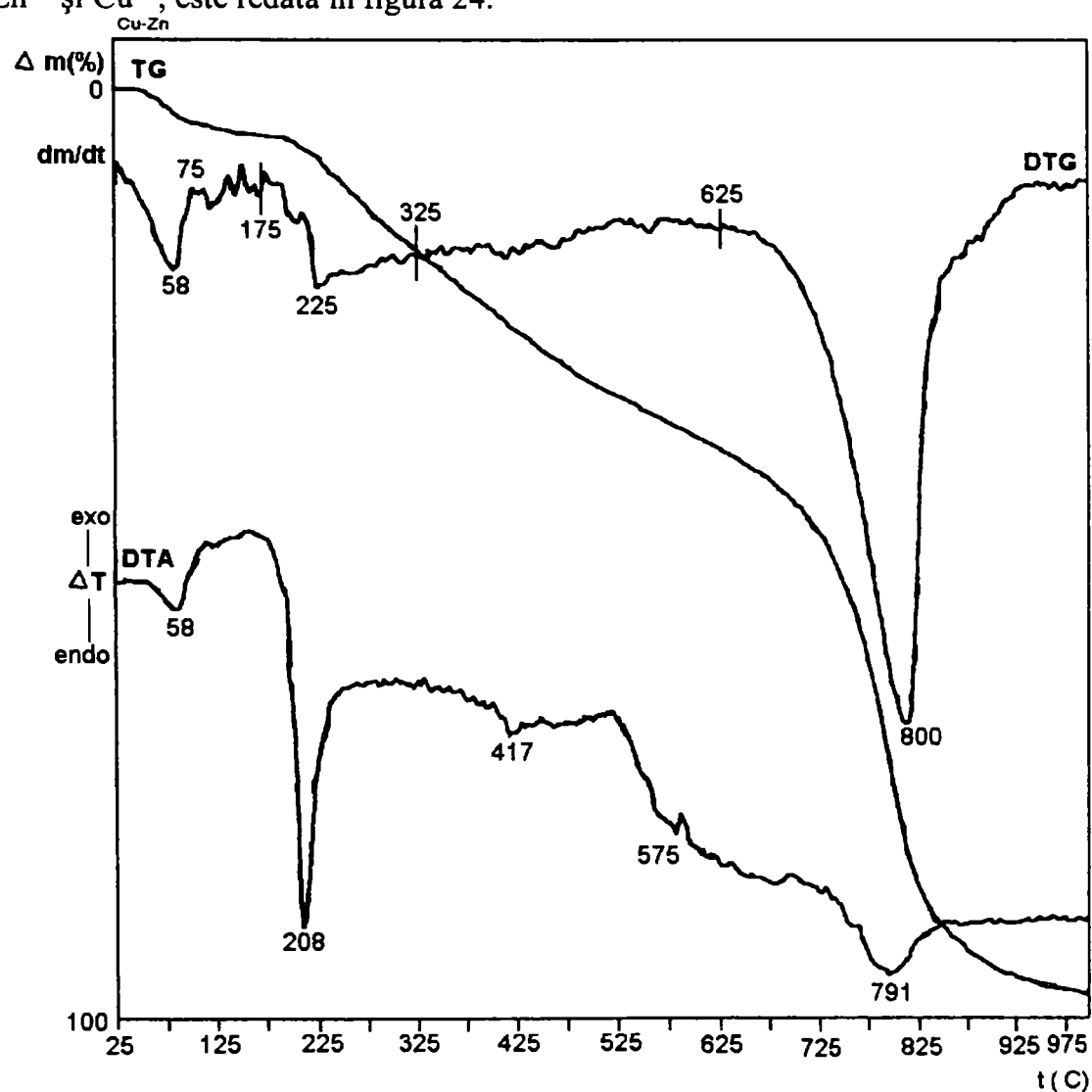


Figura 24. Derivatograma produsului obținut în urma neutralizării cu amoniac a acidului fosforic cu adaos de Zn²⁺ și Cu²⁺

Analizând derivatograma produsului obținut în urma neutralizării cu amoniac a acidului fosforic cu adaos de Cu^{2+} și Zn^{2+} , se constată următoarele:

- prima pierdere de masă se observă în intervalul 25 - 75°C, și se desfășoară cu viteză maximă la o temperatură de 58°C. Această pierdere de masă de 3,47% datorată evaporării apei de cristalizare este însoțită de un fenomen endoterm, ce prezintă un maxim tot la 58°C;
- în intervalul 75 - 325°C au loc o serie de procese de descompunere, ce sunt însoțite de un fenomen puternic endoterm, reprezentat pe curba DTA printr-un pic cu maximum la 208°C. Pierderea de masă realizată în acest interval de temperatură este de 9,56%;
- în intervalul 325 - 625°C, au loc diverse transformări însoțite de o pierdere de masă de 20,87%;
- la încălzire peste 625°C are loc un proces de pierdere de masă de 58,26% ce se desfășoară cu viteză maximă la o temperatură de 800°C și este însoțit de un fenomen endoterm figurat pe curba DTA printr-un pic cu maximum la 791°C. Reziduul la 975°C este neglijabil.

Presupunând că produsul obținut este un amestec de fosfat mono și diamoniacal cu conținut de Cu^{2+} și Zn^{2+} și comparând observațiile de mai sus cu datele din literatură referitoare la comportamentul la încălzire al fosfatului mono și diamoniacal [144, 147], se constată că, în prezența zincului (0,5%) și a cuprului (0,2%), au loc aceleași transformări la încălzire, dar unele dintre ele se desfășoară în alte intervale de temperatură.

H. Obținerea fosfaților de amoniu cu conținut de mangan și bor

Fosfatul de amoniu cu conținut de mangan și bor, a fost obținut prin neutralizarea cu amoniac soluție a acidului fosforic de extracție și tehnic și adăugarea unei cantități de borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, corespunzătoare unui conținut de 0,2% B în produsul finit, respectiv al unui volum de soluție sulfat de mangan MnSO_4 1M, corespunzător unui conținut de 0,2% Mn, în produsul finit.

pH-ul inițial, înainte de începerea neutralizării, a avut valoarea $\text{pH} = 1,7$ în cazul folosirii acidului fosforic de extracție, respectiv $\text{pH} = 1,05$, în cazul utilizării acidului fosforic tehnic.

În timpul neutralizării a fost urmărit pH-ul masei de reacție la diferite valori ale raportului $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$, iar produsul final a fost supus analizei complete.

a) pH-ul masei de reacție

Datele experimentale privind dependența pH-ului masei de reacție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ sunt reprezentate în tabelele 31 și 32 și figura 25.

La neutralizarea H_3PO_4 de extracție, variația pH-ului masei de reacție cu raportul molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$, prezintă primul palier în domeniul de $\text{pH} = 1,60-2,64$, iar cel de-al doilea palier în intervalul $\text{pH} = 6,26-6,98$. Aceste paliere sunt relativ scurte, iar domeniul de salt al pH-ului (de la valoarea $\text{pH} = 3$, corespunzătoare raportului molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,884$, la valoarea $\text{pH} = 6,05$, corespunzătoare raportului molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 1,496$), este prelungit. În cazul utilizării H_3PO_4 tehnic, primul palier se prezintă în domeniul de pH cuprins între 1,26 și 1,58, iar cel de-al doilea palier, a fost nedectectabil până la raportul molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 1,775$, considerat a fi raportul optim de neutralizare,. Saltul de pH, corespunzător formării fosfaților de amoniu cu conținut de bor și mangan, începe de la valoarea $\text{pH} = 1,85$, corespunzătoare unui raport molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,639$.

Tabelul 31

Dependența pH-ului masei de reacție în funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ (molar și masic), la neutralizarea acidului fosforic de extracție cu amoniac în prezența B^{3+} și Mn^{2+} , la temperatura de 25°C

Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$		Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$	
		molar	masic			molar	Masic
1	1,60	0,068	0,0117	13	3	0,884	0,152
2	1,56	0,136	0,0234	14	3,20	0,952	0,164
3	1,56	0,204	0,0351	15	3,48	1,020	0,175
4	1,55	0,272	0,0467	16	3,90	1,088	0,187
5	1,55	0,340	0,0545	17	4,31	1,156	0,198
6	1,59	0,408	0,0702	18	5,14	1,224	0,210
7	1,67	0,476	0,0819	19	5,54	1,292	0,222
8	1,77	0,544	0,0935	20	5,78	1,360	0,234
9	1,95	0,612	0,105	21	6,05	1,428	0,245
10	2,19	0,68	0,117	22	6,26	1,496	0,257
11	2,43	0,748	0,128	23	6,47	1,564	0,269
12	2,64	0,816	0,140	24	6,70	1,632	0,281
				25	6,98	1,70	0,2924

Tabelul 32

Dependența pH-ului masei de reacție în funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ (molar și masic), la neutralizarea acidului fosforic tehnic cu amoniac în prezența B^{3+} și Mn^{2+} , la temperatura de 25°C

Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$		Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$	
		molar	masic			molar	Masic
1	1,26	0,071	0,0122	13	2,70	0,923	0,158
2	1,32	0,142	0,0244	14	2,98	0,994	0,171
3	1,35	0,213	0,0366	15	3,30	1,065	0,183
4	1,34	0,284	0,0488	16	3,65	1,136	0,195
5	1,34	0,355	0,061	17	3,98	1,207	0,207
6	1,44	0,426	0,0732	18	4,61	1,278	0,219
7	1,52	0,497	0,0854	19	5,21	1,349	0,232
8	1,58	0,568	0,0976	20	5,57	1,420	0,244
9	1,85	0,639	0,110	21	5,89	1,491	0,256
10	2,05	0,710	0,122	22	6,12	1,562	0,268
11	2,25	0,781	0,134	23	6,29	1,633	0,281
12	2,46	0,852	0,146	24	6,50	1,704	0,293
				25	6,72	1,775	0,3053

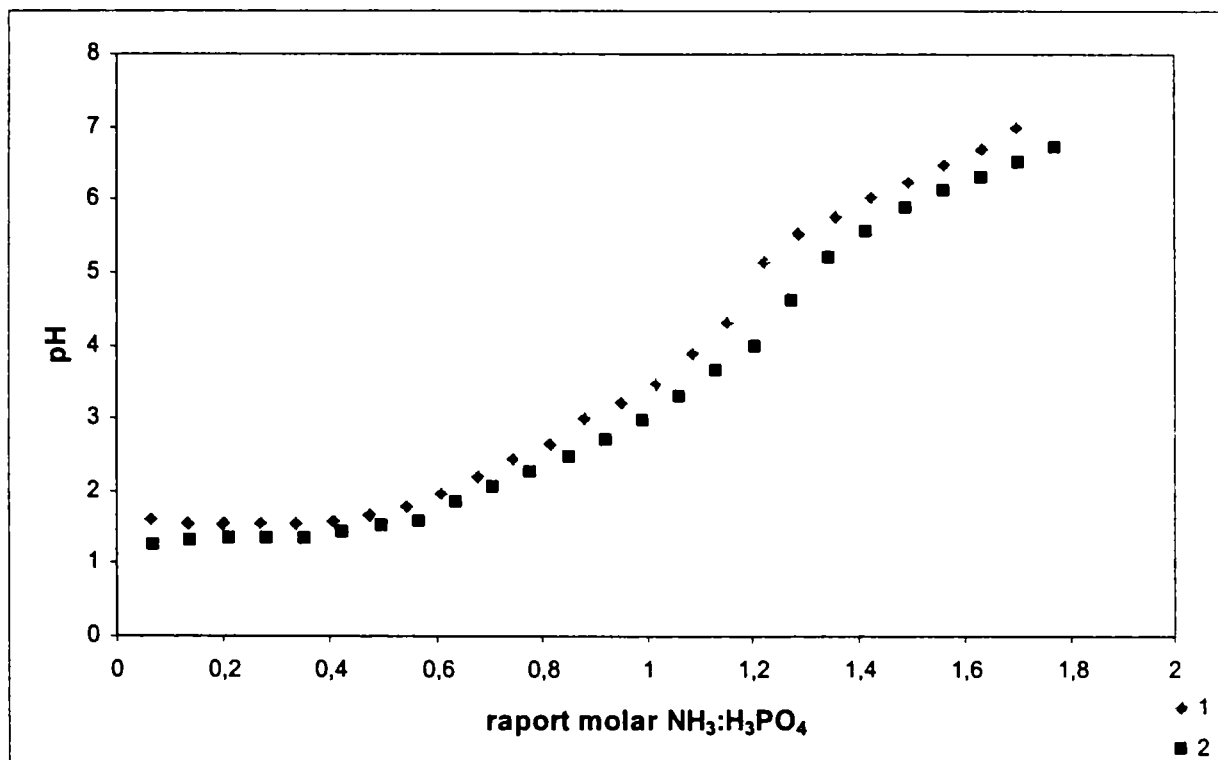


Figura 25. Dependența pH-ului masei de reacție, în funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$, la neutralizarea cu amoniac a acidului fosforic: 1 - de extracție; 2 - tehnic, în prezența B^{3+} și Mn^{2+}

Curbele de răspuns ale variației pH-ului masei de reacție în funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ și de tipul acidului utilizat, sunt redată de expresiile matematice de mai jos:

$$y_1 = 2,1896 x^2 - 0,1185x + 1,4327 \quad r = 0,990$$

$$y_2 = 2,0975 x^2 - 0,1420x + 1,1530 \quad r = 0,994$$

b) Analiza chimică a produsului obținut

Rezultatele obținute în urma analizei chimice efectuate în laborator a produsului, sunt prezentate în tabelul 33:

Tabelul 33

Analiza chimică a produselor obținute

Rap.masic N:P ₂ O ₅	pH	N total (%)	N-NH ₄ ⁺ (%)	P ₂ O ₅ total (%)	Conținut microelem. (%)	
					Mn	B
Neutralizarea H ₃ PO ₄ de extracție						
1:3	6,98	13,98	13,14	43,26	0,18	0,2
Neutralizarea NH ₃ cu H ₃ PO ₄ tehnic (844 g/l)						
1:3	6,72	14,18	14,05	44,31	0,16	0,16

c) Analiza termogravimetrică a produsului obținut

Derivatograma produsului obținut în urma neutralizării cu amoniac a acidului fosforic cu adaos de Mn^{2+} și B^{3+} este redată în figura 26.

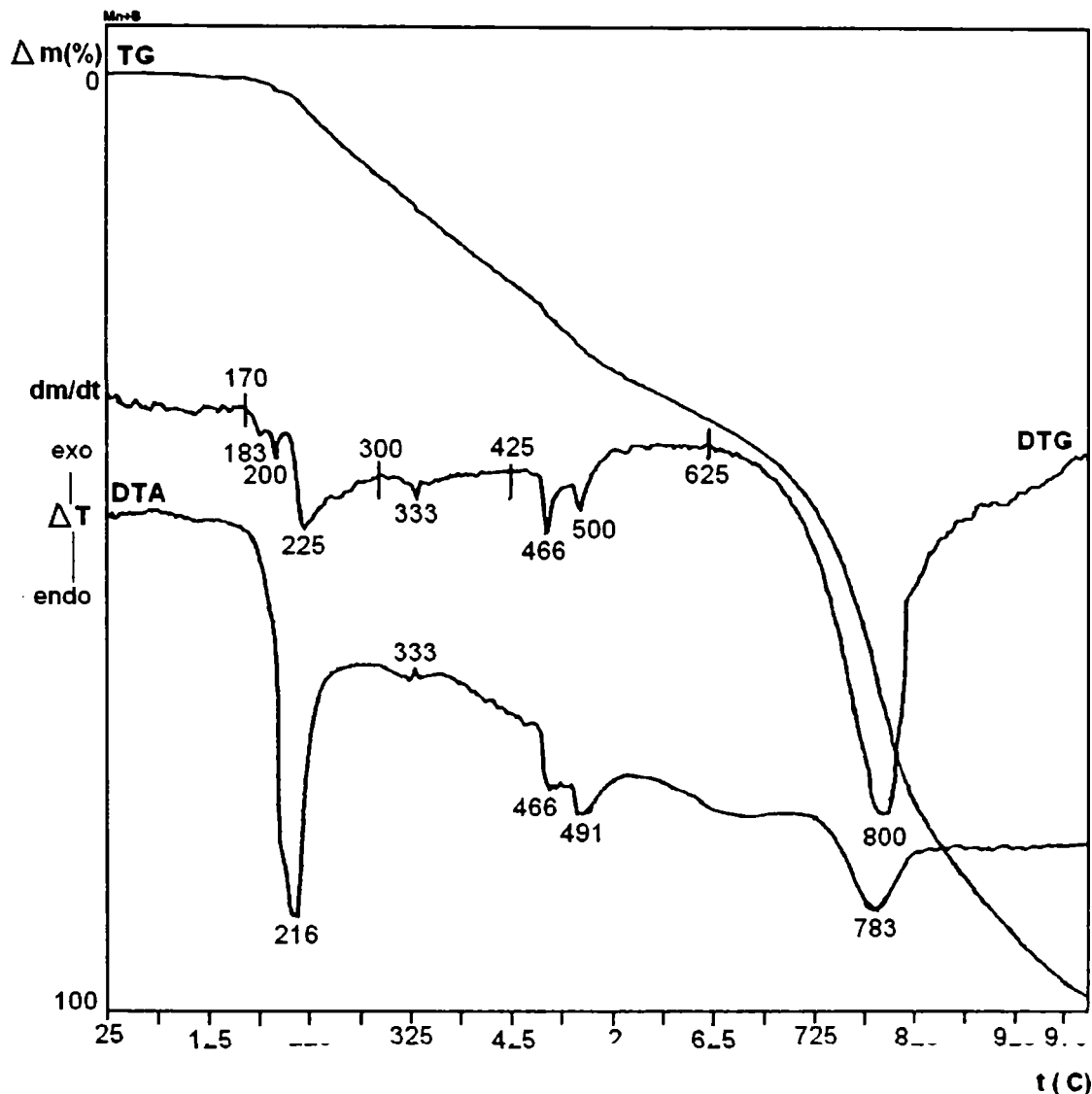


Figura 26. Derivatograma produsului obținut în urma neutralizării cu amoniac a acidului fosforic cu adaos de Mn^{2+} și B^{3+}

Analizând derivatograma produsului obținut în urma neutralizării cu NH_3 a H_3PO_4 cu adaos de Mn^{2+} și B^{3+} , se constată următoarele:

- produsul obținut este stabil până la temperatura de 170°C, variațiile prezente pe curba DTG datorându-se evaporării umidității;
- în intervalul 170 - 300°C, au loc fenomene de descompunere ce se desfășoară cu viteze maxime la temperaturile de 183, 200 și 225°C. Această pierdere de masă de 10,43%, este însoțită de un fenomen endoterm, care pe curba DTA este reprezentat printr-un pic cu maximul la 216°C;
- în intervalul de temperatură 300 - 425°C are loc o pierdere de masă de 11,30%, ce decurge cu viteză maximă la 333°C și este însoțită de un fenomen exoterm la aceeași temperatură;

- în intervalul 425 - 625°C pierderea de masă de 14,78%, decurge în 2 etape, prima desfășurându-se cu viteză maximă la 466°C, iar cea de-a doua, la 500°C. Aceste descompuneri sunt însoțite de fenomene endoterme, la temperaturile de 466, respectiv 491°C;

- la încălzire peste 625°C, procesul de pierdere de masă de 58,26%, are loc cu viteză maximă la temperatura de 800°C și este însoțit de un fenomen endoterm, reprezentat pe curba DTA printr-un pic cu maximum la 783°C – fenomen datorat de volatilizarea P_2O_5 format în etapele anterioare. Reziduul la 975°C este neglijabil.

Comparând rezultatele prezentate mai sus cu datele din literatură referitoare la comportarea la încălzire a fosfatului mono și diamoniacal [144, 147], se constată că prezența Mn^{2+} și B^{3+} în amestecul de fosfați de amoniu nu determină modificări ale comportamentului la încălzire, dar unele dintre transformări se desfășoară în alte intervale de temperatură.

Produsul obținut este un amestec de fosfați mono și diamoniacal cu conținut de mangan și bor.

I. Obținerea fosfaților de amoniu cu conținut de mangan, zinc și cupru

Fosfatul de amoniu cu conținut de mangan, zinc și cupru, a fost obținut prin neutralizarea cu amoniac soluție a acidului fosforic de extracție și tehnic și adăugarea unor volume de soluții de sulfat de mangan $MnSO_4$ 1M; sulfat de cupru $CuSO_4$ 1M, și clorură de zinc $ZnCl_2$ (600 g/l), corespunzătoare unui conținut de 0,2%Mn, 0,2%Cu și 0,5% Zn în produsul finit.

pH-ul inițial, înainte de începerea neutralizării, a avut valoarea $pH = 1,03$ în cazul folosirii acidului fosforic de extracție, respectiv $pH = 1,50$, în cazul utilizării acidului fosforic tehnic.

În timpul neutralizării a fost urmărit pH-ul masei de reacție la diferite valori ale raportului $NH_3:H_3PO_4$, iar produsul final a fost supus analizei complete.

a) pH-ul masei de reacție

Datele experimentale privind dependența pH-ului masei de reacție de raportul $NH_3:H_3PO_4$ sunt reprezentate în tabelele 34 și 35 și figura 27.

La neutralizarea cu amoniac a acidului fosforic de extracție, în prezența Mn^{2+} ; Zn^{2+} ; Cu^{2+} , pH-ul variază în domeniul $pH = 1,03-6,67$.

Primul palier al pH-ului este cuprins în domeniul $pH = 1,03$ (corespunzător raportului $NH_3:H_3PO_4 = 0$) și $pH = 1,57$ (corespunzător raportului $NH_3:H_3PO_4 = 0,544$). Saltul de pH, corespunzător formării fosfaților de amoniu cu conținut de Mn, Zn și Cu, corespunde raportului molar $NH_3:H_3PO_4$ cuprins în domeniul 0,612-1,496. Al doilea palier nu a fost detectat, până la valoarea 1,70 a raportului molar, considerat a fi raportul optim de neutralizare.

În cazul neutralizării soluției de amoniac cu acid fosforic tehnic, primul palier al pH-ului se observă la valori ale raportului molar $NH_3:H_3PO_4$, cuprinse în domeniul 0,071÷0,639. saltul de pH, cu 3,40 unități, corespunzător fosfaților de amoniu cu conținut de Mn^{2+} , Zn^{2+} și Cu^{2+} , mai accentuat decât în cazul utilizării acidului fosforic de extracție, s-a înregistrat la valori ale raportului molar $NH_3:H_3PO_4$ cuprinse în domeniul 0,710 ($pH = 2,06$) și 1,491 ($pH = 5,40$).

Tabelul 34

Dependența pH-ului masei de reacție în funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ (molar și masic), la neutralizarea acidului fosforic de extracție cu amoniac, în prezența Mn^{2+} ; Zn^{2+} ; Cu^{2+} , la temperatura de 25°C

Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$		Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$	
		molar	masic			molar	Masic
1	1,38	0,068	0,0117	13	2,63	0,884	0,152
2	1,36	0,136	0,0234	14	2,90	0,952	0,164
3	1,36	0,204	0,0351	15	3,24	1,020	0,175
4	1,34	0,272	0,0467	16	3,58	1,088	0,187
5	1,37	0,340	0,0545	17	4,05	1,156	0,198
6	1,44	0,408	0,0702	18	4,68	1,224	0,210
7	1,48	0,476	0,0819	19	5,18	1,292	0,222
8	1,57	0,544	0,0935	20	5,42	1,360	0,234
9	1,80	0,612	0,105	21	5,78	1,428	0,245
10	2,00	0,68	0,117	22	6,00	1,496	0,257
11	2,19	0,748	0,128	23	6,24	1,564	0,269
12	2,40	0,816	0,140	24	6,44	1,632	0,281
				25	6,67	1,70	0,2924

Tabelul 35

Dependența pH-ului masei de reacție în funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ (molar și masic), la neutralizarea acidului fosforic tehnic cu amoniac, în prezența Mn^{2+} ; Zn^{2+} ; Cu^{2+} , la temperatura de 25°C

Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$		Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$	
		molar	masic			molar	Masic
1	1,75	0,071	0,0122	13	2,69	0,923	0,158
2	1,72	0,142	0,0244	14	2,87	0,994	0,171
3	1,68	0,213	0,0366	15	3,10	1,065	0,183
4	1,67	0,284	0,0488	16	3,40	1,136	0,195
5	1,67	0,355	0,061	17	3,76	1,207	0,207
6	1,68	0,426	0,0732	18	4,26	1,278	0,219
7	1,71	0,497	0,0854	19	4,62	1,349	0,232
8	1,83	0,568	0,0976	20	5,15	1,420	0,244
9	1,96	0,639	0,110	21	5,40	1,491	0,256
10	2,06	0,710	0,122	22	5,74	1,562	0,268
11	2,26	0,781	0,134	23	6,04	1,633	0,281
12	2,50	0,852	0,146	24	6,27	1,704	0,293
				25	6,54	1,775	0,3053

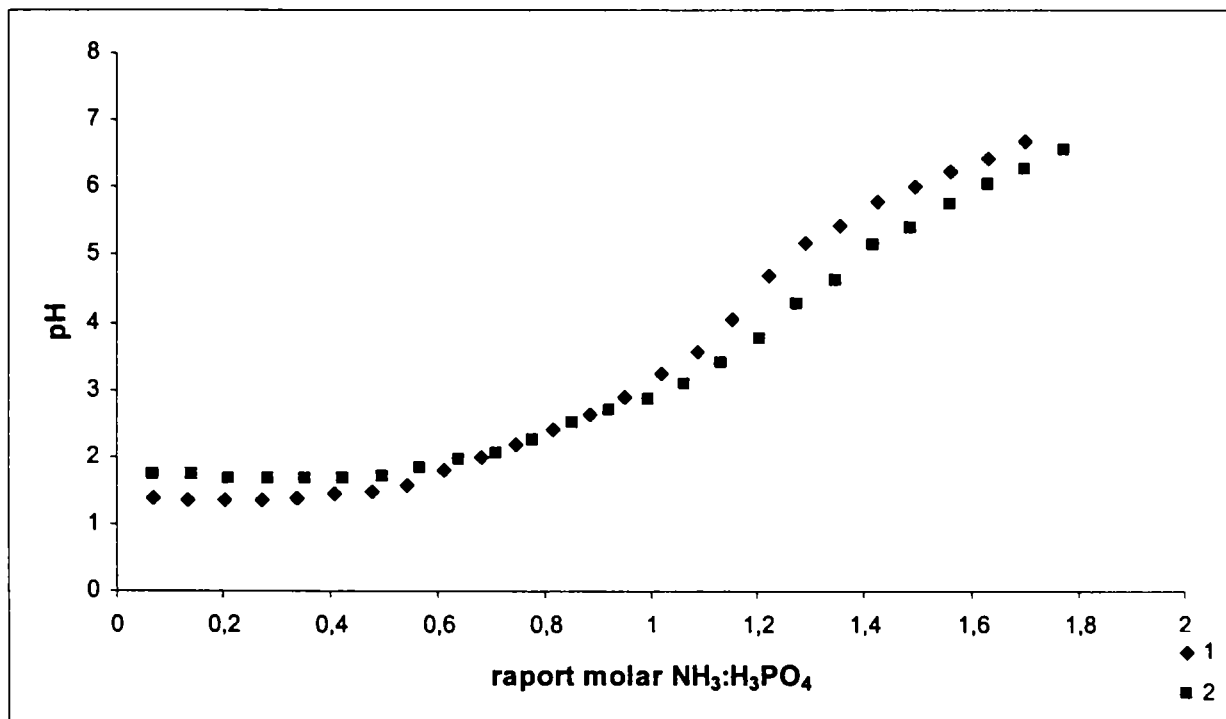


Figura 27. Dependența pH-ului masei de reacție, în funcție de raportul NH₃:H₃PO₄, la neutralizarea cu amoniac a acidului fosforic: 1 - de extracție; 2 - tehnic, în prezența Mn²⁺, Zn²⁺ și Cu²⁺

b) Analiza chimică a produsului obținut

Rezultatele obținute în urma analizei chimice efectuate în laborator a produsului, sunt prezentate în tabelul 36:

Tabelul 36

Analiza chimică a produselor obținute

Rap.masic N:P ₂ O ₅	pH	N total (%)	N-NH ₄ ⁺ (%)	P ₂ O ₅ total (%)	Conținut microelem. (%)		
					Mn	Zn	Cu
Neutralizarea H ₃ PO ₄ de extracție							
1:2,8	6,67	14,39	12,94	41,00	0,2	0,49	0,18
Neutralizarea NH ₃ cu H ₃ PO ₄ tehnic (844 g/l)							
1:3	6,54	13,64	13,16	42,61	0,18	0,51	0,18

c) Analiza termogravimetrică a produsului obținut

Derivatograma produsului obținut în urma neutralizării cu amoniac a acidului fosforic cu adaos de Mn²⁺, Zn²⁺ și Cu²⁺, este prezentată în figura 28.

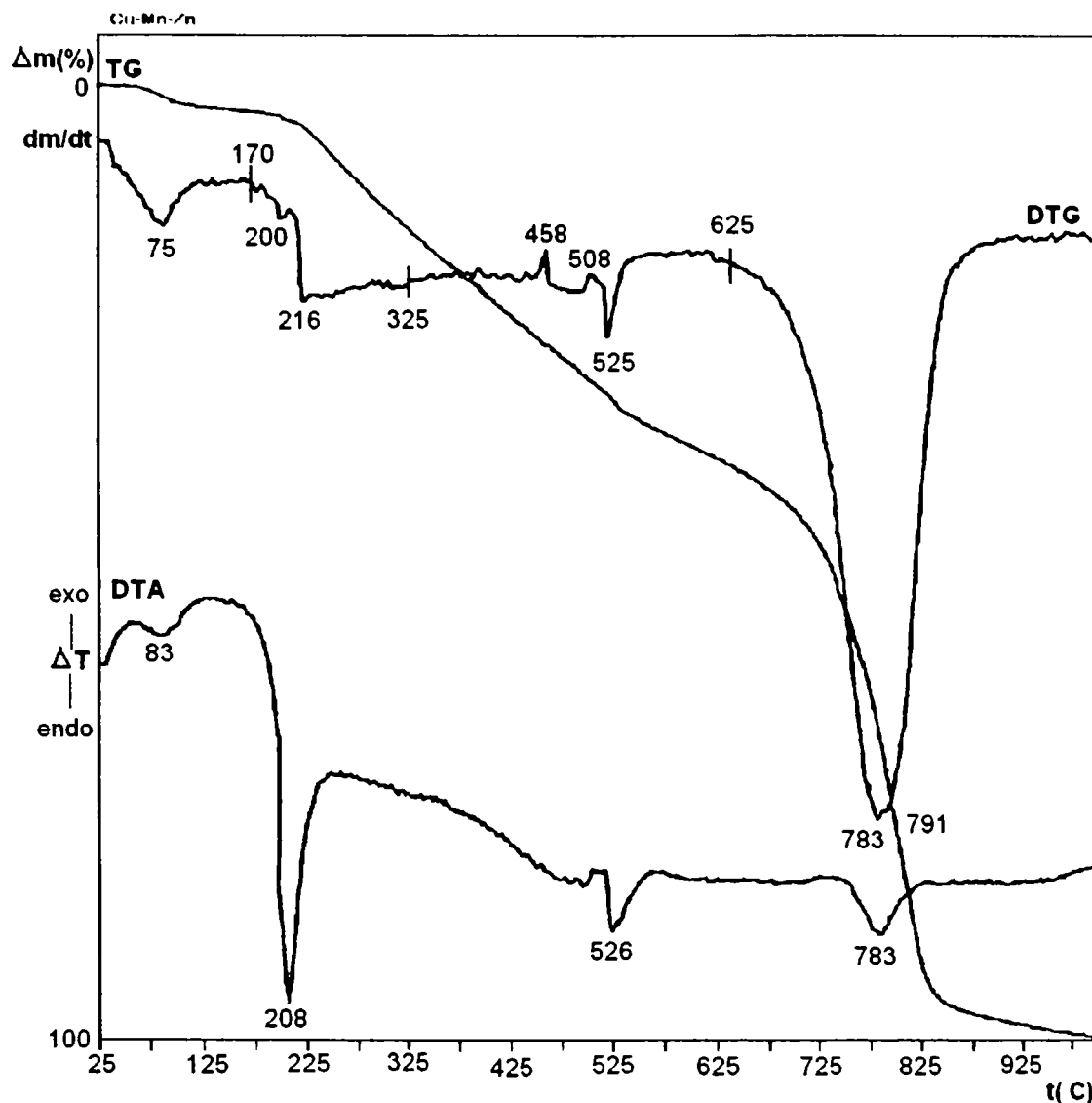


Figura 28. Derivatograma produsului obținut în urma neutralizării cu amoniac a acidului fosforic cu adaos de Mn^{2+} , Zn^{2+} și Cu^{2+}

Analizând derivatograma produsului obținut în urma neutralizării cu amoniac a acidului fosforic cu adaos de Mn^{2+} , Zn^{2+} și Cu^{2+} , se constată următoarele:

- prima pierdere de masă de 1,74% se încheie la 100°C, când are loc eliminarea apei de cristalizare. Procesul se desfășoară cu viteză maximă la temperatura de 75°C;
- în intervalul de temperatură 170 - 325°C, are loc o pierdere de masă de 13,04%, ce se desfășoară în 2 etape: prima, cu viteză maximă la 200°C, iar cea de-a doua, la 216°C. Această pierdere de masă este însoțită de un puternic fenomen endoterm, figurat printr-un pic pe curba DTA, cu maximul la 208°C;
- în intervalul 325 - 625°C, au loc diverse procese de descompunere, ce ating viteze maxime la temperaturile de 458; 508 și 525°C. pe curba DTA apare un proces endoterm, cu un maxim la temperatura de 525°C. Pierderea de masă înregistrată în acest interval este de 23,47%;
- în intervalul 625 - 975°C are loc o pierdere de masă de 60%, ce se desfășoară cu viteză maximă la 783°C și este însoțită de un fenomen endoterm, figurat pe curba DTA printr-un pic cu maximul la 783°C. Reziduu la 975°C este neglijabil.

Presupunând că produsul obținut este un amestec de fosfat mono și diamoniacal cu conținut de mangan, zinc și cupru, și comparând observațiile de mai sus cu datele din literatură referitoare la comportarea la încălzire a fosfaților de amoniu [144, 147], în concluzie, la încălzirea acestuia au loc în principiu aceleași transformări ca în cazul încălzirii fosfaților de amoniu, dar unele dintre aceste transformări au loc în alte intervale de temperatură.

Produsul obținut este un amestec de fosfat mono și diamoniacal, cu conținut de Mn^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} .

J. Obținerea fosfaților de amoniu cu conținut de mangan, zinc, cupru, cobalt, molibden și bor

Fosfatul de amoniu cu conținut de mangan, zinc, cupru, cobalt, molibden și bor, a fost obținut prin neutralizarea cu amoniac soluție a acidului fosforic de extracție și tehnic și adăugarea unor volume de soluții de sulfat de mangan $MnSO_4$ 1M; sulfat de cupru $CuSO_4$ 1M, clorură de zinc $ZnCl_2$ (600 g/l), borax $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, clorură de cobalt $CoCl_2$ 1M și molibdat de amoniu $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, corespunzătoare unui conținut de 0,2%Mn, 0,2%Cu, 0,5% Zn, 0,2%B, 0,1% Co și 10^{-4} % Mo în produsul finit.

pH-ul inițial, înainte de începerea neutralizării, a avut valoarea pH = 1,41 în cazul folosirii acidului fosforic de extracție, respectiv pH = 1,26, în cazul utilizării acidului fosforic tehnic.

În timpul neutralizării a fost urmărit pH-ul masei de reacție la diferite valori ale raportului $NH_3:H_3PO_4$, iar produsul final a fost supus analizei complete.

a) pH-ul masei de reacție

Datele experimentale privind dependența pH-ului masei de reacție de raportul $NH_3:H_3PO_4$ sunt reprezentate în tabelele 37 și 38 și figura 29.

La neutralizarea acidului fosforic de extracție, variația pH-ului masei de reacție cu raportul molar $NH_3:H_3PO_4$, prezintă primul palier în domeniul de pH = 1,54-1,87, iar cel de-al doilea palier nu a fost detectat în intervalul de valori ale raportului molar $NH_3:H_3PO_4$ studiat. Acest palier este relativ scurt, iar domeniul de salt al pH-ului (de la valoarea pH = 2,05, corespunzătoare raportului molar $NH_3:H_3PO_4 = 0,680$, la valoarea pH = 6,76, corespunzătoare raportului molar $NH_3:H_3PO_4 = 1,700$), este prelungit. În cazul utilizării acidului fosforic tehnic, primul palier se prezintă în domeniul de pH cuprins între 1,29 și 1,74, iar cel de-al doilea palier, nu a fost detectat până la raportul molar $NH_3:H_3PO_4 = 1,775$, considerat a fi raportul optim de neutralizare. Saltul de pH, corespunzător formării fosfaților de amoniu cu conținut de Mn; Zn; Cu; Mo; B și Co, începe de la valoarea pH = 2,03, corespunzătoare unui raport molar $NH_3:H_3PO_4 = 0,710$.

Tabelul 37

Dependența pH-ului masei de reacție în funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ (molar și masic), la neutralizarea acidului fosforic de extracție cu amoniac, în prezența Mn^{2+} ; Zn^{2+} ; Cu^{2+} , Co^{2+} ; B^{3+} ; Mo^{2+} , la temperatura de 25°C

Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$		Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$	
		molar	masic			molar	Masic
1	1,54	0,068	0,0117	13	2,76	0,884	0,152
2	1,57	0,136	0,0234	14	2,96	0,952	0,164
3	1,59	0,204	0,0351	15	3,31	1,020	0,175
4	1,55	0,272	0,0467	16	3,51	1,088	0,187
5	1,52	0,340	0,0545	17	4,05	1,156	0,198
6	1,54	0,408	0,0702	18	4,70	1,224	0,210
7	1,53	0,476	0,0819	19	5,10	1,292	0,222
8	1,64	0,544	0,0935	20	5,45	1,360	0,234
9	1,87	0,612	0,105	21	5,72	1,428	0,245
10	2,05	0,68	0,117	22	6,06	1,496	0,257
11	2,25	0,748	0,128	23	6,27	1,564	0,269
12	2,49	0,816	0,140	24	6,50	1,632	0,281
				25	6,73	1,70	0,2924

Tabelul 38

Dependența pH-ului masei de reacție în funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ (molar și masic), la neutralizarea acidului fosforic tehnic cu amoniac, în prezența Mn^{2+} ; Zn^{2+} ; Cu^{2+} , Co^{2+} ; B^{3+} ; Mo^{2+} , la temperatura de 25°C

Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$		Nr.crt.	pH	$\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$	
		molar	masic			molar	Masic
1	1,29	0,071	0,0122	14	2,96	0,944	0,171
2	1,34	0,142	0,0244	15	3,29	1,065	0,183
3	1,37	0,213	0,0366	16	3,59	1,136	0,195
4	1,38	0,284	0,0488	17	3,96	1,207	0,207
5	1,40	0,355	0,061	18	4,53	1,278	0,219
6	1,45	0,426	0,0732	19	4,88	1,349	0,232
7	1,54	0,497	0,0854	20	5,33	1,420	0,244
8	1,74	0,568	0,0976	21	5,64	1,491	0,256
9	1,86	0,639	0,110	22	5,92	1,562	0,268
10	2,03	0,710	0,122	23	6,13	1,633	0,281
11	2,23	0,781	0,134	24	6,44	1,704	0,293
12	2,43	0,852	0,146	25	6,73	1,775	0,305
13	2,71	0,923	0,158				

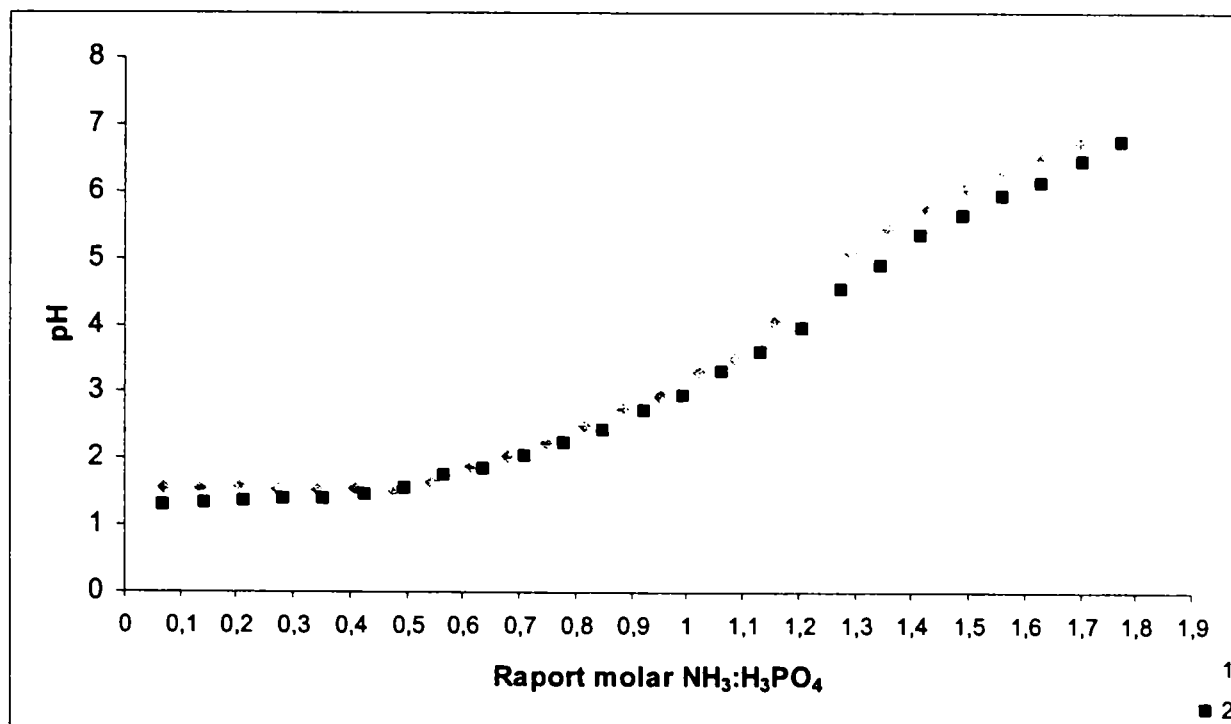


Figura 29. Dependenta pH-ului masei de reacție, în funcție de raportul NH₃:H₃PO₄, la neutralizarea cu amoniac a acidului fosforic: 1 - de extracție 2 - tehnic, în prezența Mn²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Mo²⁺, B³⁺ și Co²⁺

Curbele de răspuns ale variației pH-ului masei de reacție în funcție de raportul NH₃:H₃PO₄ și de tipul acidului utilizat, sunt redată de expresiile matematice de mai jos:

$$y_1 = 2,2653 x^2 - 0,4158x + 1,4231 \quad r = 0,992$$

$$y_2 = 1,8670 x^2 - 0,0273x + 1,1816 \quad r = 0,996$$

b) Analiza chimică a produsului obținut

Rezultatele obținute în urma analizei chimice efectuate în laborator a produsului, sunt prezentate în tabelul 39:

Tabelul 39

Analiza chimică a produsului obținut

Rap.masic N:P ₂ O ₅	pH	N total (%)	N-NH ₄ ⁺ (%)	P ₂ O ₅ total (%)	Conținut microelem. (%)					
					Mn	Zn	Cu	Co	Mo	B
Neutralizarea H ₃ PO ₄ de extracție										
1:3	6,73	12,82	12,35	40,90	0,19	0,51	0,2	0,09	10 ⁻⁴	0,18
Neutralizarea H ₃ PO ₄ tehnic										
1:3	6,73	13,10	12,93	41,03	0,18	0,50	0,19	0,09	10 ⁻⁴	0,19

c) Analiza termogravimetrică a produsului obținut

Derivatograma produsului obținut în urma neutralizării cu amoniac a acidului fosforic cu adaos de Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mo^{2+} , B^{3+} și Co^{2+} , este redată în figura 30.

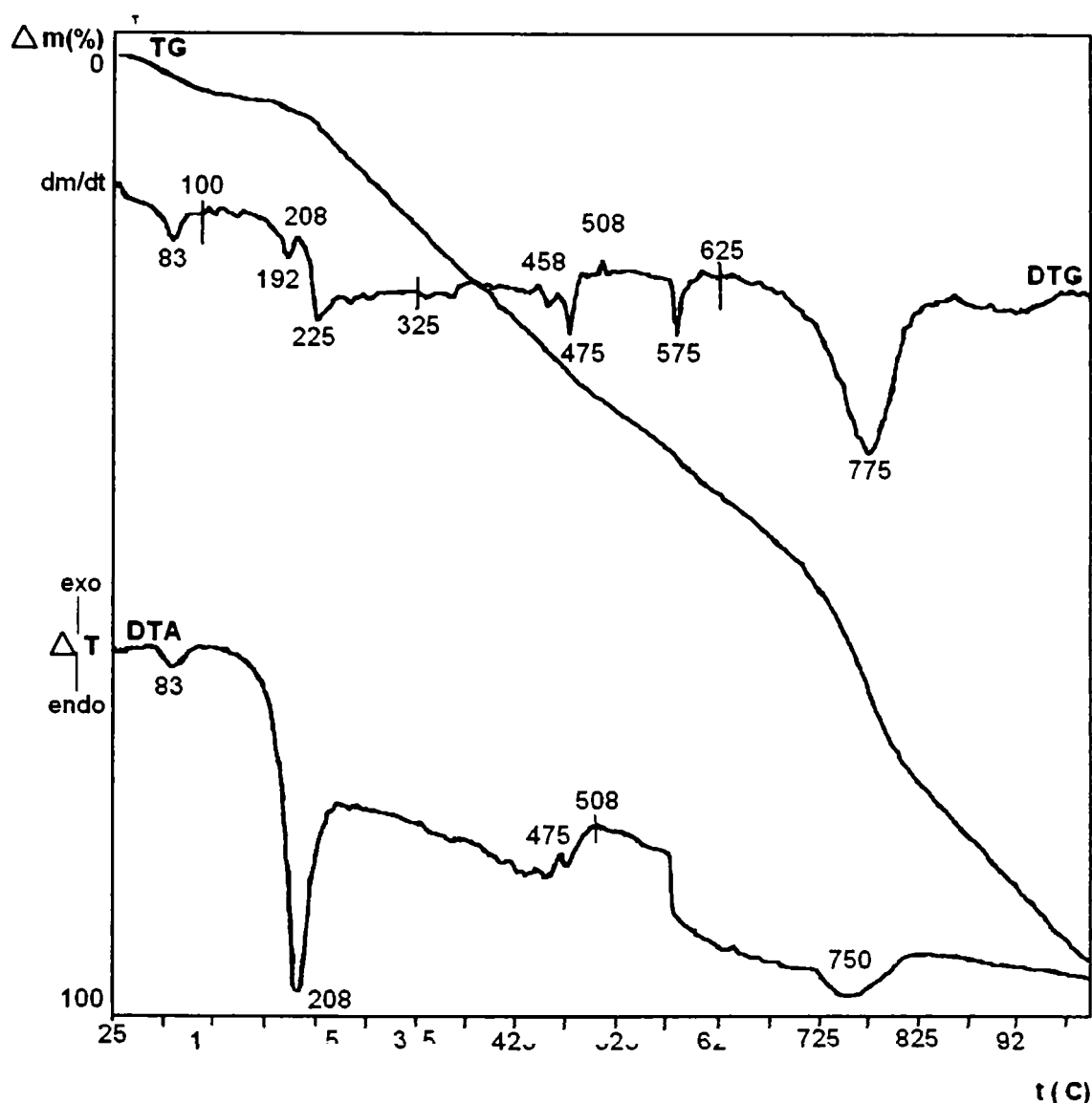


Figura 30. Derivatograma produsului obținut în urma neutralizării cu amoniac a acidului fosforic cu adaos de Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mo^{2+} , B^{3+} și Co^{2+}

Analizând derivatograma produsului obținut în urma neutralizării cu amoniac a acidului fosforic cu adaos de Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Mo^{2+} , B^{3+} și Co^{2+} , se constată următoarele:

- prima pierdere de masă de 3,47% se încheie până la temperatura de 100°C. Procesul se desfășoară cu viteză maximă la 83°C și este însoțit de un fenomen endoterm ce apare pe curba DTA sub forma unui pic cu maximul la 83°C;
- în intervalul de temperatură 100 - 325°C, pierderea de masă de 10,43% are loc în două trepte; prima se desfășoară cu viteză maximă la 192°C, iar cea de-a doua la 225°C. această pierdere de masă este însoțită de un fenomen puternic endoterm, cu un maxim la temperatura de 208°C (curba DTA);
- în intervalul 325 - 625°C au loc diverse transformări, a căror viteză atinge valori maxime la temperaturile de 458; 475; 508 și 575°C. Aceste descompuneri sunt însoțite de fenomene

ușor exoterme, identificate pe curba DTA la temperaturi de 475 și 508°C. Pierderea de masă înregistrată în acest interval este de 26,95%;

- în intervalul 625 - 975°C, are loc ultima etapă de 47,82%, în procesul de pierdere de masă și se desfășoară cu viteză maximă la temperatura de 775°C.

Comparând observațiile prezentate mai sus cu datele din literatură [144, 147] referitoare la comportamentul la încălzire al fosfatului mono și diamoniacal, se constată că, produsul obținut este un amestec de fosfat mono și diamoniacal cu conținut de mangan, zinc, cupru, cobalt, molibden și bor. În prezența microelementelor au loc aceleași transformări ca și în cazul încălzirii fosfatului mono și diamoniacal, dar unele dintre acestea se desfășoară în alte intervale de temperatură.

d) Difracția de raze X

Spectrul de difracție a radiației X pentru produsul obținut este redat în figura 31.

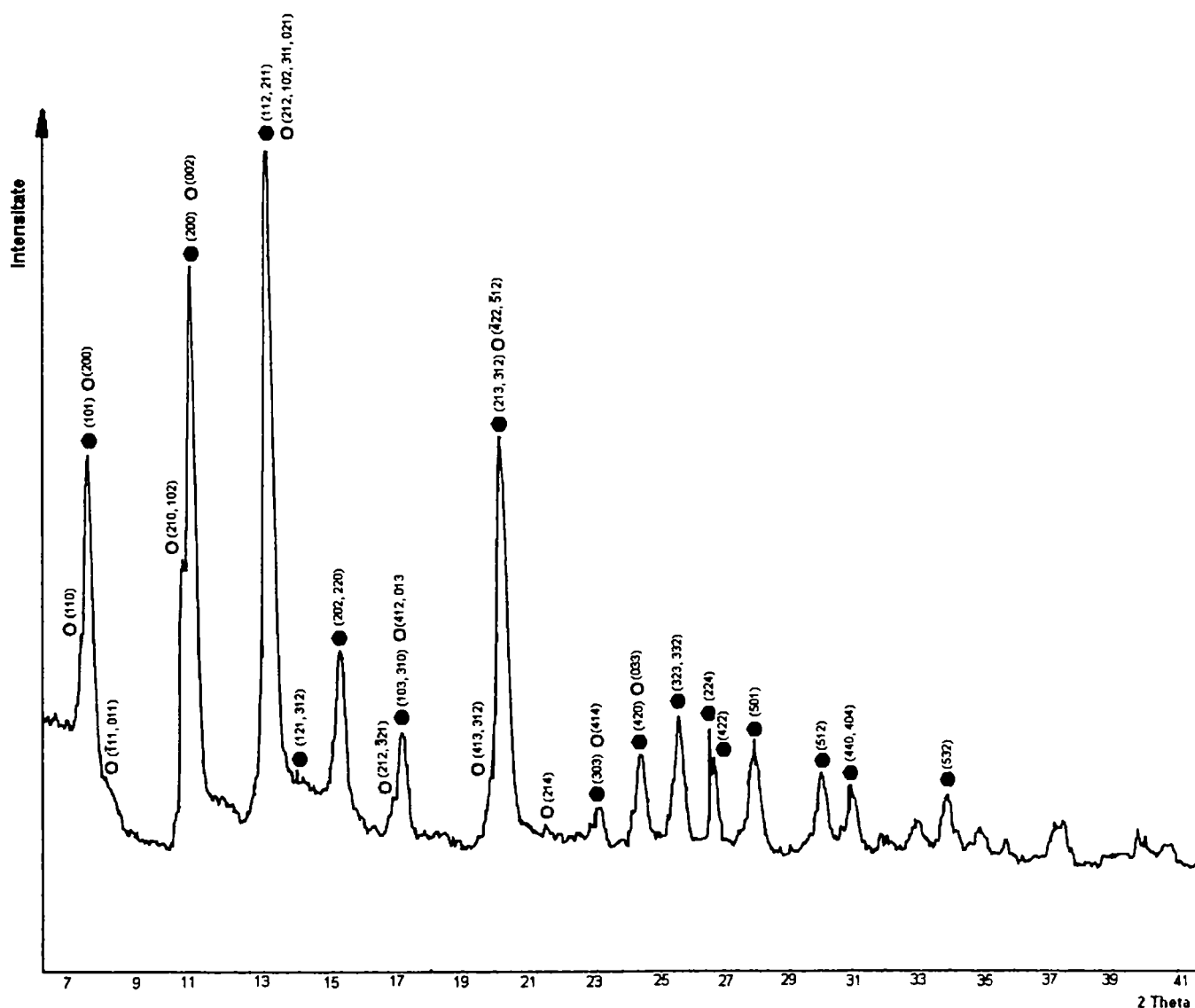


Figura 31. Spectrul de difracție de radiații X al produsului obținut
 • $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ○ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Prin difracția de raze X, în produsul obținut, au fost identificate, pe lângă componenți amorfi, două faze cristaline: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (tetragonal) și $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (monoclinic).

Dependenta pH-ului masei de reacție la neutralizarea amoniacului cu acidul fosforic de extracție, în funcție de raportul $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ (molar și masic) și natura și concentrația microelementelor prezente în sistem

Raport molar	Raport masic	pH-ul masei de reacție la obținerea fosfaților de amoniu cu												
		-	Cu	Mn	Co	B	Zn	Mo	Zn + Cu	Mn+B	Mn+Zn+Cu	Mn+Zn+Cu+Co+Mo+B		
0,068	0,011	0,44	1,78	1,52	1,93	1,80	1,39	1,88	1,55	1,60	1,38	1,54		
0,136	0,024	1,32	1,69	1,48	1,90	1,74	1,42	1,81	1,59	1,56	1,36	1,57		
0,204	0,051	1,36	1,60	1,50	1,92	1,72	1,45	1,75	1,58	1,56	1,36	1,59		
0,272	0,046	1,29	1,59	1,52	1,88	1,70	1,46	1,72	1,57	1,55	1,34	1,55		
0,340	0,054	1,53	1,55	1,53	1,84	1,66	1,46	1,65	1,56	1,55	1,37	1,52		
0,408	0,070	1,59	1,56	1,57	1,88	1,68	1,41	1,64	1,57	1,59	1,44	1,54		
0,476	0,081	1,73	1,60	1,60	1,87	1,73	1,38	1,70	1,62	1,67	1,48	1,53		
0,544	0,093	1,84	1,69	1,69	1,92	1,84	1,48	1,76	1,72	1,77	1,57	1,64		
0,612	0,105	2,10	1,80	1,86	2,03	2,00	1,63	1,93	1,75	1,95	1,80	1,87		
0,68	0,117	2,33	1,90	2,00	2,17	2,21	1,83	2,15	1,85	2,19	2,00	2,05		
0,748	0,128	2,47	2,16	2,25	2,41	2,45	2,10	2,38	2,04	2,43	2,19	2,25		
0,816	0,140	2,62	2,38	2,48	2,59	2,71	2,37	2,60	2,20	2,64	2,40	2,49		
0,884	0,152	2,73	2,64	2,72	2,74	2,96	2,54	2,84	2,42	3	2,69	2,76		
0,952	0,164	3,06	2,67	3,02	3,04	3,25	2,78	3,15	2,76	3,20	2,87	2,96		
1,020	0,175	3,55	3,10	3,34	3,42	3,53	3,12	3,32	3,05	3,48	3,10	3,31		
1,088	0,187	4,34	3,67	3,71	3,89	3,97	3,58	3,81	3,41	3,90	3,40	3,51		
1,156	0,198	5,34	4,42	4,48	4,55	4,76	4,27	4,60	4,02	4,31	3,76	4,05		
1,224	0,210	5,89	5,26	5,23	5,32	5,39	4,97	5,18	4,71	5,14	4,26	4,70		
1,292	0,222	6,18	5,72	5,62	5,76	5,71	5,38	5,55	5,15	5,54	4,62	5,10		
1,360	0,234	6,35	6,04	5,93	6,02	6,01	5,73	5,84	5,52	5,78	5,15	5,45		
1,428	0,245	6,54	6,21	6,17	6,17	6,26	5,99	6,09	5,78	6,05	5,40	5,72		
1,496	0,257	6,73	6,53	6,30	6,42	6,52	6,16	6,31	6,00	6,26	5,74	6,06		
1,564	0,269	6,87	6,58	6,51	6,65	6,70	6,41	6,61	6,12	6,47	6,04	6,27		
1,632	0,281	7,09	6,77	6,78	6,82	6,94	6,68	6,82	6,36	6,70	6,27	6,50		
1,70	0,292						6,91	7,09	6,67	6,98	6,54	6,73		

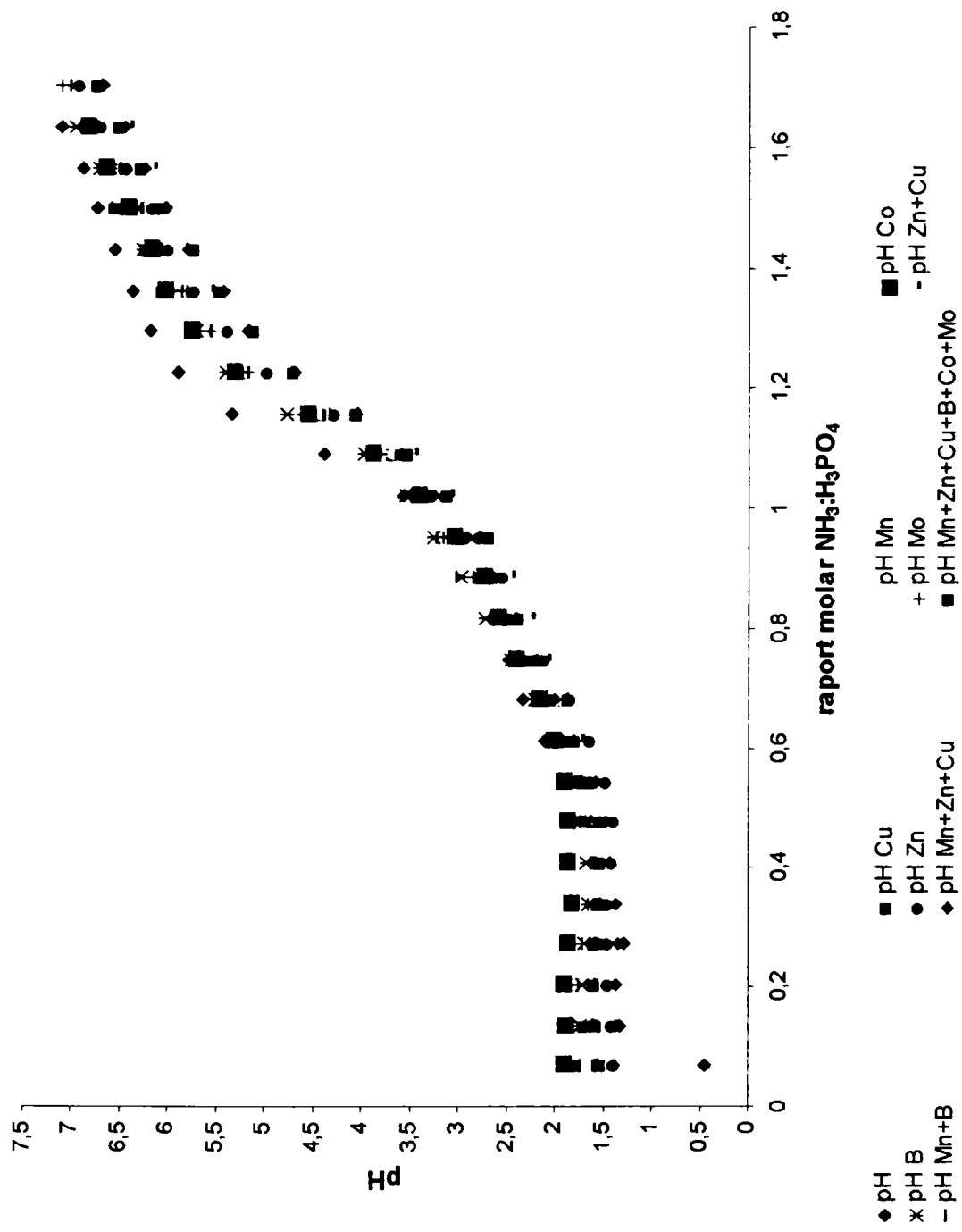


Figura 32. Dependența pH-ului de raportul molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$, natura și concentrația microelementelor prezente în soluție, la neutralizarea amoniacului cu acid fosforic de extracție

Dependența pH-ului masei de reacție la neutralizarea amoniacului cu acid fosforic de extracție, în funcție de raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ (molar și masic) și natura și concentrația microelementelor prezente în sistem

Raport molar	Raport masic	pH-ul masei de reacție la obținerea fosfaților de amoniu cu										
		-	Cu	Mn	Co	B	Zn	Mo	Zn + Cu	Mn+B	Mn+Zn+Cu	Mn+Zn+Cu+Co+Mo+B
0,071	0,0122	2,06	1,90	1,90	2,11	1,43	1,41	1,86	1,38	1,26	1,75	1,29
0,142	0,0244	1,97	1,88	1,86	2,07	1,36	1,54	1,84	1,45	1,32	1,72	1,34
0,213	0,0366	1,94	1,85	1,84	2,05	1,44	1,53	1,80	1,48	1,35	1,68	1,37
0,284	0,0488	1,92	1,81	1,81	2,01	1,54	1,54	1,73	1,50	1,34	1,67	1,38
0,355	0,061	1,90	1,78	1,73	1,98	1,60	1,55	1,72	1,51	1,34	1,67	1,40
0,426	0,0732	1,97	1,81	1,71	1,96	1,68	1,59	1,75	1,50	1,44	1,68	1,45
0,497	0,0854	2,09	1,86	1,73	2,01	1,72	1,65	1,83	1,61	1,52	1,71	1,54
0,568	0,0976	2,20	1,96	1,81	2,07	1,84	1,74	1,94	1,71	1,58	1,83	1,74
0,639	0,110	2,36	2,09	1,95	2,19	1,80	1,86	2,08	1,79	1,85	1,96	1,86
0,710	0,122	2,42	2,26	2,14	2,35	1,91	2,05	2,15	1,97	2,05	2,06	2,03
0,781	0,134	2,62	2,43	2,32	2,54	2,09	2,28	2,28	2,17	2,25	2,26	2,23
0,852	0,146	2,87	2,63	2,41	2,66	2,38	2,47	2,49	2,46	2,46	2,50	2,43
0,923	0,158	3,03	2,95	2,95	2,85	2,76	2,66	2,67	2,67	2,70	2,69	2,71
0,944	0,171	3,12	3,24	3,24	3,15	3,00	2,97	2,86	2,98	2,98	2,87	2,96
1,065	0,183	3,24	3,38	3,38	3,49	3,20	3,43	3,11	3,61	3,30	3,10	3,29
1,136	0,195	3,76	4,51	4,51	3,83	3,53	3,67	3,76	4,05	3,65	3,40	3,59
1,207	0,207	4,17	5,26	5,26	4,37	3,80	4,02	4,22	4,65	3,98	3,76	3,96
1,278	0,219	5,18	5,63	5,63	5,16	4,17	4,50	4,84	5,10	4,61	4,26	4,53
1,349	0,232	5,82	5,81	5,81	5,77	5,20	5,37	5,51	5,16	5,21	4,62	4,88
1,420	0,244	6,08	6,07	6,07	6,09	5,72	5,74	5,80	5,44	5,57	5,15	5,33
1,491	0,256	6,36	6,29	6,29	6,26	6,00	5,93	6,08	5,73	5,89	5,40	5,64
1,562	0,268	6,52	6,40	6,40	6,39	6,29	6,13	6,29	5,93	6,12	5,74	5,92
1,633	0,281	6,67	6,56	6,56	6,52	6,54	6,38	6,52	6,17	6,29	6,04	6,13
1,704	0,293	6,90	6,83	6,83	6,73	6,68	6,57	6,81	6,32	6,50	6,27	6,44
1,775	0,305						6,78	6,88	6,70	6,72	6,54	6,73

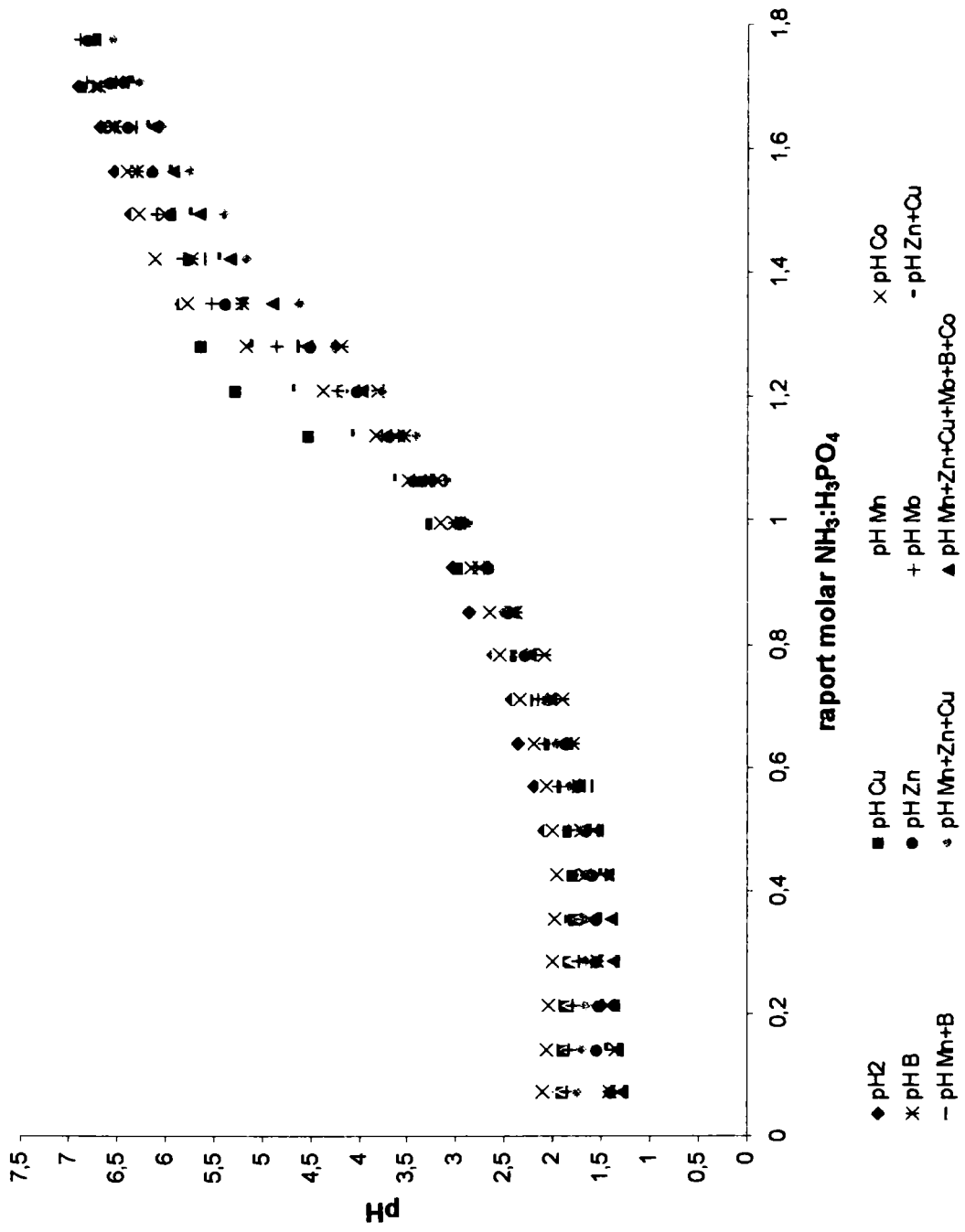


Figura 33. Dependența pH-ului de raportul molar $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$, natura și concentrația microelementelor prezente în soluție, la neutralizarea amoniacului cu acid fosforic tehnic

Concluzii

Analizând datele prezentate în tabelele 40 și 41 și graficele din figurile 32 și 33, se constată că, introducerea în sistem a microelementelor sub formă de săruri, nu produce variații mari ale pH-ului, în comparație cu situația în care acestea nu sunt prezente.

În cazul neutralizării amoniacului cu acid fosforic de extracție, cel mai pronunțat salt de pH, corespunzător formării fosfaților de amoniu, a fost înregistrat în cazul obținerii fosfaților de amoniu fără microelemente.

În cazul neutralizării amoniacului cu acid fosforic tehnic, cel mai pronunțat salt de pH, a fost observat în cazul obținerii fosfaților de amoniu cu conținut de Cu^{2+} .

În urma analizei termogravimetrice a produselor obținute prin neutralizarea cu amoniac a acidului fosforic cu adaos demicroelemente, se constată următoarele:

- până la temperatura de 100°C se înregistrează pierderi de masă datorate eliminării apei de cristalizare în cazul produselor ce conțin zinc și mangan. Restul sunt stabile termic până la temperaturi de cca. 170°C ;

- în intervalul de temperatură $170 - 325^\circ\text{C}$, pierderile de masă se datorează descompunerii fosfatului di- și monoamoniacal (V.2.1.pct.c), precum și topirii fosfatului monoamoniacal. Acest fenomen este evidențiat pe curba DTA printr-un pic endoterm, cu maximum la $208-209^\circ\text{C}$;

- în intervalul $325 - 625^\circ\text{C}$, au loc diverse transformări însoțite de pierderi de masă, care însă nu pot fi separate;

- la încălzirea în continuare la temperaturi ce depășesc 625°C , P_2O_5 format în etapele anterioare (v.2.1.pct.c) sublimează, proces evidențiat de un efect endoterm, ce apare pe curba DTA sub forma unui pic, cu maximum cuprins în intervalul $750-810^\circ\text{C}$.

În concluzie, produsele obținute sunt un amestec de fosfat mono și diamoniacal cu conținut de microelemente (mangan; zinc; cupru; cobalt; molibden și bor). Prezența microelementelor în concentrațiile specificate nu influențează comportamentul la încălzire al fosfaților de amoniu. Fenomenele care au loc sunt aceleași, dar unele dintre ele se desfășoară în alte intervale de temperatură.

Rezultatele analizelor de laborator referitoare la conținutul de azot total și fosfor total al produselor obținute sunt prezentate în tabelul 42 și graficele din figurile 34 și 35.

Analizând datele prezentate în tabelul 42, se observă că, în majoritatea cazurilor, conținutul de N total al fosfaților de amoniu obținuți în urma neutralizării amoniacului cu acid fosforic tehnic, are valori ușor superioare celor obținute în cazul utilizării acidului fosforic de extracție. Același lucru se poate afirma și în cazul conținutului de fosfor total, exprimat sub formă de P_2O_5 total.

Prezența microelementelor nu influențează conținutul de N total și de P_2O_5 total, în cazul fosfaților de amoniu cu Cu^{2+} ; Mn^{2+} ; B^{3+} ; Co^{2+} ; Zn^{2+} ; Mo^{6+} și al fosfaților de amoniu cu conținut de Zn^{2+} și Cu^{2+} . În cazul fosfaților de amoniu cu conținut de Mn^{2+} și B^{3+} ; Mn^{2+} , Zn^{2+} și Cu^{2+} respectiv Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mo^{6+} și B^{3+} , se observă însă o diminuare a conținutului total de

macroelemente, de cca. 20% în cazul conținutului de N total, respectiv de cca. 11% în cazul conținutului de P_2O_5 total (valori raportate la conținutul de N total și P_2O_5 total din fosfații de amoniu fără microelemente).

Tabelul 42

Dependența conținutului de N_{total} (%) și $P_2O_5_{total}$ (%) de tipul acidului fosforic utilizat la neutralizare, al microelementelor și al concentrației acestora

Produs	N_{total} (%)		$P_2O_5_{total}$ (%)	
	H_3PO_4 extracție	H_3PO_4 tehnic	H_3PO_4 extracție	H_3PO_4 tehnic
Fosfați de amoniu	16,03	16,54	46,15	47,25
Fosfați de amoniu cu Cu^{2+}	16,15	16,70	48,20	47,82
Fosfați de amoniu cu Mn^{2+}	15,98	16,11	46,19	47,25
Fosfați de amoniu cu Co^{2+}	16,21	16,69	45,96	44,15
Fosfați de amoniu cu B^{3+}	16,10	16,34	47,31	47,18
Fosfați de amoniu cu Zn^{2+}	15,86	16,10	48,93	49,19
Fosfați de amoniu cu Mo^{6+}	16,29	16,46	47,31	48,19
Fosfați de amoniu cu Zn^{2+} și Cu^{2+}	15,76	16,21	43,58	45,16
Fosfați de amoniu cu Mn^{2+} și B^{3+}	13,98	14,18	43,26	44,31
Fosfați de amoniu cu Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}	14,39	13,64	41,00	42,61
Fosfați de amoniu cu Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mo^{6+} , B^{3+}	12,82	13,10	40,90	41,03

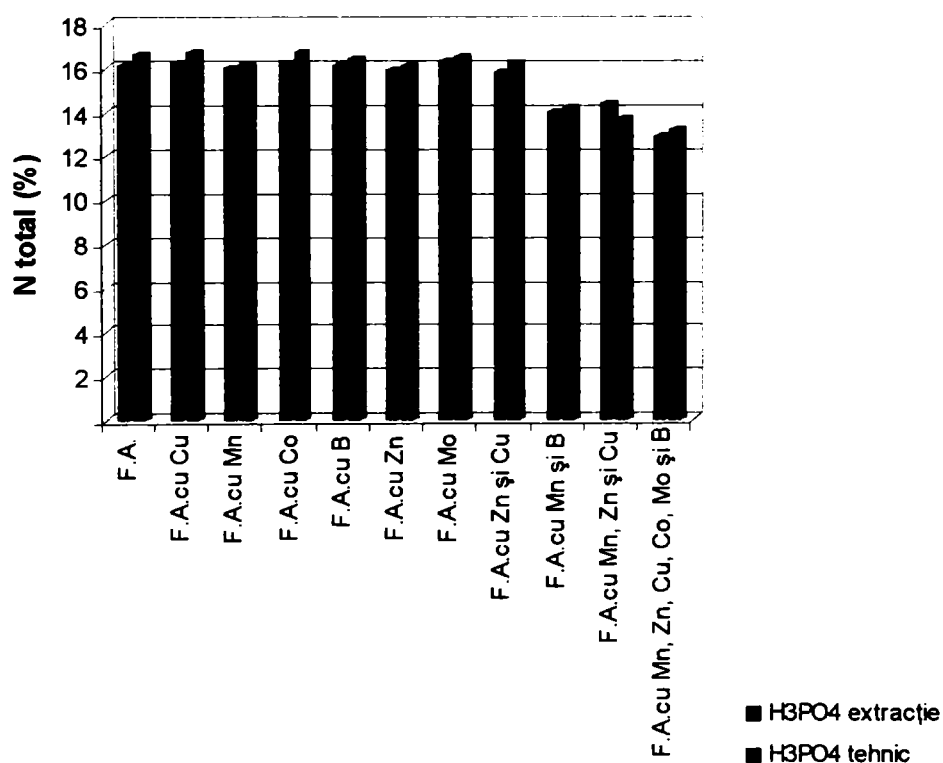


Figura 34. Dependența conținutului de N total (%) de tipul acidului fosforic și de microelementele prezente în sistem; FA-fosfați de amoniu

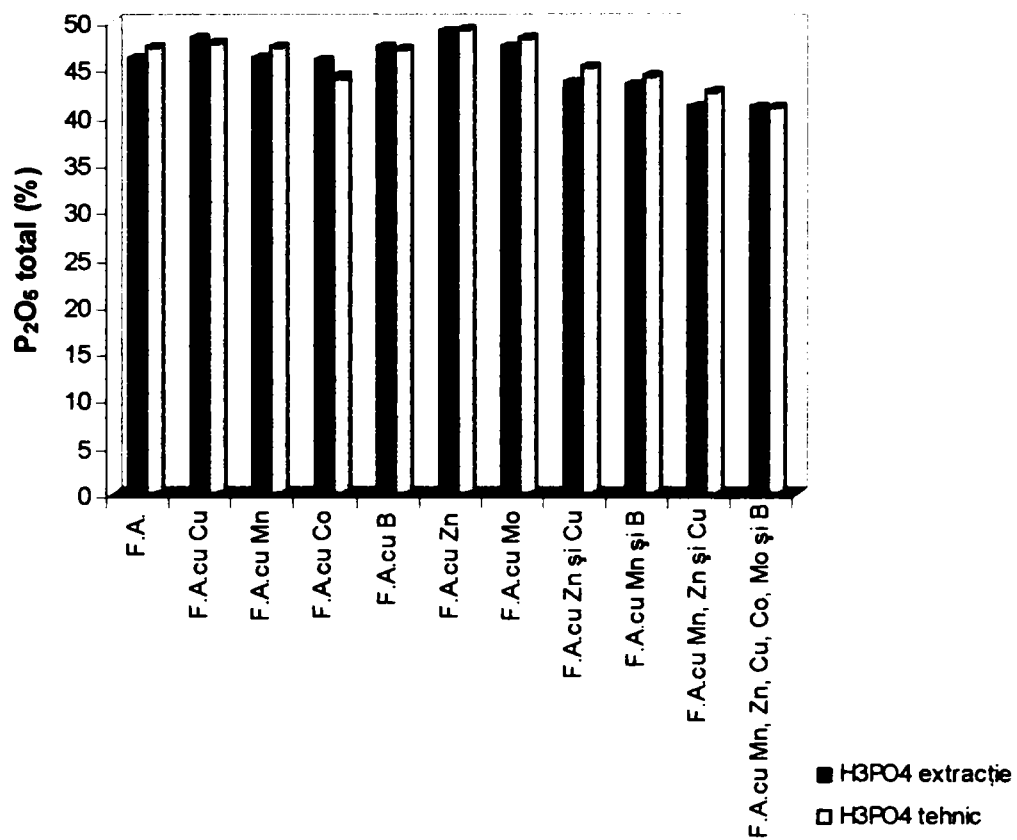


Figura 35. Dependența conținutului de P₂O₅ total (%) de tipul acidului fosforic și de microelementele prezente în sistem; FA – fosfați de amoniu

Capitolul VI

**STUDII ASUPRA MODALITĂȚILOR DE RECUPERARE
A METALELOR DIN ZGURA DE CUPTOR,
REZULTATĂ ÎN URMA PROCESULUI DE OBTINERE A OȚELULUI**

VI.1. Generalități

Pentru studiul posibilităților de recuperare a metalelor din zgură, în laborator au fost testate două tipuri de zgură și anume:

- zgura de furnal – rezultată în procesul de fabricație al fontei;
- zgura provenită din cuptorul Siemens-Martin – rezultată în procesul de fabricație al oțelului.

Caracteristicile fizico-chimice ale celor două tipuri de zgură sunt redate în tabelul 43:

Tabelul 43

Caracteristicile fizico-chimice ale materiei prime

Tip zgură	Stare agregare	Aspect	Culoare	Conținut în metale (%)											
				Na	Na ₂ O	K	K ₂ O	Ca	CaO	Mg	MgO	Fe	Fe ₂ O ₃	Mn	MnO
Zgură furnal	solidă	praf	Alb-cenușiu	0,24	0,33	0,33	0,4	34,3	48	2,7	4,5	1,96	2,8	1,37	1,77
Zgură cuptor	solidă	masă casantă	Negru-verzui	-	-	-	-	26,5	37,1	8,7	14,5	21,0	30,0	11,7	15,2

Studiind datele din tabel, se observă că, zgura rezultată din procesul de fabricație al oțelului în cuptor Siemens-Martin, nu conține sodiu și potasiu. Conținutul în calciu are valori relativ apropiate (48% pentru zgura de furnal și 37,1% pentru zgura de cuptor). Conținutul în magneziu diferă, fiind de aproximativ 3 ori mai scăzut în cazul zgurii de furnal. Aceleași conținuturi relativ scăzute se înregistrează și în cazul fierului și manganului, care, în cazul zgurii rezultate din procesul de obținere a oțelului, sunt de aproximativ 15 ori mai mari, decât în zgura de furnal.

Prezența sodiului și a potasiului, precum și conținutul foarte redus de microelemente (fier și mangan), nu recomandă utilizarea zgurii de furnal ca materie primă pentru recuperarea microelementelor în vederea utilizării acestora la obținerea fosfaților de amoniu cu microelemente.

Zgura rezultată în urma procesului de fabricare a oțelului în cuptoare Siemens-Martin, se prezintă sub forma unui amestec de particule cu granulație diferită și are următoarea compoziție granulometrică, prezentată în tabelul 44:

Tabelul 44

Compoziția granulometrică a zgurii de cuptor

Fracția	F ₁ > 1250 μm	F ₂ 1250 - 800μm	F ₃ 800 - 400μm	F ₄ 400 - 250μm	F ₅ 250 - 90μm	F ₆ < 90μm
Conținut (%)	24,74	1,22	6,11	8,34	25,19	34,37

Pentru cercetările experimentale în vederea recuperării metalelor din zgura rezultată în procedeul de obținere a oțelului, s-au utilizat fracțiunile F₅ (> 90μm) și F₆ (< 90μm).

Probe din aceste fracțiuni au fost supuse analizei chimice prin dezagregare [124, 138, 149], urmată de determinarea cantitativă a metalelor. Rezultatele analizelor chimice sunt redată în tabelul 45:

Tabelul 45

Conținutul în metale al fracțiunilor F₅ și F₆ din zgura rezultată în procesul de obținere a oțelului

Fracțiunea	Conținut (%)							
	Ca	CaO	Mg	MgO	Fe	Fe ₂ O ₃	Mn	MnO
F ₅ (250 - 91μm)	26,51	37,12	8,0	13,3	18,75	26,78	10,15	13,10
F ₆ (< 90μm)	21,54	30,16	8,70	14,5	21,03	30,04	11,76	15,18

Din datele din tabel, se observă o variație foarte redusă a conținutului pentru toate cele 4 metale analizate.

VI.2. Modul de lucru

Extracția metalelor din zgură, s-a realizat prin dizolvarea materiei prime în acid clorhidric și acid azotic, de diferite concentrații, la diferite raporturi între faza lichidă (acidul de extracție) : faza solidă (zgura), și la diferite intervale de timp.

Conținutul de calciu, magneziu, fier și mangan a fost determinat prin metoda spectroscopiei de absorbție atomică (conform paragrafului V.1.), cu un spectrofotometru de absorbție atomică VARIAN SPECTRA 110, în flacără aer – acetilenă. Condițiile de analiză sunt prezentate în tabelul 46:

Tabelul 46

Condițiile de analiză ale calciului, magneziului, fierului și manganului,
prin metoda spectrometriei de absorbție atomică

Parametrii	Metalul			
	Ca	Mg	Fe	Mn
Tipul flăcării	Aer – acetilenă	Aer – acetilenă	Aer – acetilenă	Aer – acetilenă
Debit aer (l/min)	10	10	10	10
Debit acetilenă (l/min)	1,5	2	1,5	1,5
Intensitatea curent lampă (mA)	14	5	5	3
Lungimea de undă λ (nm)	422,7	202,6	392	279,5
Lățimea benzii (nm)	0,5	1	0,2	0,2

VI.2.1. Analiza acidului clorhidric folosit la extracție

Extracția metalelor din zgura de cuptor, s-a realizat cu acid clorhidric, a cărei compoziție chimică este prezentată în tabelul 47:

Tabelul 47

Analiza chimică ale acidului clorhidric utilizat la extracția metalelor din zgură

Tip de HCl	Conținut HCl (g/l)	Conținut Fe (mg/l)
HCl 10%	107	8
HCl 15%	160	12,4
HCl 25%	220	16,9
HCl 32%	370	28,3

Concentrația acidului clorhidric a fost determinată prin metoda volumetrică [127].

Conținutul în fier, a fost determinat prin metoda spectrometriei de absorbție atomică, în condițiile prezentate în tabelul 46.

VI.2.2. Analiza acidului azotic tehnic folosit la extracție

Extracția metalelor din zgură s-a realizat cu acid azotic, a cărei compoziție chimică este prezentată în tabelul 48:

Tabelul 48

Analiza chimică a acidului azotic utilizat la extracția metalelor

Tip HNO ₃	Conținut HNO ₃ (g/l)
HNO ₃ 25 %	297,2
HNO ₃ 54%	725

VI.2.3. Raportul de extracție lichid:solid

Pentru a studia influența raportului dintre faza lichidă (acidul utilizat la extracție) și cea solidă (zgura), asupra gradului de extracție al metalelor, extracția s-a realizat la diferite raporturi lichid: solid, și anume: 4:1; 5:1; 6:1; 8:1 și 10:1.

VI.2.4. Timpul de extracție

Un parametru important în studiul posibilităților de extracție a metalelor din zgura de furnal și cea rezultată în procesul de obținere a oțelului în cuptorul Siemens-Martin, îl reprezintă timpul de extracție. Pentru determinarea condițiilor optime ale acestui proces, extracția metalelor s-a realizat la diferite intervale de timp și anume: 5; 10; 15; 30; 45; 60 și 75 minute.

EXTRAGEREA METALELOR DIN ZGURA DE CUPTOR REZULTATĂ ÎN URMA PROCESULUI DE FABRICARE A OȚELULUI, ÎN CUPTOARE SIEMENS-MARTIN

VI.3. Studii asupra procedeeilor de extragere a metalelor din zgura de cuptor, cu acid clorhidric

Pentru studiul posibilităților de extragere a metalelor din zgura de cuptor, rezultată în urma procesului de fabricare a oțelului în cuptoare Siemens-Martin, s-a lucrat pe cele 2 fracțiuni de zgură separate, și anume F_5 (90-250 μ m) și F_6 (< 90 μ m). Aceste fracțiuni au fost supuse extracției în acid clorhidric de diferite concentrații (15%; 32%), la raporturi lichid:solid = 4:1; 5:1; 6:1; 8:1; 10:1 și diferite valori ale timpului de extracție (5; 10; 15; 30 minute). În extras, s-a determinat conținutul (%) de calciu; magneziu; fier și mangan, și s-a calculat gradul de extragere.

A. Frațiunea 90-250 μ m

VI.3.1. Extracția în acid clorhidric 15%

Rezultatele experimentale obținute la extracția metalelor din zgura de cuptor, fracțiunea F_5 (90-250 μ m), utilizând acid clorhidric 15%, sunt redată în tabelul 49:

Tabelul 49

Dependența concentrației soluțiilor obținute la tratarea zgurii de cuptor, cu o soluție de acid clorhidric 15%, funcție de raportul l:s și timpul de extracție, pentru fracțiunea (90-250 μ m)

Raport l:s	Timp (min.)	C_{Ca} (g/l)	C_{Mg} (g/l)	C_{Fe} (g/l)	C_{Mn} (g/l)
4:1	5	15,76	5,30	13,60	3,24
	10	16,02	5,67	13,90	2,92
	15	18,02	5,75	14,27	3,47
	30	18,18	6,72	14,85	3,47
5:1	5	13,67	8,01	16,17	7,66
	10	13,96	8,25	16,37	8,43
	15	14,17	8,29	16,47	8,47
	30	14,17	8,66	16,37	8,49
6:1	5	14,47	8,48	16,47	6,70
	10	14,91	9,03	17,14	7,84
	15	15,15	9,86	18,05	8,57
	30	15,33	10,00	18,22	8,42
8:1	5	13,22	7,96	16,44	10,39
	10	13,75	7,92	17,13	10,82
	15	13,83	8,78	17,19	11,00
	30	13,88	9,33	17,75	11,13
10:1	5	13,37	7,16	14,33	8,79
	10	13,79	7,40	14,36	8,91
	15	14,04	7,42	14,49	8,95
	30	14,04	7,48	14,51	9,01

a. Dependența gradului de extragere al Ca (α_{Ca}) din zgura de cuptor, de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Datele referitoare la dependența gradului de extragere a calciului din zgura de cuptor în funcție de raportul l:s și timpul de extracție, sunt prezentate în tabelul 50.

Tabelul 50

Dependența gradului de extragere al calciului din zgura de cuptor, în funcție de raportul l:s și timpul de extracție

Timp (min.)	Raportul l:s				
	4:1	5:1	6:1	8:1	10:1
0	0	0	0	0	0
5	29,31	31,73	40,32	49,17	62,20
10	29,79	32,41	41,53	51,12	64,17
15	33,50	32,90	42,21	51,42	65,31
30	33,81	32,90	42,70	51,60	65,31

Urmărind datele din tabelul 50 și figura 36, se constată că, gradul de separare al calciului, crește odată cu creșterea timpului de extracție la același raport l:s. Aceeași tendință de creștere se înregistrează și în cazul creșterii raportului l:s, la aceeași valoare a timpului de extracție. Gradul de extragere atinge valori ce depășesc 60% în cazul raportului l:s = 10:1 și timp de extracție cuprins între 5-30 minute.

Cele mai mari valori ale concentrației Ca^{2+} (18,02 g/l, respectiv 18,18 g/l) în soluția extractantă, s-au obținut la valori ale raportului l:s = 4:1 și timpi de extracție de 15, respectiv 30 minute.

Concentrația Ca^{2+} crește odată cu creșterea timpului de extracție la aceleași valori ale raportului l:s și prezintă o tendință descrescătoare odată cu creșterea raportului de extracție l:s de la 4:1 la 10:1.

Curbele de răspuns ale variației gradului de separare al calciului din zgura de cuptor, prin extracție în acid clorhidric 15%, calculate ca funcții ale raportului l:s, la diferite valori ale timpului de extracție, sunt redată prin expresiile logaritmice de mai jos:

l:s = 4:1	$y = 3,3450 \ln x + 23,199$	$r = 0,997$
l:s = 5:1	$y = 3,3865 \ln x + 23,879$	$r = 0,992$
l:s = 6:1	$y = 4,3571 \ln x + 30,639$	$r = 0,994$
l:s = 8:1	$y = 5,3049 \ln x + 37,359$	$r = 0,993$
l:s = 10:1	$y = 6,7081 \ln x + 47,221$	$r = 0,993$

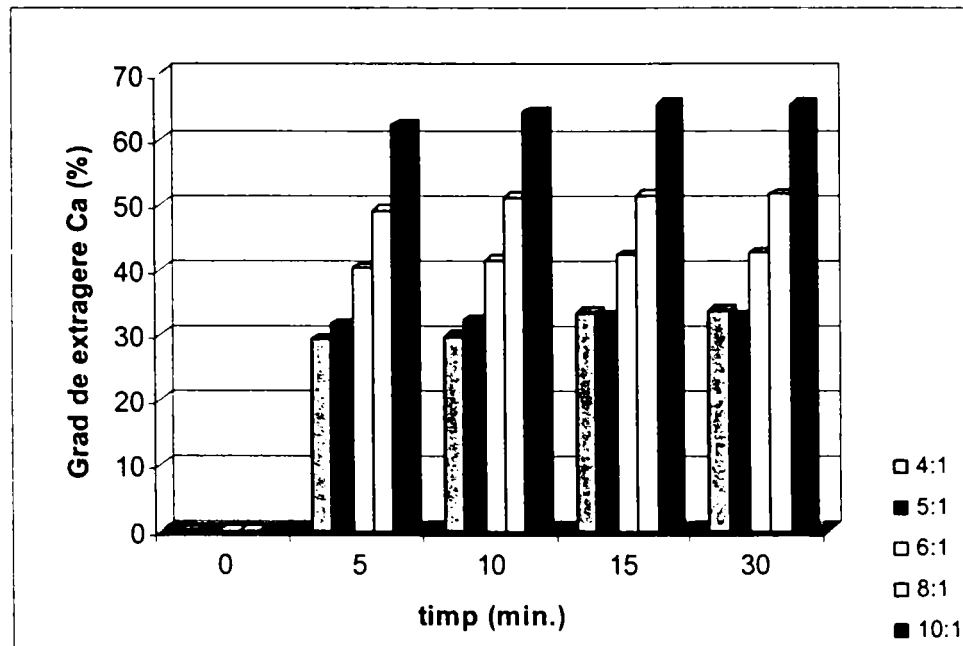


Figura 36. Dependența gradului de extragere al calciului, funcție de raportul l:s și timpul de extracție

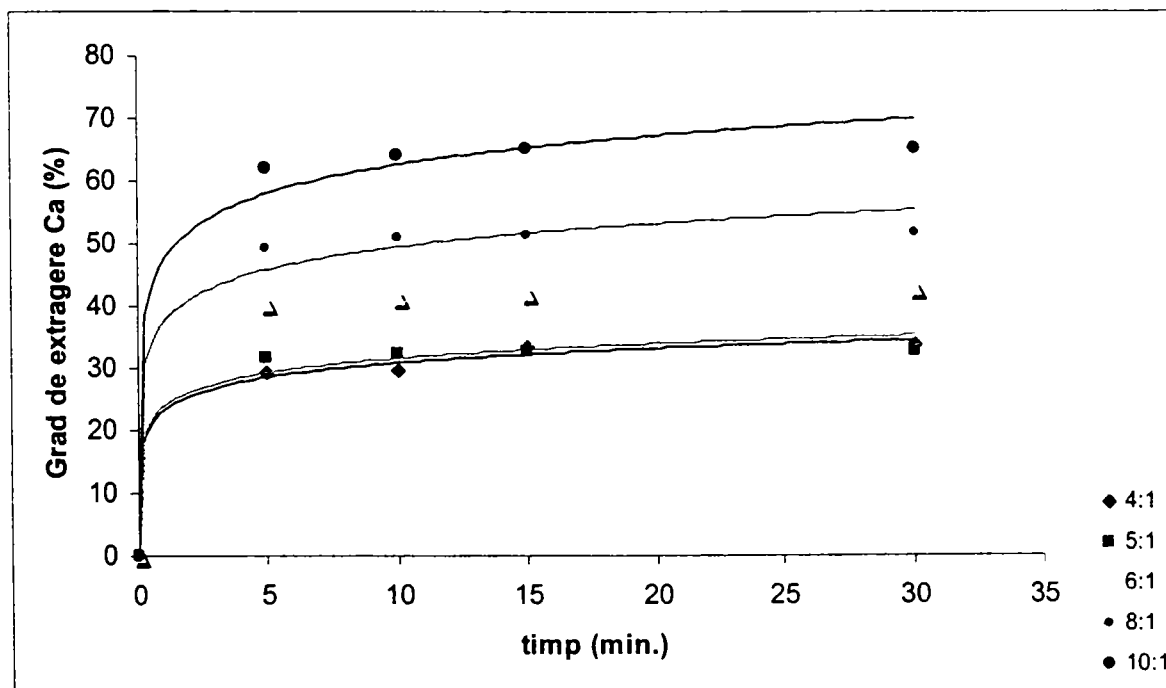


Figura 37. Dependența gradului de extragere al calciului din zgura de cuptor, de timp și raportul l:s

b. Dependența gradului de extragere al magneziului (α_{Mg}) din zgura de cuptor, de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Datele referitoare la dependența gradului de extragere al magneziului din zgura de cuptor în funcție de raportul l:s și timpul de extracție, sunt prezentate în tabelul 51 și figura 38.

Tabelul 51

Dependența gradului de extragere al magneziului din zgura de cuptor, de raportul l:s și timpul de extracție

Timp (min.)	Raportul l:s				
	4:1	5:1	6:1	8:1	10:1
0	0	0	0	0	0
5	24,15	46,05	58,51	73,71	82,36
10	26,17	47,42	62,28	73,37	85,16
15	26,51	47,65	68,00	81,37	85,28
30	30,97	49,82	68,90	86,40	86,07

Gradul de extragere al magneziului din zgura de cuptor, prezintă aceeași tendință crescătoare, ca și în cazul separării calciului, și atinge valoarea maximă de 86,4%, în cazul unui raport l:s = 8:1 și la un timp de extracție de 30 minute.

Concentrația Mg^{2+} din soluția extractantă este cuprinsă în domeniul 5,30÷10 g/l, cele mai mari valori, de 9,86, respectiv 10 g/l fiind obținute la un raport l:s = 6:1 și timpi de extracție de 15, respectiv 30 minute.

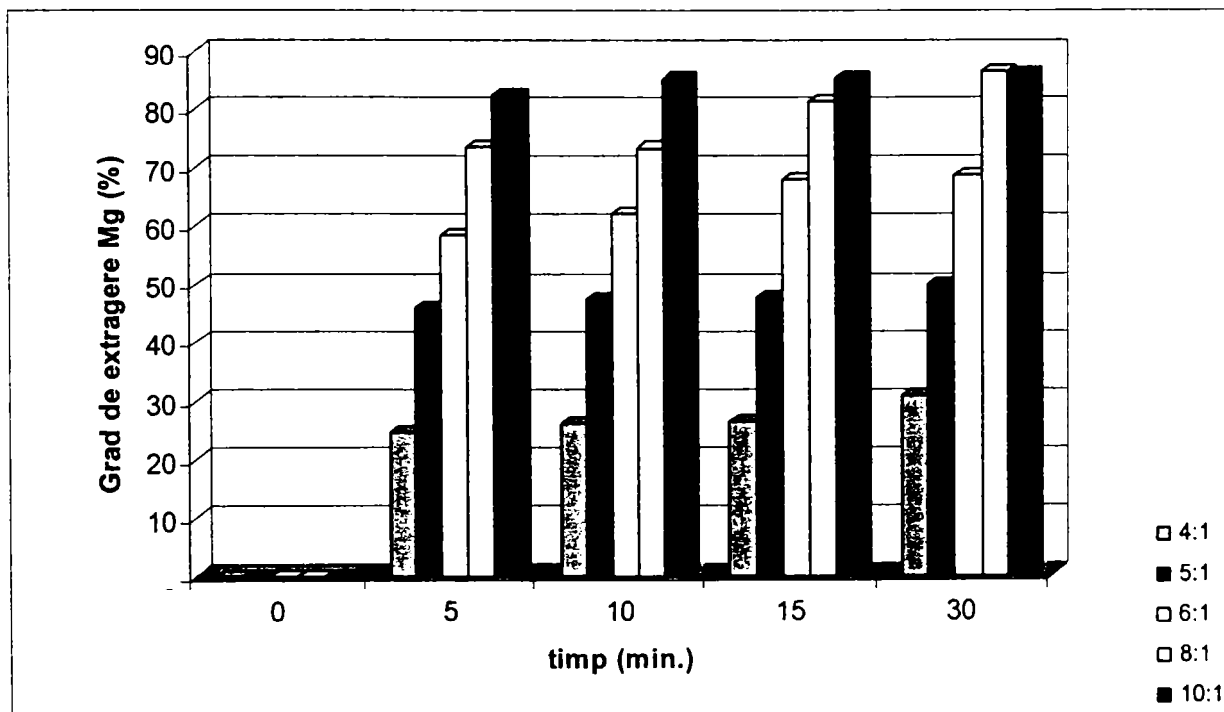


Figura 38. Dependența gradului de extragere al magneziului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

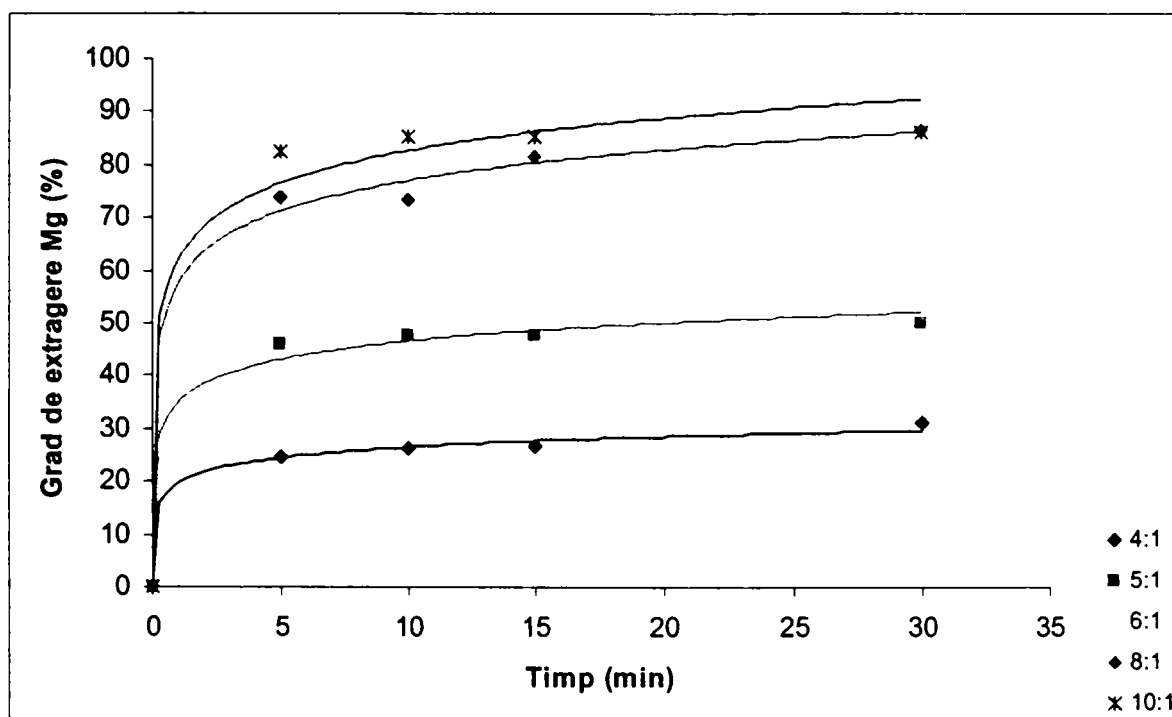


Figura 39. Dependența gradului de extragere al magneziului din zgura de cuptor, de timpul de extracție și raportul lichid:solid

Curbele de răspuns ale dependenței gradului de extragere al magneziului în HCl 15%, din zgura de cuptor, calculate ca funcții ale raportului l:s, la diferite valori ale timpului de extracție, sunt redată în figura 39 și au următoarea expresie matematică:

l:s = 4:1	$y = 2,8856 \ln x + 19,823$	$r = 0,997$
l:s = 5:1	$y = 5,0003 \ln x + 35,074$	$r = 0,995$
l:s = 6:1	$y = 6,8289 \ln x + 47,286$	$r = 0,998$
l:s = 8:1	$y = 8,3465 \ln x + 57,773$	$r = 0,998$
l:s = 10:1	$y = 8,8368 \ln x + 62,272$	$r = 0,993$

Tendența crescătoare a variației gradului de extracție al magneziului este cu atât mai pronunțată, cu cât raportul l:s este mai mare.

c. Dependența gradului de extragere al fierului (α_F) din zgura de cuptor, de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Valorile determinate ale gradului de extragere al fierului din zgura de cuptor, la diferite raporturi lichid:solid și timpi de extracție, sunt prezentate în tabelul 52 și figura 40.

Tabelul 52

Dependența gradului de extragere al fierului din zgura de cuptor, de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Timp (min.)	Raportul l:s				
	4:1	5:1	6:1	8:1	10:1
0	0	0	0	0	0
5	25,51	38,51	49,92	62,52	68,24
10	26,48	38,99	48,97	65,14	68,38
15	27,19	39,22	51,59	65,38	69,03
30	28,29	38,99	52,06	67,52	69,12

Gradul de extragere al fierului din zgura de cuptor, are o tendință crescătoare, atât cu creșterea timpului de extracție, la aceeași valoare l:s, precum și cu creșterea raportului l:s, la aceeași valoare a timpului de extracție. Această creștere este mai pronunțată în cazul creșterii raportului l:s. Pentru valori ale raportului l:s de 8:1 și 10:1, α_{Fe} ale valori apropiate, ușor mai scăzute în cazul l:s = 8:1.

Gradul de extragere al fierului are valoarea maximă de 69,12%, calculată la un raport l:s = 10:1, la un timp de extracție de 30 minute.

Concentrația Fe^{3+} în soluția extractantă înregistrează cele mai mari valori, ce depășesc 18 g/l, pentru un raport l:s = 6:1 și timpi de extracție de 15, respectiv 30 minute.

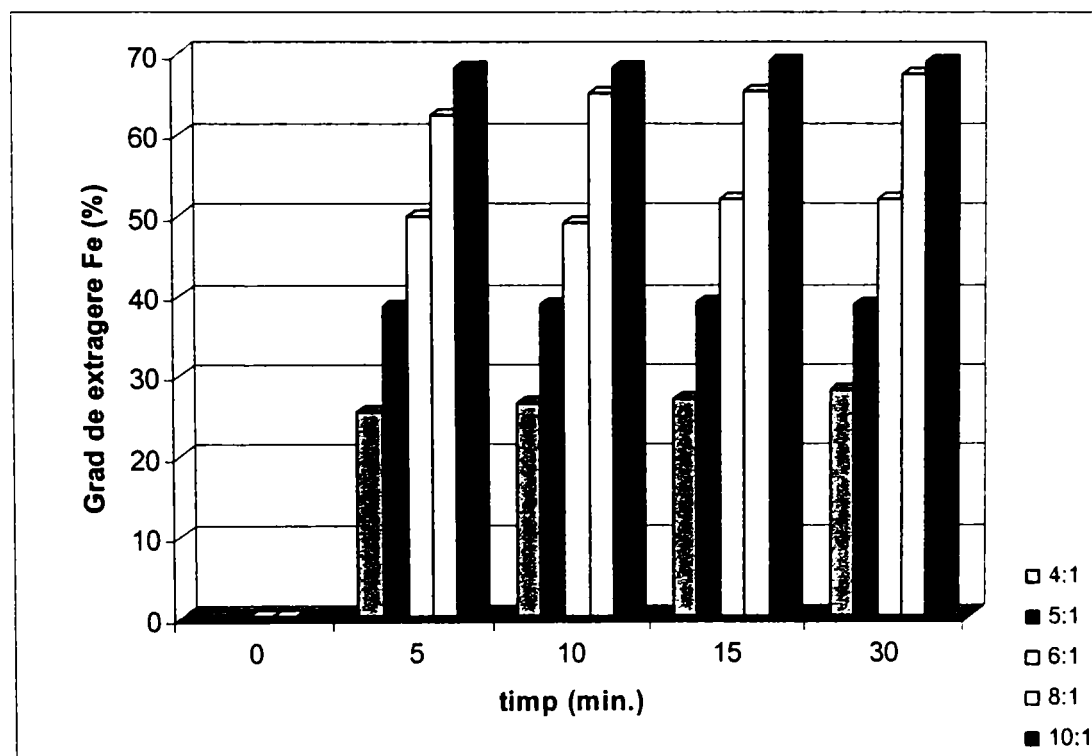


Figura 40. Dependența gradului de extragere al fierului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Curbele de răspuns ale gradului de extragere al fierului în acid clorhidric 15%, din zgura de cuptor, calculate ca funcții ale raportului l:s, la diferite valori ale timpului de extracție, sunt redată în figura 41 și au următoarea expresie matematică:

l:s = 4:1	$y = 2,8241 \ln x + 19,736$	$r = 0,997$
l:s = 5:1	$y = 4,0458 \ln x + 28,623$	$r = 0,995$
l:s = 6:1	$y = 5,2993 \ln x + 37,288$	$r = 0,993$
l:s = 8:1	$y = 6,8215 \ln x + 47,864$	$r = 0,995$
l:s = 10:1	$y = 7,1405 \ln x + 50,508$	$r = 0,990$

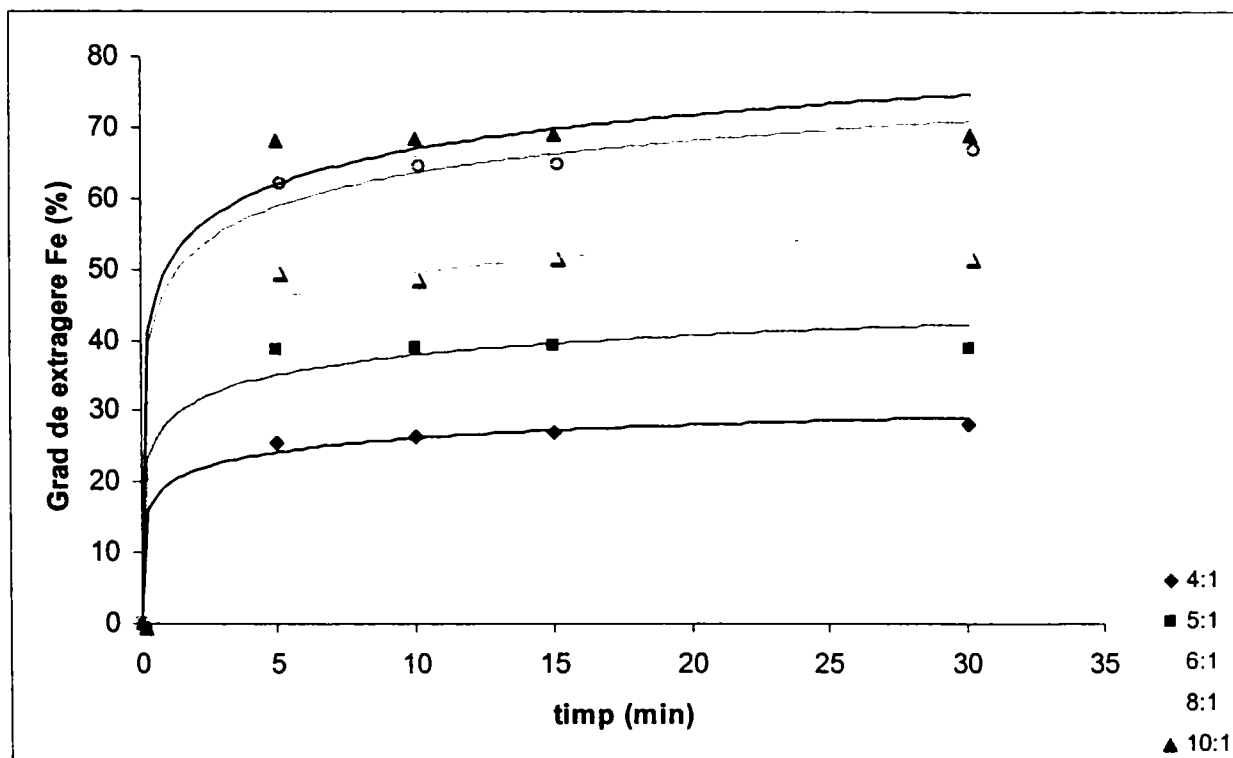


Figura 41. Dependența gradului de extragere al fierului din zgura de cuptor, de timpul de extracție și raportul lichid:solid

d. Dependența gradului de extragere al manganului (α_{Mn}) din zgura de cuptor, de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Valorile determinate ale gradului de extragere al manganului din zgura de cuptor, la diferite rapoarturi lichid:solid și timpi de extracție, sunt prezentate în tabelul 53 și figura 42.

Analizând datele prezentate, se constată că, cele mai mici valori ale gradului de extragere al Mn, au fost calculate pentru raportul l:s = 4:1. În această situație, valoarea maximă obținută la un timp de extracție de 30 minute, este de 33,81%.

Cele mai mari valori ale gradului de separare (cu cca.48%), au fost calculate pentru raportul l:s = 8:1, respectiv 10:1. În această situație, α_{Mn} are valori foarte apropiate calculate la aceleași valori ale timpului de extracție, fapt indicat și de reprezentarea grafică a curbelor de răspuns. În acest caz,

curba calculată pentru raportul l:s = 8:1, se suprapune peste curba calculată pentru raportul l:s = 10:1.

Concentrația Mn^{2+} (g/l) din soluția extractantă variază în domeniul 2,9÷11,1 g/l, cele mai mari valori, de 11,00 g/l, respectiv 11,13 g/l au fost determinate la un raport l:s = 8:1 și timpi de extracție de 15 și 30 minute.

Tabelul 53

Dependența gradului de extragere al manganului din zgura de cuptor, de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Timp (min.)	Raportul l:s				
	4:1	5:1	6:1	8:1	10:1
0	0	0	0	0	0
5	11,03	32,61	34,18	72,70	75,14
10	9,95	35,86	40,00	75,66	76,21
15	11,82	36,06	43,74	76,94	76,48
30	11,82	36,15	43,95	77,83	77,05

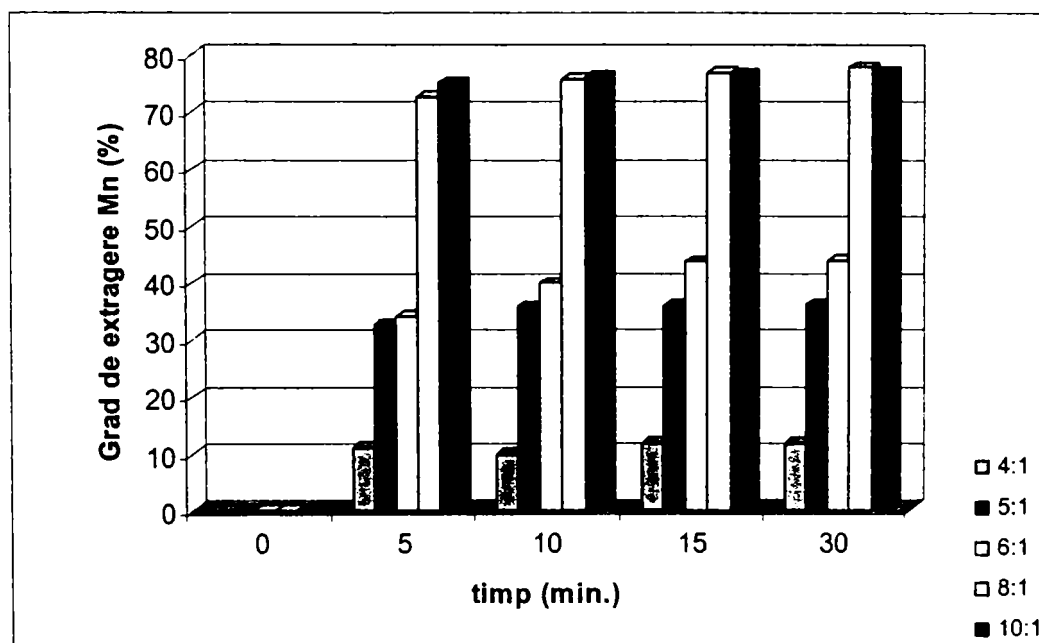


Figura 42. Dependența gradului de extragere al manganului de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Curbele de răspuns ale α_{Mn} extras în acid clorhidric 15%, din zgura de cuptor, calculate ca funcții ale raportului l:s, la diferite valori ale timpului de extracție, sunt redată în figura 43 și au următoarea expresie matematică:

l:s = 4:1	$y = 1,1724 \ln x + 8,1942$	$r = 0,989$
l:s = 5:1	$y = 3,6936 \ln x + 25,836$	$r = 0,995$
l:s = 6:1	$y = 4,3301 \ln x + 29,678$	$r = 0,995$
l:s = 8:1	$y = 7,9304 \ln x + 55,688$	$r = 0,995$
l:s = 10:1	$y = 7,9332 \ln x + 56,036$	$r = 0,991$

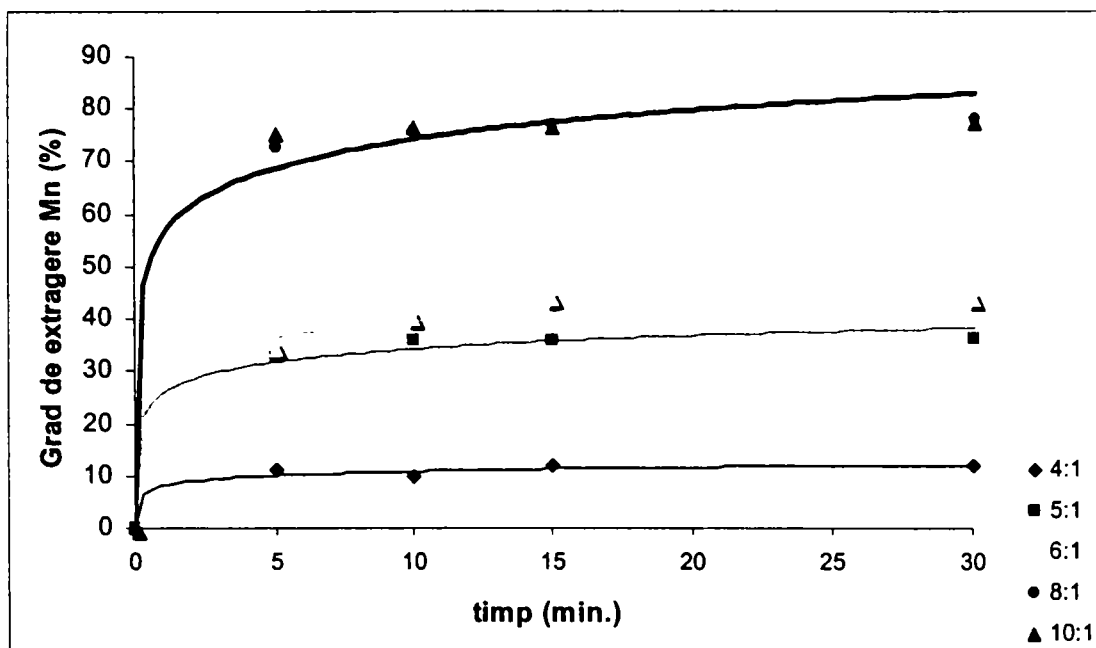


Figura 43. Dependența gradului de extragere al manganului din zgura de cuptor, de timp și raportul lichid:solid

VI.3.2. Extracția în acid clorhidric 32%

Rezultatele experimentale obținute la extracția metalelor din zgura de cuptor, fracțiunea $F_5(90-250\mu\text{m})$, utilizând acid clorhidric 32%, sunt redată în tabelul 54:

Tabelul 54

Dependența concentrației soluțiilor obținute la tratarea zgurii de cuptor cu o soluție de acid clorhidric 32%, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție, pentru fracțiunea (90 - 250 μm)

Rap. l:s	Timp (min.)	Ca	Mg	Fe	Mn
		(%)	(%)	(%)	(%)
4:1	5	38,98	16,10	35,77	12,72
	10	39,42	16,52	36,24	13,28
	15	40,73	16,57	36,27	13,58
	30	40,73	16,71	36,38	13,61
5:1	5	34,25	15,55	30,95	12,33
	10	34,54	15,65	33,15	12,53
	15	34,63	15,81	33,93	13,39
	30	34,92	15,98	34,95	13,37
6:1	5	31,34	13,67	30,62	13,59
	10	31,50	13,79	31,16	14,73
	15	32,01	13,83	31,21	15,21
	30	32,03	13,94	31,21	15,53
8:1	5	24,04	10,33	23,25	11,90
	10	24,18	10,37	23,50	12,03
	15	24,52	10,41	23,71	12,07
	30	24,59	10,41	23,72	12,07
10:1	5	19,70	8,38	19,24	10,09
	10	19,82	8,39	19,24	10,09
	15	19,82	8,43	19,50	10,36
	30	20,00	8,43	19,53	10,41

a. Dependența gradului de extragere al calciului (α_{Ca}) din zgura de cuptor de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Valorile determinate ale gradului de separare al calciului din zgura de cuptor, la diferite raporturi lichid:solid și timp de extracție, sunt prezentate în tabelul 55 și figura 44.

Tabelul 55

Dependența gradului de extragere al calciului din zgura de cuptor, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Timp (min.)	Raportul l:s				
	4:1	5:1	6:1	8:1	10:1
0	0	0	0	0	0
5	72,46	79,47	87,31	89,36	91,64
10	73,28	80,15	87,83	89,91	92,18
15	75,71	80,36	89,17	91,16	92,20
30	75,71	81,04	89,23	91,42	93,02

Gradul de extragere al calciului din zgura de cuptor, rezultată în urma fabricării oțelului, prin extracție în acid clorhidric 32% are valori ce depășesc pragul de 70%, pentru valori ale timpului de extracție mai mari sau egale cu 5 minute. Valoarea maximă atinsă de α_{Ca} este de 93% și a fost determinată pentru un raport l:s = 10:1 și un timp de extracție de 30 minute.

Valorile determinate pentru α_{Ca} la raportul l:s = 8:1 și 10:1 sunt foarte apropiate, fapt evidențiat și de expresiile matematice ale curbelor de răspuns, care în acest caz, se suprapun (figura 45).

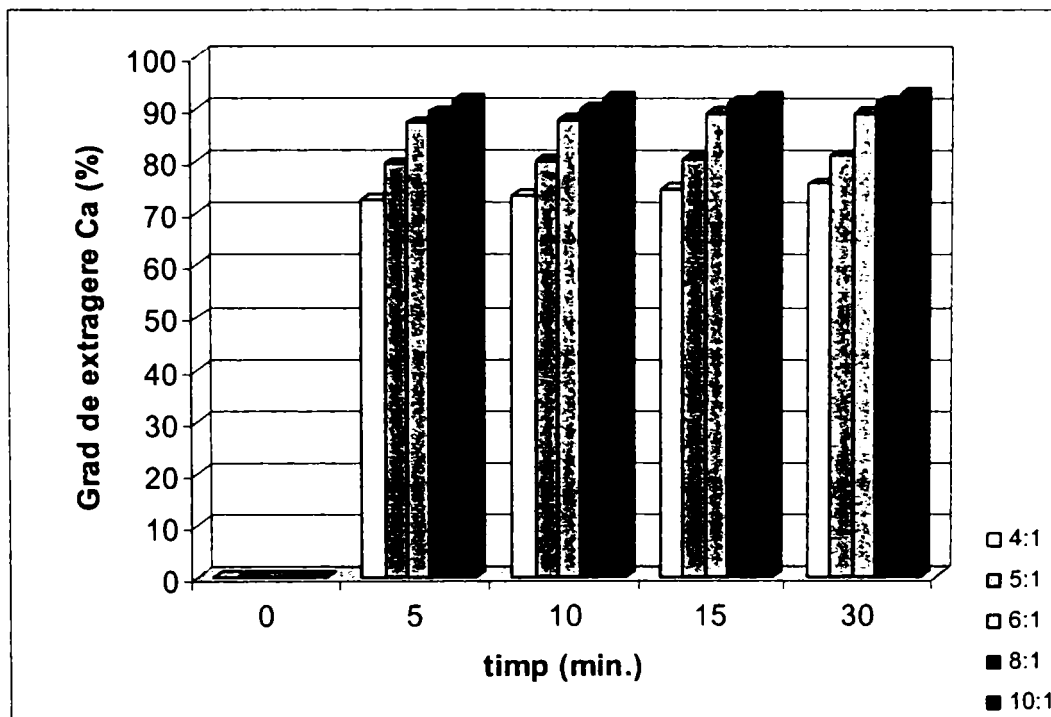


Figura 44. Dependența gradului de extragere al calciului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Concentrația Ca^{2+} în soluția extractantă scade odată cu creșterea raportului de extracție l:s, de la valori ce depășesc 39 g/l (l:s = 4:1), la 19 g/l (l:s = 10:1). Cele mai mari valori ale concentrației Ca^{2+} , de 40,73 g/l, au fost determinate la un raport l:s = 4:1 și la timpuri de extracție de 15 respectiv 30 minute.

Curbele de răspuns ale gradului de extragere al calciului în acid clorhidric 32%, din zgura de cuptor, calculate ca funcții ale raportului l:s, la diferite valori ale timpului de extracție, sunt redată în figura 45 și au următoarea expresie matematică:

l:s = 4:1	$y = 7,7268 \ln x + 54,421$	$r = 0,993$
l:s = 5:1	$y = 8,3475 \ln x + 59,006$	$r = 0,990$
l:s = 6:1	$y = 9,1986 \ln x + 64,98$	$r = 0,991$
l:s = 8:1	$y = 9,5904 \ln x + 67,836$	$r = 0,990$
l:s = 10:1	$y = 9,5904 \ln x + 67,836$	$r = 0,990$

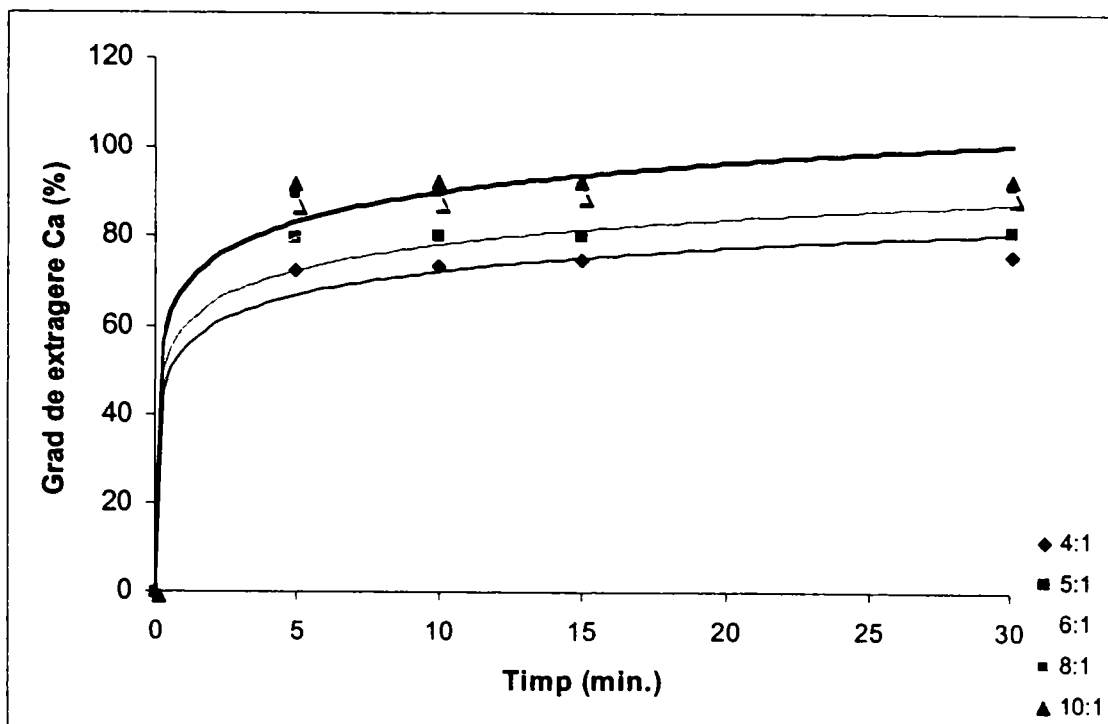


Figura 45. Dependenta gradului de extragere al calciului din zgura de cuptor, de timp și raportul lichid:solid

b. Dependenta gradului de extragere al magneziului (α_{Mg}) din zgura de cuptor de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Valorile determinate ale gradului de extragere al magneziului din zgura de cuptor, la diferite raporturi lichid:solid și timpi de extracție, sunt prezentate în tabelul 56 și figura 46.

Tabelul 56

Dependenta gradului de extragere al magneziului din zgura de cuptor, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Timp (min.)	Raportul l:s				
	4:1	5:1	6:1	8:1	10:1
0	0	0	0	0	0
5	74,21	89,37	94,31	95,64	96,32
10	76,15	89,94	95,16	96,10	96,52
15	76,39	90,85	95,42	96,35	96,90
30	74,01	91,88	96,15	96,40	96,90

Gradul de extragere al magneziului din zgura de cuptor, crește atât cu creșterea timpului de extracție, la aceleași valori ale raportului l:s, cât și cu creșterea raportului l:s, la aceleași valori ale timpului de extracție.

Gradul de extragere al magneziului, atinge valori ce depășesc 90%, chiar de la raportul de extracție l:s = 5:1, iar valoarea maximă de 96,90% a fost calculată la un raport l:s = 10:1 și timpul de extracție de 15, respectiv 30 minute.

Concentrația Mg^{2+} din soluția de HCl 32% folosită la extracție, are aceeași tendință descrescătoare odată cu creșterea raportului l:s, ca și cea observată în cazul separării Ca^{2+} din zgura de cuptor. La un raport l:s = 10:1, valorile concentrației Mg^{2+} sunt aproximativ cu 50% mai mici decât cele corespunzătoare unui raport l:s = 4:1.

Din reprezentarea grafică (figura 46), se constată că, pentru raportul l:s = 6:1; 8:1 și 10:1, α_{Mg} are valori foarte apropiate.

Cele mai scăzute valori ale gradului de extragere al magneziului din zgura de cuptor, ce nu depășesc 75%, au fost calculate pentru raportul l:s = 4:1.

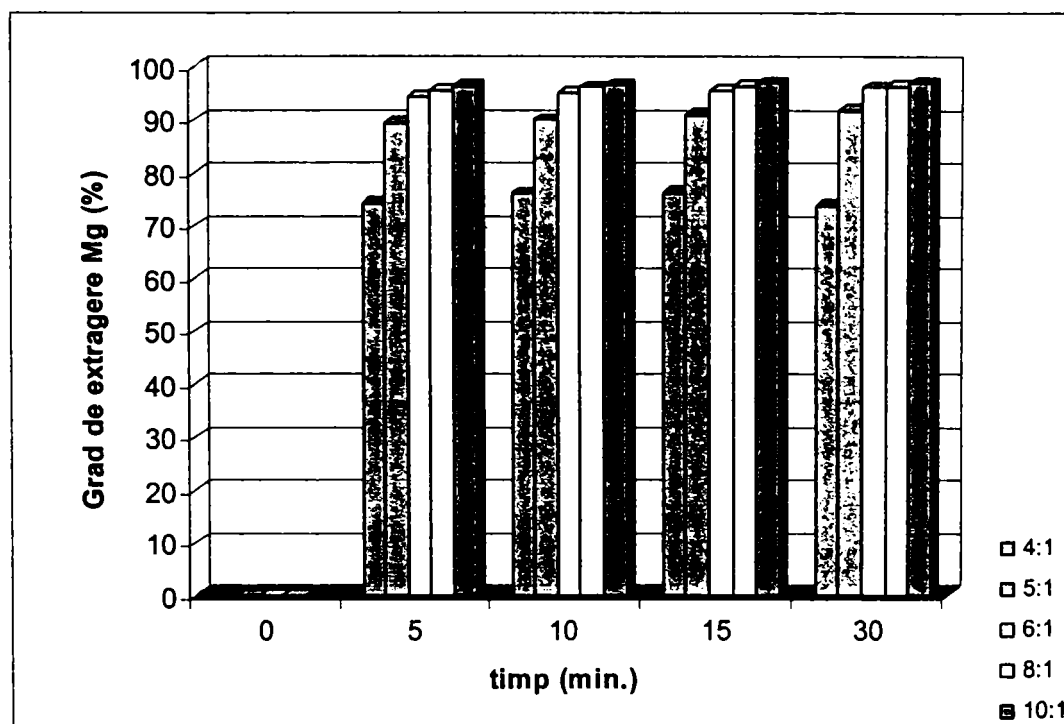


Figura 46. Dependența gradului de extragere al magneziului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Curbele de răspuns ale gradului de extragere al magneziului în acid clorhidric 32%, din zgura de cuptor, calculate ca funcții ale raportului l:s, la diferite valori ale timpului de extracție, sunt redate în figura 47 și au următoarea expresie matematică:

l:s = 4:1	$y = 7,8002 \ln x + 55,295$	$r = 0,987$
l:s = 5:1	$y = 9,4252 \ln x + 66,539$	$r = 0,991$
l:s = 6:1	$y = 9,9080 \ln x + 70,038$	$r = 0,990$
l:s = 8:1	$y = 10,038 \ln x + 71,077$	$r = 0,989$
l:s = 10:1	$y = 10,038 \ln x + 71,077$	$r = 0,989$

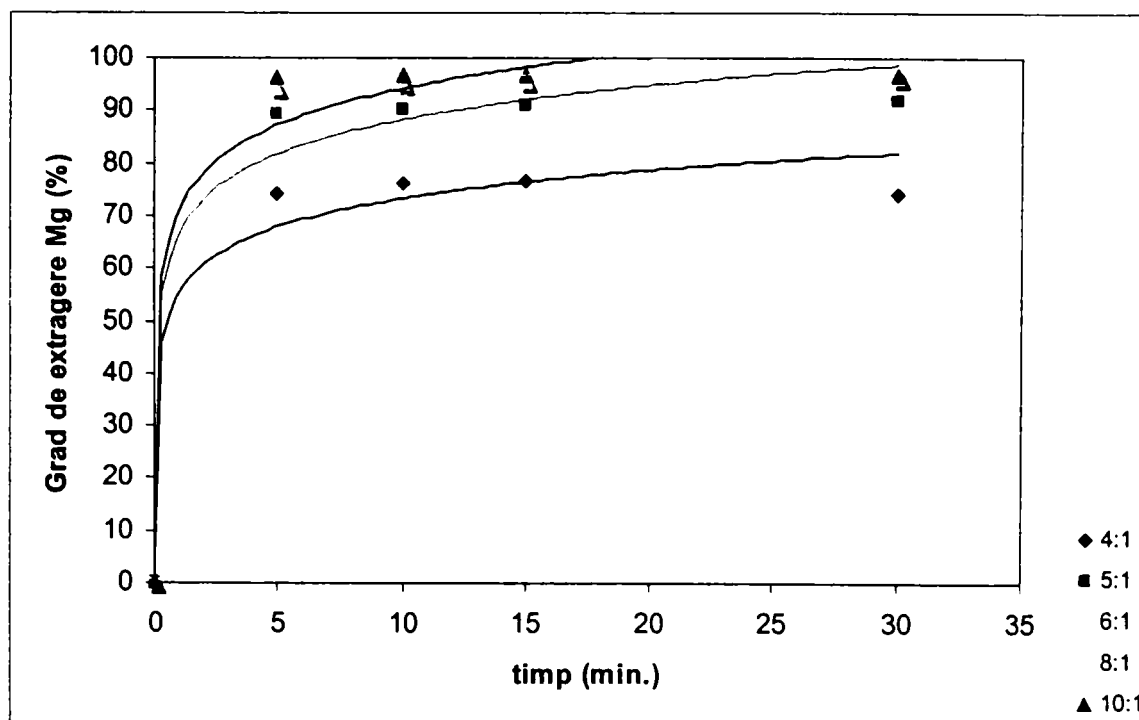


Figura 47. Dependenta gradului de extragere al magneziului din zgura de cuptor, de timp și raportul lichid:solid

c. Dependenta gradului de extragere al fierului (α_F) din zgura de cuptor de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Valorile determinate ale gradului de extragere al fierului din zgura de cuptor, la diferite rapoarturi lichid:solid și timpi de extracție, sunt prezentate în tabelul 57 și figura 48.

Tabelul 57

Dependenta gradului de extragere al fierului din zgura de cuptor, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Timp (min.)	Raportul l:s				
	4:1	5:1	6:1	8:1	10:1
0	0	0	0	0	0
5	68,15	73,70	87,15	88,42	91,64
10	69,03	78,93	89,92	89,36	91,62
15	69,10	80,83	89,17	90,15	92,86
30	69,30	83,21	89,17	90,20	93,00

Gradul de extragere al fierului din zgura de cuptor rezultată în urma procesului de obținere a oțelului în cuptoare Siemens-Martin, atinge valoarea maximă de 93%, calculată la un raport l:s = 10:1 și la un timp de extracție de 30 minute.

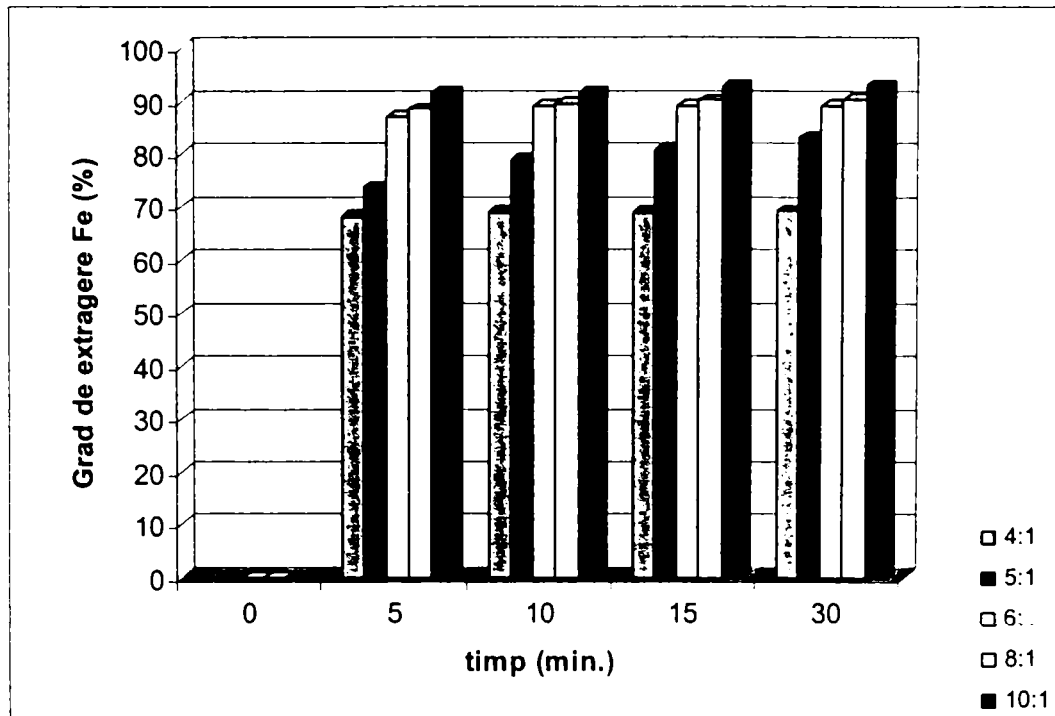


Figura 48. Dependența gradului de extragere al fierului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Concentrația Fe^{3+} din soluția extractantă are valori cuprinse în domeniul $36,3 \div 19,2$ g/l, scăzând odată cu creșterea raportului de extracție l:s de la 4:1 la 10:1.

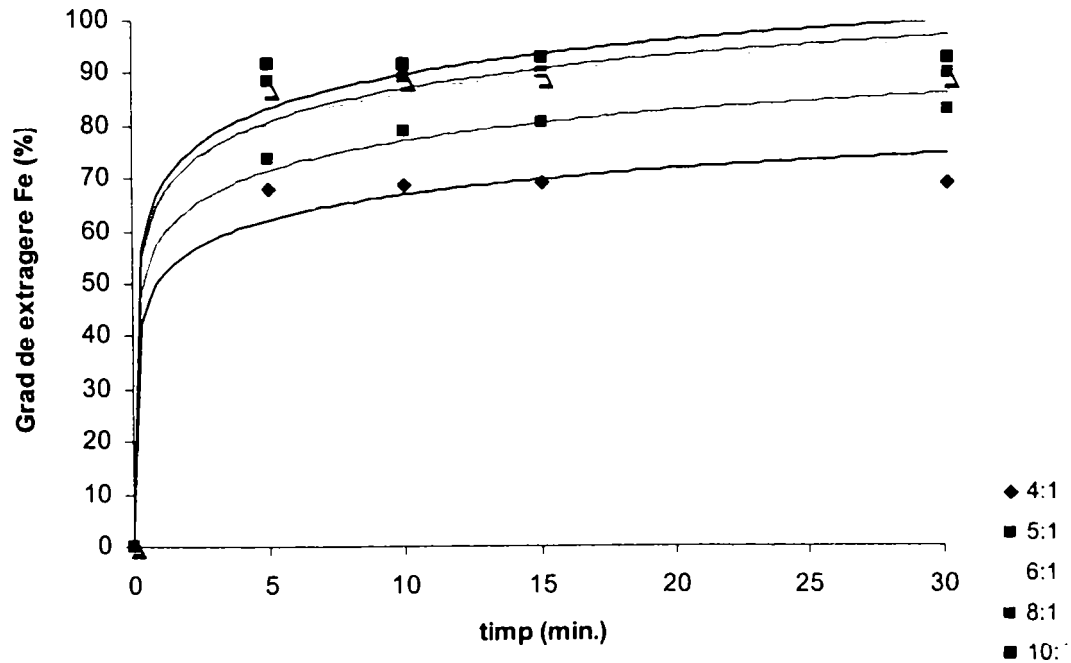


Figura 49. Dependența gradului de extragere al fierului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Curbele de răspuns ale α_{Fe} extras în acid clorhidric 32%, din zgura de cuptor, calculate ca funcții ale raportului l:s, la diferite valori ale timpului de extracție, sunt redată în figura 49 și au următoarea expresie matematică:

$$\begin{array}{lll} l:s = 4:1 & y = 7,1632 \ln x + 50,656 & r = 0,990 \\ l:s = 5:1 & y = 8,3374 \ln x + 58,142 & r = 0,998 \\ l:s = 6:1 & y = 9,2217 \ln x + 65,16 & r = 0,991 \\ l:s = 8:1 & y = 9,3144 \ln x + 65,826 & r = 0,991 \\ l:s = 10:1 & y = 9,5956 \ln x + 67,849 & r = 0,990. \end{array}$$

d. Dependența gradului de extragere al manganului (α_{Mn}) din zgura de cuptor de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Valorile determinate ale gradului de extragere al manganului din zgura de cuptor, la diferite raporturi lichid:solid și timpi de extracție, sunt prezentate în tabelul 58 și figura 50.

Tabelul 58

Dependența gradului de extragere al manganului din zgura de cuptor, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Timp (min.)	Raportul l:s				
	4:1	5:1	6:1	8:1	10:1
0	0	0	0	0	0
5	43,28	52,46	69,36	83,28	86,31
10	45,18	53,34	75,18	84,16	86,28
15	46,21	56,99	77,62	84,41	88,62
30	46,30	56,89	79,26	84,40	89,00

Gradul de extragere al manganului din zgura de cuptor, prezintă aceeași tendință crescătoare cu creșterea raportului l:s și a timpului de extracție, încadrându-se în domeniul 43 ÷ 89%.

Cu creșterea raportului l:s de la 4:1 la 8:1 respectiv 10:1, valorile gradului de extragere al manganului se dublează.

Concentrația ionilor de mangan variază în domeniul 10 ÷ 15,5 g/l, atingând cele mai mari valori în cazul raportului l:s = 6:1 și a timpului de extracție de 15 minute ($C = 15,21$ g/l), respectiv 30 minute ($C = 15,5$ g/l).

Curbele de răspuns ale gradului de extragere al manganului în acid clorhidric 32%, din zgura de cuptor, calculate ca funcții ale raportului l:s, la diferite valori ale timpului de extracție, sunt redată în figura 51 și au următoarea expresie matematică:

$$\begin{array}{lll} l:s = 4:1 & y = 4,7346 \ln x + 33,246 & r = 0,995 \\ l:s = 5:1 & y = 5,7636 \ln x + 40,347 & r = 0,996 \\ l:s = 6:1 & y = 7,9481 \ln x + 55,335 & r = 0,998 \\ l:s = 8:1 & y = 8,7372 \ln x + 61,81 & r = 0,998 \\ l:s = 10:1 & y = 9,1245 \ln x + 64,36 & r = 0,998. \end{array}$$

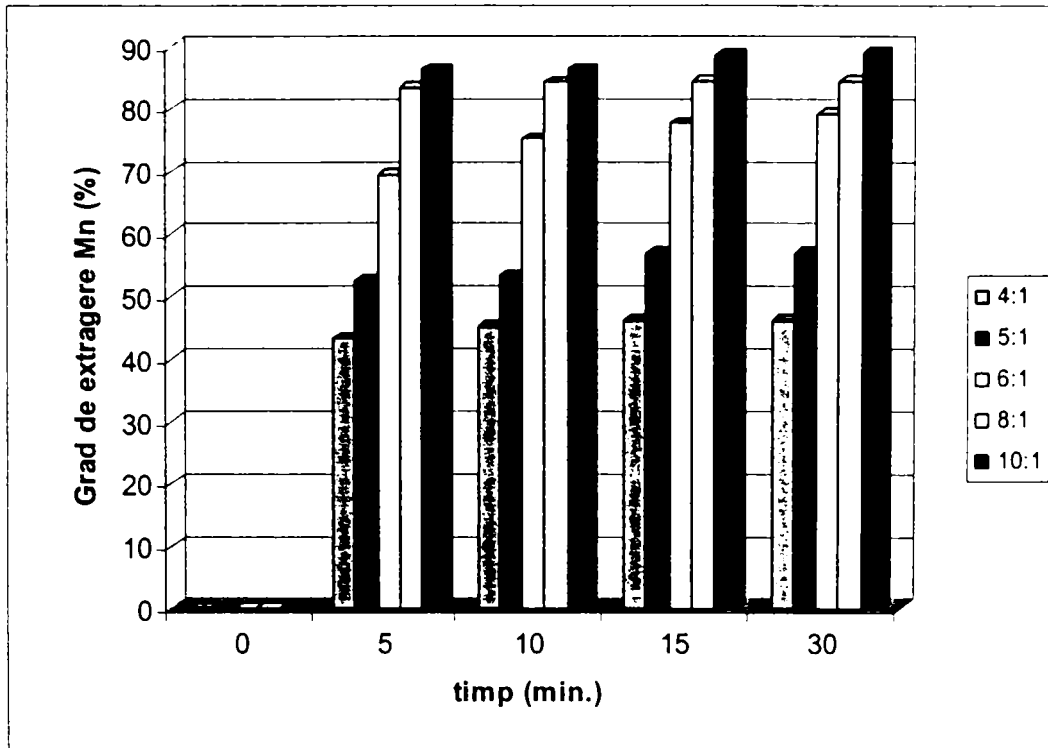


Figura 50. Dependența gradului de extragere al manganului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

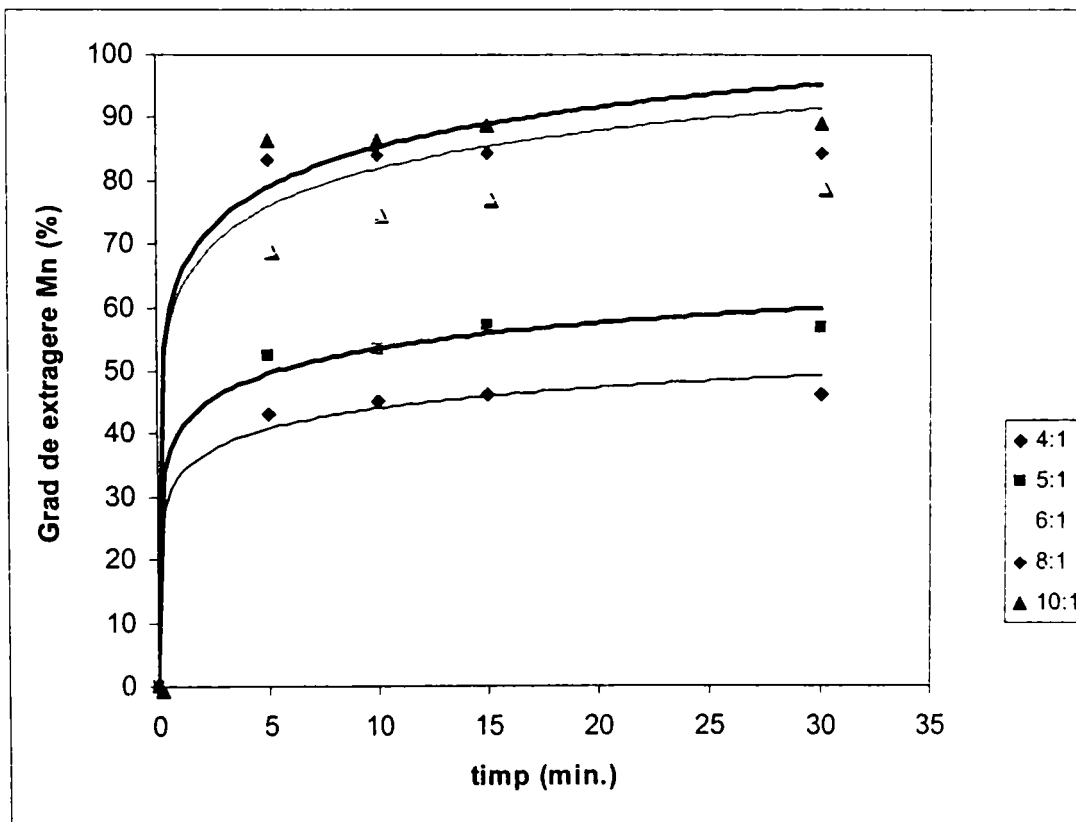


Figura 51. Dependența gradului de extragere al manganului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Concluzii

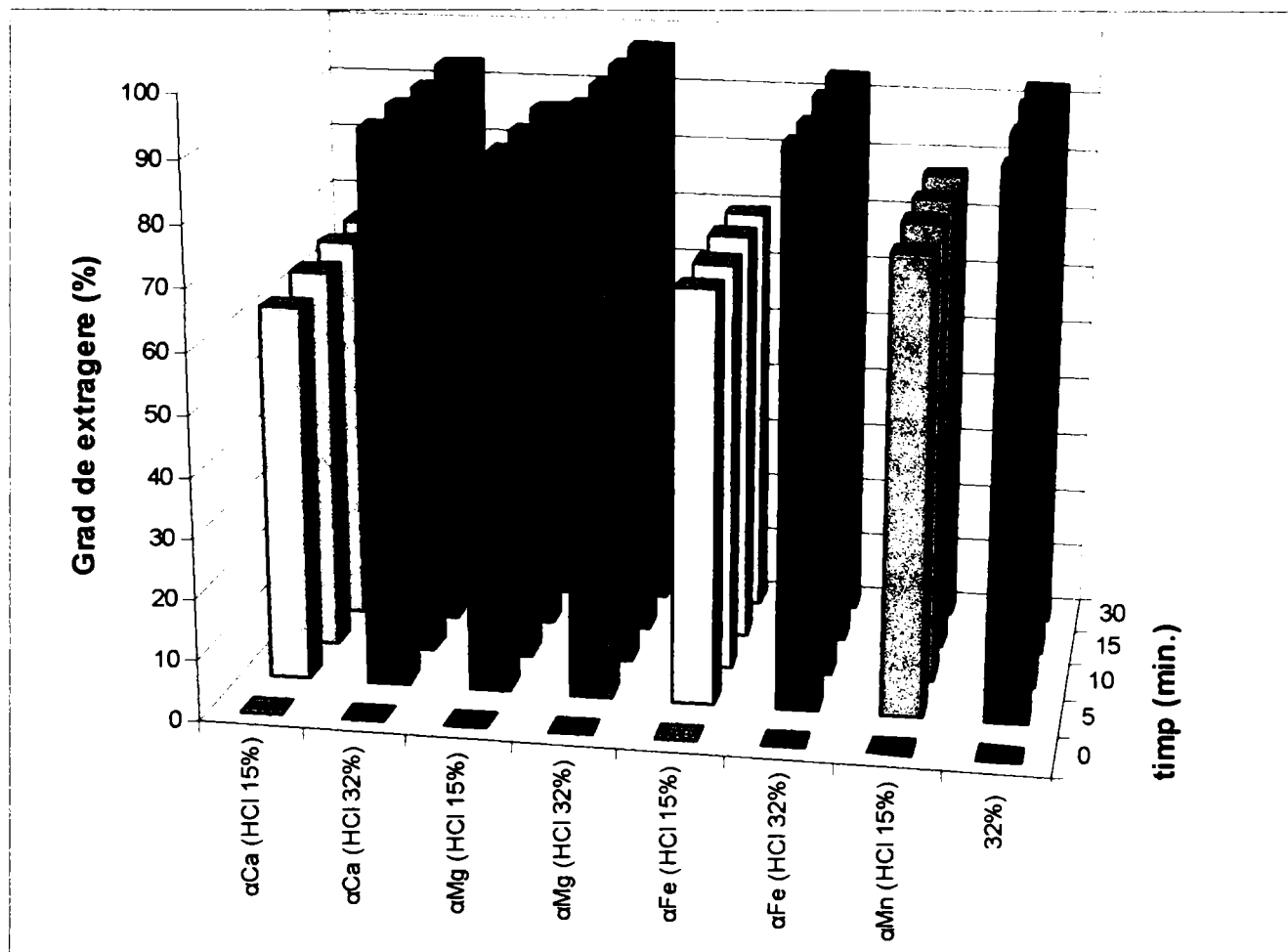


Figura 52. Dependența gradului de extragere al metalelor din zgura de cuptor, în urma extracției în acid clorhidric, la raportul l:s = 10:1 și la diferite valori ale timpului de extracție, pentru fracțiunea 90-250 μ m

Din graficul prezentat în figura 52, se observă că cele mai mari valori ale gradului de extracție în acid clorhidric 15%, au fost calculate pentru magneziu. Acestea, în intervalul de timp de extracție 5-30 minute, au valori cuprinse între 82,36÷86,07%.

Gradul de extragere al manganului, în același interval de timp de extracție, are valori cuprinse între 75,147 și 77,05%.

Gradul de separare al fierului, în intervalul de timp 5-30 minute, are valori cuprinse între 68,24÷69,12%.

Cele mai scăzute valori ale gradului de separare, au fost calculate pentru calciu, care în același interval de timp de extracție, au fost cuprinse între 62,20 și 65,31%.

Analizând datele prezentate anterior, se observă că valoarea gradului de extragere al metalelor din zgura de cuptor, extrase în acid clorhidric 32%, depășește pragul de 90% în cazul extracției calciului, magneziului și fierului, începând de la raport l:s = 8:1.

Cele mai mari valori ale gradului de extragere cuprinse în intervalul 96,32÷96,90%, se înregistrează în cazul magneziului, pentru intervalul de timp de extracție 5-30 minute.

Valorile determinate pentru gradul de extragere al calciului, în cazul extracției în acid clorhidric 32%, sunt net superioare celor determinate pentru extracția în acid clorhidric 15%, diferența dintre ele fiind de cca.30%.

Valorile gradului de extragere al magneziului în HCl 15% sunt inferioare celor determinate la extracția în HCl 32%; cu toate acestea însă, sunt relativ apropiate. Valoarea maximă pentru α_{Mg} (HCl 15%) este de 87,07%, iar valoarea maximă pentru α_{Mg} (HCl 32%) este de 96,90%, calculate pentru timpul de extracție de 30 minute.

Valorile determinate pentru gradul de extragere al fierului în HCl 32%, sunt cu cca.25% mai mari față de valorile determinate la utilizarea HCl 15%, în intervalul de timp 5-30 minute.

În mod similar cu situațiile prezentate anterior, gradul de extragere al manganului în HCl 15%, are valori mai scăzute decât cele determinate la extracția în HCl 32%, pentru valori ale timpului de extracție cuprinse în intervalul 5-30 minute.

Condițiile optime de extragere a metalelor din zgura de cuptor, fracțiunea 90-250 μ m, prin extracție în acid clorhidric, sunt prezentate în tabelul 59.

Tabelul 59

Condiții optime de extragere a metalelor din zgura de cuptor prin extracție în HCl, pentru fracțiunea $F_5 = 90\div 250\mu$ m

Metal	C_{HCl} (%)	Raport l:s	Timp (min.)	α (%)
Ca	32	10:1	5	91,64
Mg	32	10:1	5	96,30
Fe	32	10:1	5	91,64
Mn	32	10:1	15	88,60

B. Frațiunea < 90 μ m**VI.3.3. Extracțiunea în acid clorhidric 15%**

Rezultatele experimentale obținute la extracțiunea metalelor din zgura de cuptor, pentru fracțiunea $F_6(<90\mu\text{m})$, utilizând acid clorhidric 15%, sunt redată în tabelul 60:

Tabelul 60

Dependența concentrației soluțiilor obținute la tratarea zgurii de cuptor cu o soluție de acid clorhidric 15%, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție, pentru fracțiunea < 90 μ m

Rap. l:s	Timp (min.)	C_{Ca} (g/l)	C_{Mg} (g/l)	C_{Fe} (g/l)	C_{Mn} (g/l)
4:1	5	20,54	9,64	8,01	4,68
	10	21,43	9,76	9,83	7,35
	15	21,90	9,71	9,85	8,97
	30	22,66	9,80	9,74	9,14
5:1	5	24,26	12,00	8,40	5,22
	10	24,73	12,67	8,49	7,06
	15	26,44	12,98	9,10	8,70
	30	26,48	13,28	9,43	8,93
6:1	5	19,93	9,71	14,56	9,32
	10	20,11	9,72	15,14	9,27
	15	23,75	9,77	15,64	9,45
	30	24,45	9,76	15,55	9,45
8:1	5	16,65	7,85	14,35	7,76
	10	16,79	8,03	13,97	8,33
	15	18,02	8,48	15,29	8,71
	30	18,43	8,62	15,71	8,95
10:1	5	17,00	6,99	14,26	8,18
	10	16,74	6,97	14,56	8,20
	15	17,47	7,13	14,96	8,50
	30	17,96	7,12	15,24	8,56

a. Dependența gradului de extragere al calciului (α_{Ca}) din zgura de cuptor de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Valorile calculate pentru gradul de extragere al calciului din zgura de cuptor, la diferite raporturi lichid:solid și timpi de extracție, sunt prezentate în tabelul 61 și figura 53.

Tabelul 61

Dependența gradului de extragere al calciului din zgura de cuptor, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Timp (min.)	Raportul l:s				
	4:1	5:1	6:1	8:1	10:1
0	0	0	0	0	0
5	37,62	55,52	54,75	61,00	78,00
10	39,25	56,59	55,25	61,50	76,80
15	40,12	60,50	65,25	66,00	80,15
30	41,50	60,60	67,18	67,50	82,41

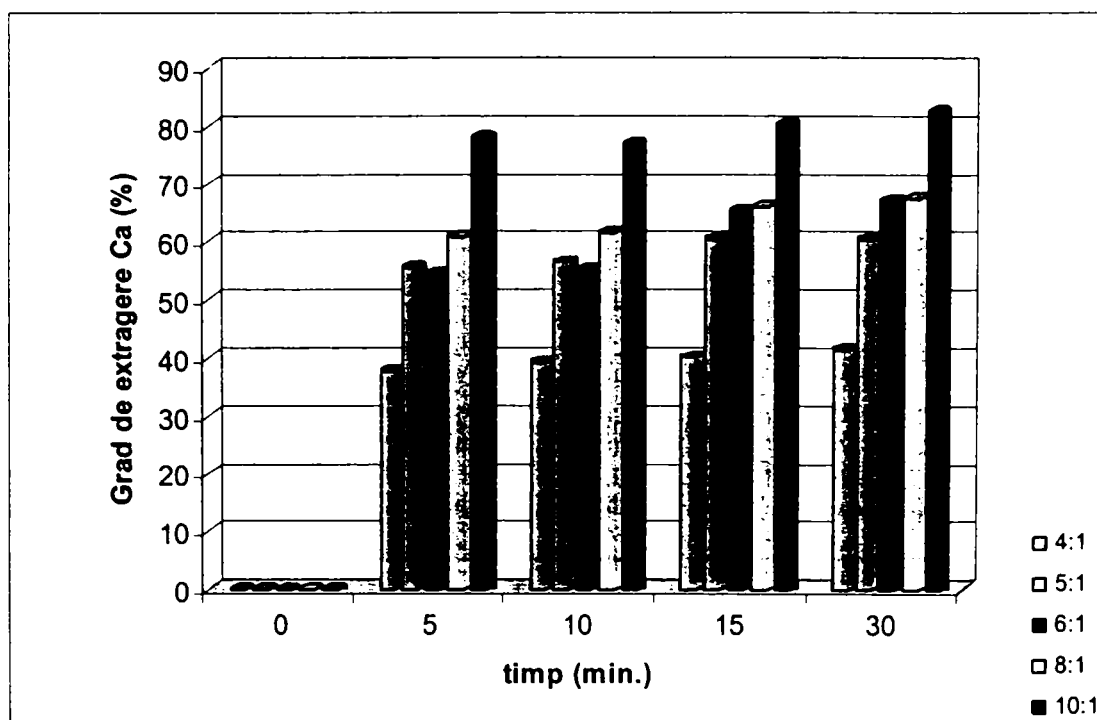


Figura 53. Dependența gradului de extragere al calciului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Gradul de extragere al calciului din zgura de cuptor (fracțiunea $<90\mu\text{m}$) prin extracție în acid clorhidric 15%, variază între 37,62 și 82,41%.

Cele mai scăzute valori, ce nu depășesc 47%, au fost calculate pentru raportul de extracție $l:s = 4:1$. cele mai ridicate valori (peste 78%) au fost calculate pentru raportul de extracție $l:s = 10:1$. în aceste condiții valorile gradului de extracție au fost duble comparativ cu cele calculate la raportul $l:s = 4:1$.

În cazul raporturilor de extracție $l:s = 5:1$; $6:1$ și $8:1$, α_{Ca} are valori apropiate, ce variază în domeniul 54÷68%.

Creșterea timpului de extracție, pentru aceleași valori ale raportului $l:s$, nu determină creșteri semnificative ale gradului de extragere al calciului.

Concentrația Ca^{2+} în soluția de acid clorhidric folosit la extracție variază în domeniul 17÷26 g/l, cele mai mari valori de 26,4 g/l s-au obținut în caul unui raport de extracție $l:s = 5:1$ și la timpi de extracție de 15 respectiv 30 minute.

Curbele de răspuns ale variației gradului de extragere al calciului din zgura de cuptor, calculate ca funcții ale raportului $l:s$, la diferite valori ale timpului de extracție, sunt redade prin expresiile logaritmice de mai jos:

$l:s = 4:1$	$y = 4,1617 \ln x + 29,107$	$r = 0,996$
$l:s = 5:1$	$y = 6,1233 \ln x + 42,829$	$r = 0,996$
$l:s = 6:1$	$y = 6,4702 \ln x + 44,457$	$r = 0,994$
$l:s = 8:1$	$y = 6,7337 \ln x + 47,007$	$r = 0,997$
$l:s = 10:1$	$y = 8,2964 \ln x + 58,306$	$r = 0,994$

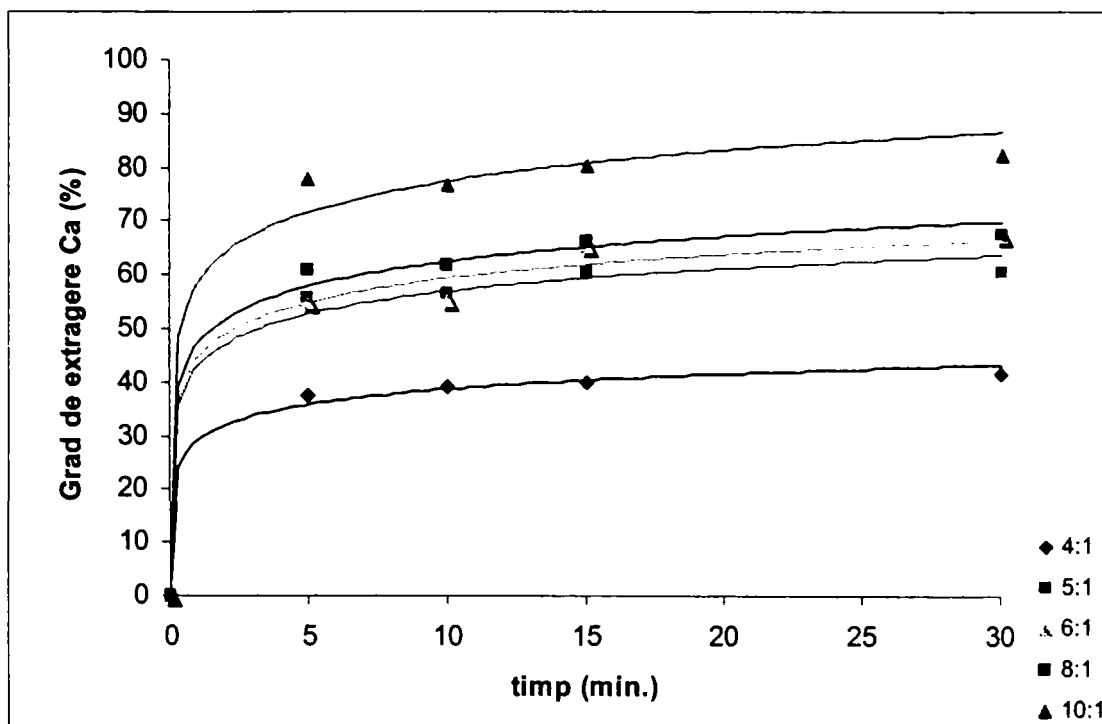


Figura 54. Dependenta gradului de extragere al calciului, functie de raportul lichid:solid și timpul de extracție

b. Dependenta gradului de extragere al magneziului (α_{Mg}) din zgura de cuptor de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Valorile determinate pentru gradul de extragere al magneziului din zgura de cuptor, la diferite raporturi lichid:solid și timpi de extracție, sunt prezentate în tabelul 62 și figura 55.

Tabelul 62

Dependenta gradului de extragere al magneziului din zgura de cuptor, functie de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Timp (min.)	Raportul l:s				
	4:1	5:1	6:1	8:1	10:1
0	0	0	0	0	0
5	48,22	74,97	73,02	78,51	87,42
10	48,80	79,20	73,14	80,83	87,20
15	48,57	81,14	73,46	84,80	89,14
30	49,00	83,00	73,42	86,19	89,00

Gradul de extragere al magneziului din zgura de cuptor, prin extracție în acid clorhidric 15%, are valori cuprinse în intervalul 48,22÷89,14%, pentru valori ale timpului de extracție de 5-30 minute.

Cele mai mari valori ale gradului de extragere al magneziului (89,14, respectiv 89%), au fost calculate la un raport de extracție l:s = 10:1 și la timpi de extracție de 15, respectiv 30 minute.

Analizând datele prezentate în tabelul 62 și figura 55, se observă că valorile gradului de extragere al magneziului, determinate pentru raporturile l:s = 5:1; 6:1; 8:1 respectiv 10:1, sunt apropiate și variază în intervalul 75÷89% (pentru intervalul de timp de extracție de 5÷30 minute).

În cazul raportului de extracție l:s = 4:1, valorile α_{Mg} sunt mult mai scăzute, variind în intervalul 48-49%.

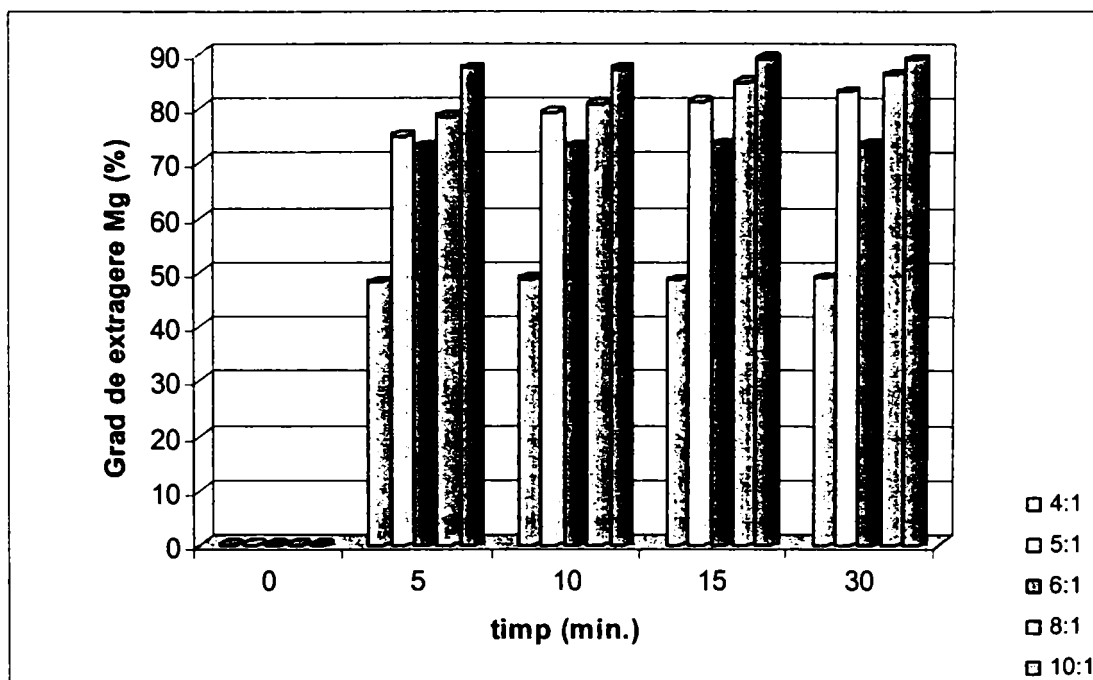


Figura 55. Dependența gradului de extragere al magneziului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Concentrația Mg^{2+} prezintă cele mai mari valori (cca. 13g/l) în cazul unui raport de extracție l:s = 5:1; cele mai scăzute valori (cca. 7g/l) au fost determinate la un raport l:s = 10:1 și timpi de extracție de 5, respectiv 10 minute.

Curbele de răspuns ale variației gradului de extragere al magneziului din zgura de furnal, calculate ca funcții ale raportului l:s la diferite valori ale timpului de extracție, sunt redată în figura 56 și prin următoarele expresii matematice:

l:s = 4:1	$y = 5,0568 \ln x + 35,769$	$r = 0,990$
l:s = 5:1	$y = 7,6076 \ln x + 53,871$	$r = 0,989$
l:s = 6:1	$y = 8,3618 \ln x + 58,455$	$r = 0,997$
l:s = 8:1	$y = 8,6750 \ln x + 60,664$	$r = 0,997$
l:s = 10:1	$y = 9,1759 \ln x + 64,838$	$r = 0,991$

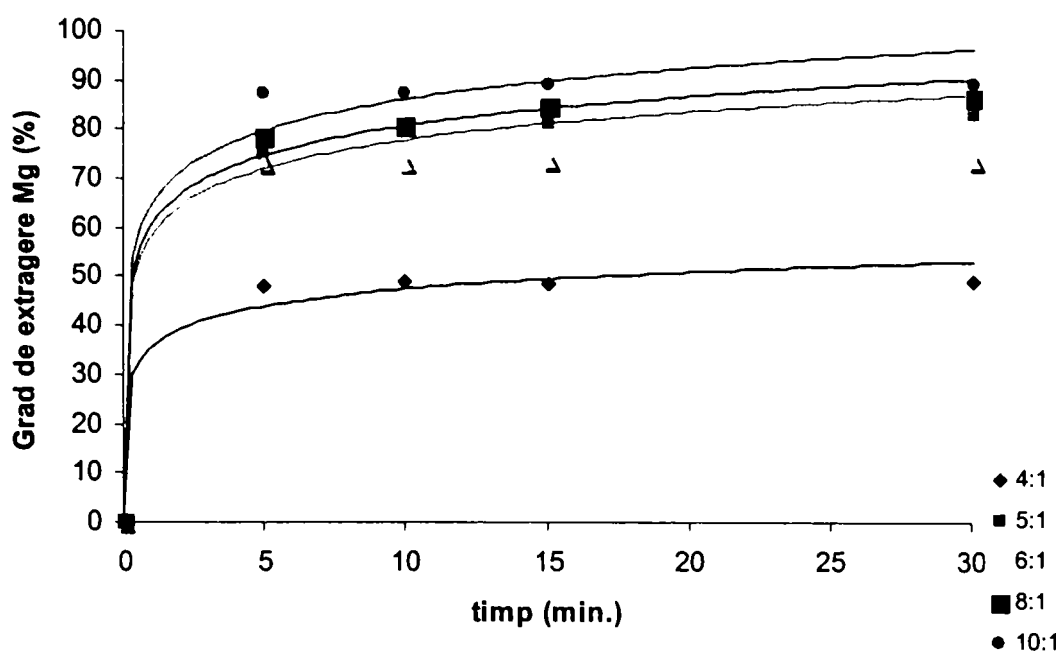


Figura 56. Dependenta gradului de extragere al magneziului, functie de raportul lichid:solid și timpul de extracție

c. Dependenta gradului de extragere al fierului (α_{Fe}) din zgura de cuptor de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Valorile determinate pentru gradul de extragere al fierului din zgura de cuptor, la diferite rapoarturi lichid:solid și timpi de extracție, sunt prezentate în tabelul 63 și figura 57.

Tabelul 63

Dependenta gradului de extragere al fierului din zgura de cuptor, functie de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Timp (min.)	Raportul l:s				
	4:1	5:1	6:1	8:1	10:1
0	0	0	0	0	0
5	17,12	22,40	46,66	61,33	76,26
10	21,01	22,66	48,53	59,73	77,86
15	21,06	24,26	50,13	65,33	80,00
30	20,81	25,14	49,84	67,12	81,50

Gradul de extragere al fierului din zgura de cuptor (fracțiunea $<90\mu\text{m}$) prin extracție în acid clorhidric 15%, are o variație semnificativă odată cu modificarea raportului de extracție l:s.

Astfel cele mai scăzute valori ale α_{Fe} au fost calculate pentru raportul l:s = 4:1, valori cuprinse în domeniul 17-21%. Gradul de separare al fierului, calculat pentru raportul l:s = 5:1, are valori apropiate, ușor superioare celor calculate pentru l:s = 4:1.

Începând cu raportul de extracție l:s = 5:1, α_{Fe} crește cu aproximativ 20 de unități, atingând pentru l:s = 10:1, valori ce depășesc 76%.

Cea mai mare valoare $\alpha_{Fe} = 81,5\%$, a fost calculată la un raport l:s = 10:1 și un timp de extracție de 30 minute.

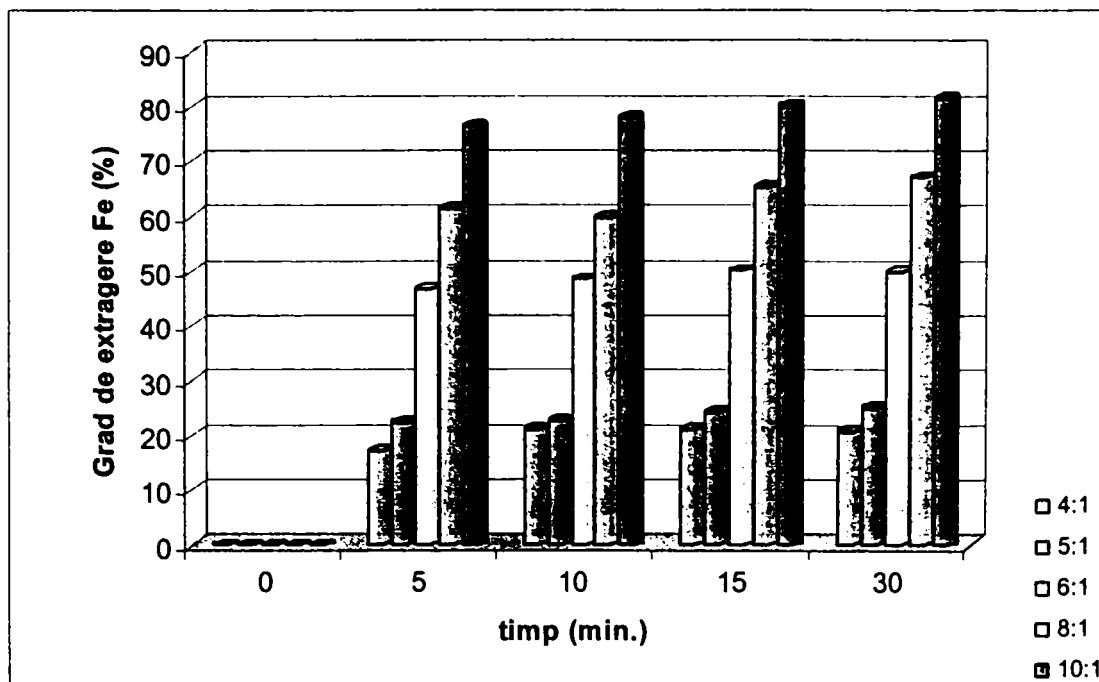


Figura 57. Dependența gradului de extragere al fierului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Creșterea timpului de extracție pentru aceleași valori ale raportului l:s, nu aduce creșteri considerabile ale gradului de extragere al fierului.

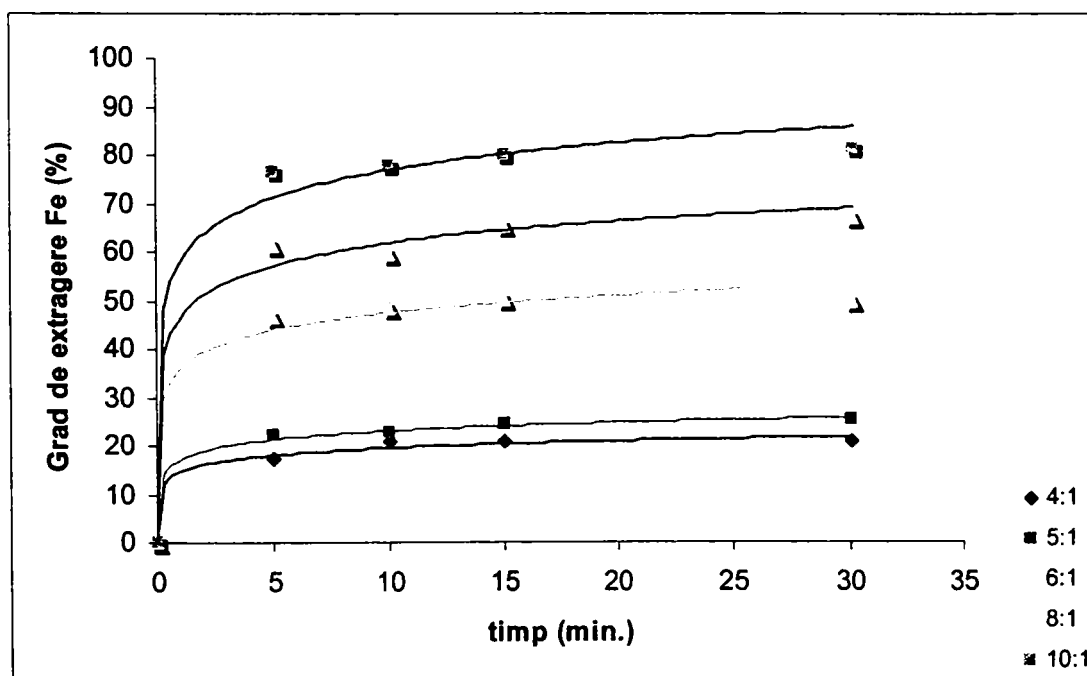


Figura 58. Dependența gradului de extragere al fierului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Concentrația Fe^{3+} în soluția extractantă, are valori cuprinse în domeniul 8÷15,7 g/l. Valori ale concentrației ce depășesc 15 g/l au fost obținute la raport l:s = 6:1 și timp de extracție de 15 și 30

minute; l:s = 8:1 și timp de extracție de 15 și 30 minute, respectiv la un raport l:s = 10:1 și un timp de extracție de 30 minute.

Curbele de răspuns ale variației gradului de extragere al fierului din zgura de furnal, calculate ca funcții ale raportului l:s la diferite valori ale timpului de extracție, sunt redată în figura 58 și prin următoarele expresii matematice:

l:s = 4:1	$y = 2,1209 \ln x + 14,680$	$r = 0,993$
l:s = 5:1	$y = 2,4886 \ln x + 17,343$	$r = 0,998$
l:s = 6:1	$y = 5,1063 \ln x + 35,852$	$r = 0,994$
l:s = 8:1	$y = 6,6634 \ln x + 46,553$	$r = 0,995$
l:s = 10:1	$y = 8,2581 \ln x + 57,982$	$r = 0,995$

d. Dependența gradului de extragere al manganului (α_{Mn}) din zgura de cuptor de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Valorile determinate pentru gradul de extragere al fierului din zgura de cuptor, la diferite raporturi lichid:solid și timpi de extracție, sunt prezentate în tabelul 64 și figura 59.

Tabelul 64

Dependența gradului de extragere al manganului din zgura de cuptor, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Timp (min.)	Raportul l:s				
	4:1	5:1	6:1	8:1	10:1
0	0	0	0	0	0
5	18,52	25,71	55,17	61,57	80,98
10	29,06	34,77	54,87	66,10	81,18
15	35,46	42,85	56,15	69,16	84,13
30	36,12	44,00	56,15	71,03	84,76

Gradul de extragere al manganului din zgura de cuptor (fracțiunea $<90\mu\text{m}$) prin extracție în acid clorhidric 15% , are valori cuprinse în intervalul 18-85% (pentru timp de extracție de 5-30 minute).

Ca și în cazul separării fierului, gradul de extragere al manganului crește semnificativ odată cu creșterea raportului l:s. Astfel, valorile calculate pentru α_{Mn} (l:s = 10:1), sunt cu aproximativ 100% mai mari decât cele calculate pentru α_{Mn} (l:s = 4:1).

În cazul raportului de extracție l:s = 4:1, respectiv 5:1, se constată o creștere mai accentuată a gradului de separare, odată cu creșterea timpului de extracție. Astfel, α_{Mn} (l:s = 4:1 și t = 30 minute), este aproape dublu față de α_{Mn} (l:s = 4:1 și t = 5 minute).

Concentrația Mn^{2+} în soluția extractantă de acid clorhidric 15% variază într-un interval restrâns, cuprins între valorile 4,6÷9,5 g/l. Cele mai ridicate valori, ce depășesc 9 g/l, au fost obținute în cazul unui raport de extracție l:s = 6:1.

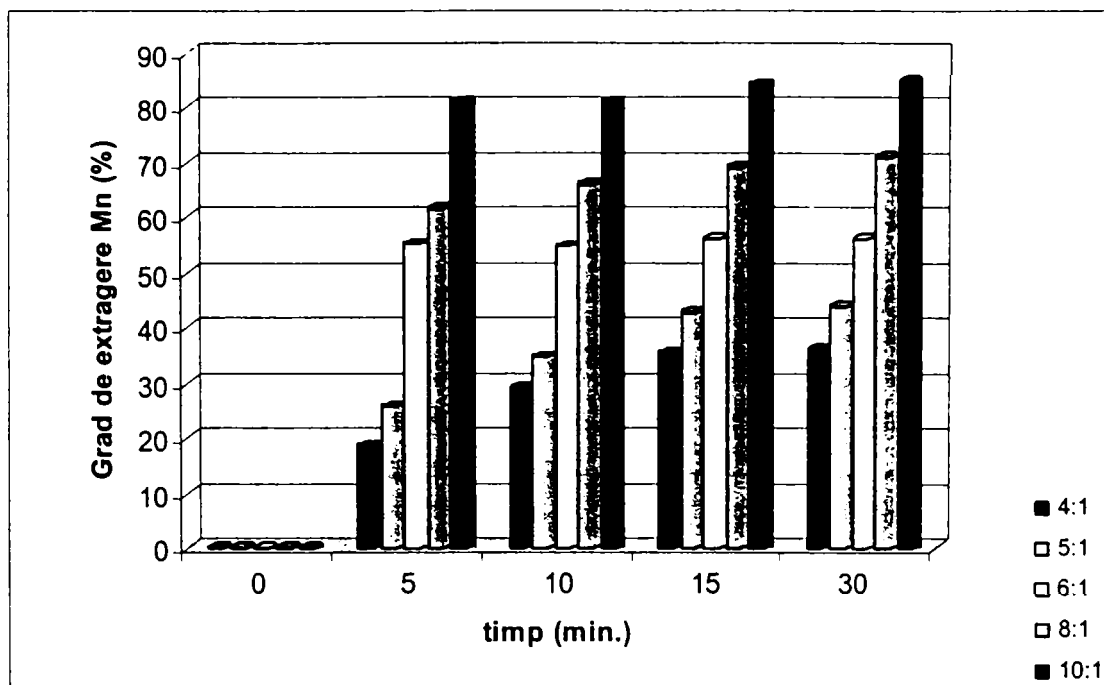


Figura 59. Dependența gradului de extragere al fierului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

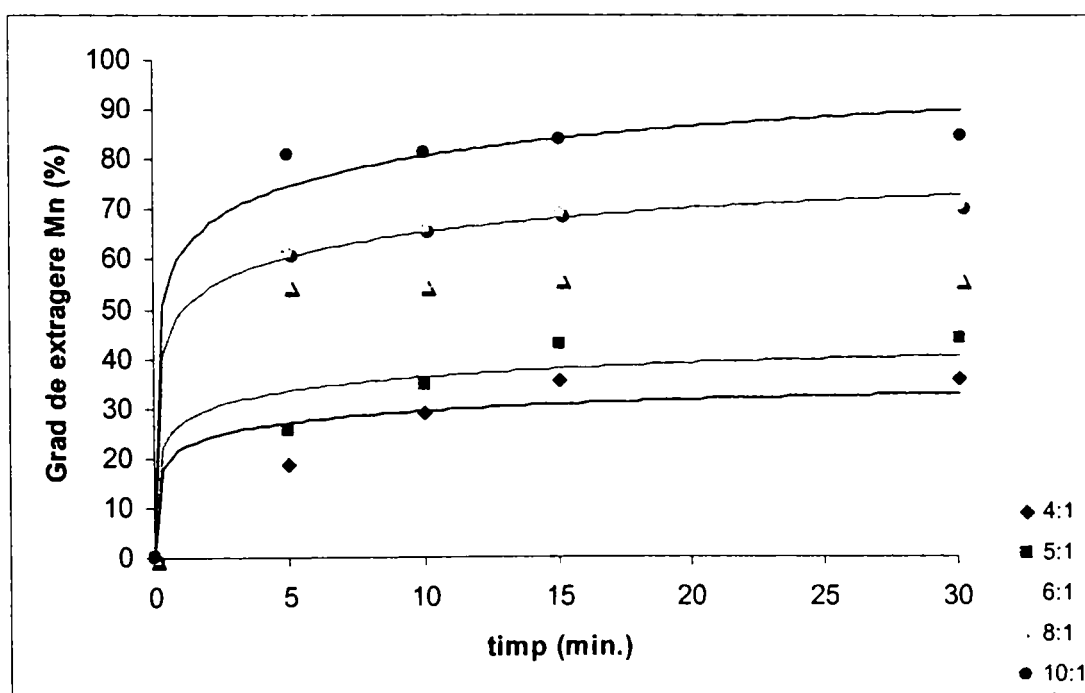


Figura 60. Dependența gradului de extragere al manganului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Curbele de răspuns ale variației gradului de extragere al manganului din zgura de furnal, calculate ca funcții ale raportului l:s la diferite valori ale timpului de extracție, sunt redată în figura 60 și prin următoarele expresii matematice:

l:s = 4:1	$y = 3,3262 \ln x + 21,761$	$r = 0,939$
l:s = 5:1	$y = 4,0702 \ln x + 26,932$	$r = 0,961$
l:s = 6:1	$y = 5,7834 \ln x + 40,867$	$r = 0,990$
l:s = 8:1	$y = 7,0741 \ln x + 49,169$	$r = 0,998$
l:s = 10:1	$y = 8,6427 \ln x + 60,828$	$r = 0,993$

VI.3.4. Extracția în acid clorhidric 32%

Rezultatele experimentale obținute la extracția metalelor din zgura de cuptor, pentru fracțiunea $F_6(<90\mu\text{m})$, utilizând acid clorhidric 32%, sunt redade în tabelul 65:

Tabelul 65

Dependența concentrației soluțiilor obținute la tratarea zgurii de cuptor cu o soluție de acid clorhidric 32%, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție, pentru fracțiunea $< 90\mu\text{m}$

Rap. l:s	Timp (min.)	C_{Ca} (g/l)	C_{Mg} (g/l)	C_{Fe} (g/l)	C_{Mn} (g/l)
4:1	5	44,35	12,16	27,45	8,77
	10	44,50	12,29	27,00	9,34
	15	45,54	12,29	28,83	9,44
	30	45,40	12,40	29,06	9,40
5:1	5	38,24	9,63	22,90	9,32
	10	39,38	10,88	23,28	9,32
	15	40,10	11,88	24,60	9,52
	30	40,20	12,00	24,60	9,75
6:1	5	33,60	10,64	20,93	9,14
	10	34,72	11,08	22,12	9,82
	15	34,69	11,84	22,61	9,67
	30	34,76	12,13	22,77	9,97
8:1	5	26,32	8,18	15,72	6,42
	10	26,42	8,35	15,75	8,28
	15	26,43	8,71	17,22	9,54
	30	26,42	8,93	17,34	9,44
10:1	5	21,45	6,73	14,26	7,98
	10	21,43	7,47	15,65	8,26
	15	21,47	7,69	16,24	8,31
	30	21,48	7,69	15,19	8,38

a. Dependența gradului de extragere al calciului (α_{Ca}) din zgura de cuptor de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Valorile determinate pentru gradul de extragere al calciului din zgura de cuptor, la diferite raporturi lichid:solid și timpi de extracție, sunt prezentate în tabelul 66 și figura 61.

Tabelul 66

Dependența gradului de extragere al calciului din zgura de cuptor, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Timp (min.)	Raportul l:s				
	4:1	5:1	6:1	8:1	10:1
0	0	0	0	0	0
5	81,23	87,50	92,31	96,41	98,40
10	81,50	90,12	95,40	96,80	98,31
15	83,42	91,75	95,32	96,81	98,50
30	83,15	92,00	95,51	96,80	98,55

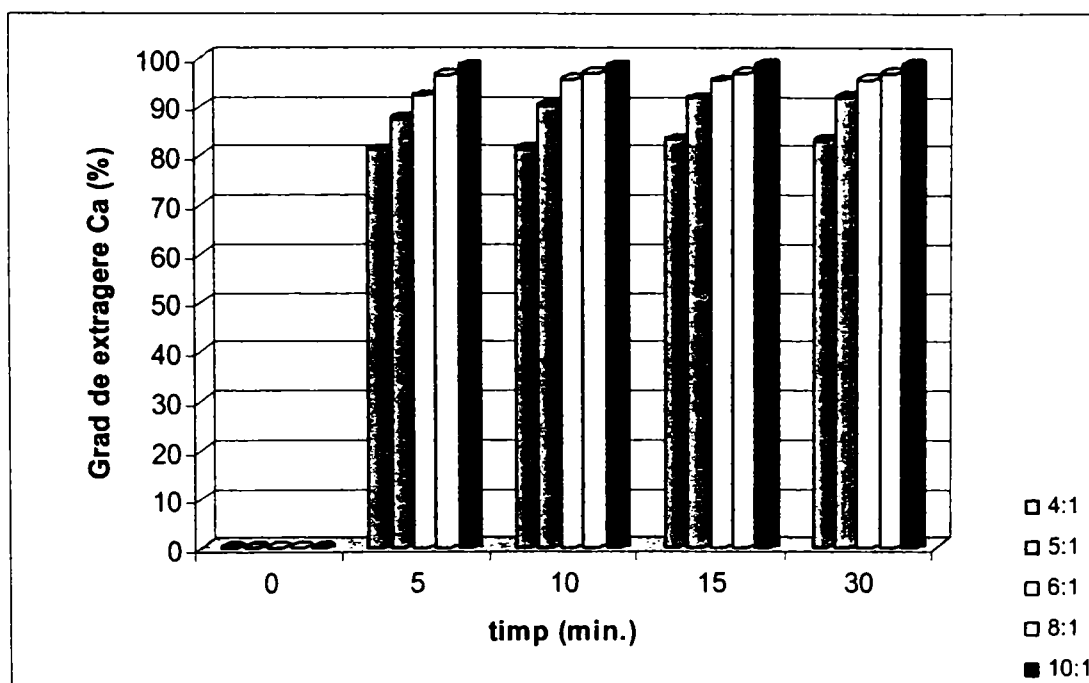


Figura 61. Dependența gradului de extragere al calciului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Gradul de extragere al calciului din zgura de cuptor, (fracțiunea $F_6 < 90\mu\text{m}$), prin extracție în acid clorhidric 32%, are valori ce depășesc 80% pentru raportul de extracție l:s = 4:1; 5:1; 6:1; 8:1; 10:1 și valori ale timpului de extracție cuprinse în intervalul 5-30 minute.

Cele mai mari valori ale α_{Ca} , ce depășesc 90%, au fost calculate pentru raportul de extracție l:s = 10:1.

În cazul utilizării acidului clorhidric 32% la extracția calciului din zgura de cuptor, atât modificarea raportului l:s cât și a timpului de extracție, nu atrag variații semnificative ale valorilor calculate pentru α_{Ca} .

Concentrația Ca^{2+} (g/l) din soluția extractantă, are o variație descrescătoare odată cu creșterea raportului de extracție l:s. Astfel, $C_{\text{Ca}^{2+}}$ în cazul raportului de extracție l:s = 4:1 are valori ce depășesc 44 g/l, iar $C_{\text{Ca}^{2+}}$ în cazul raportului de extracție l:s = 10:1 are valori cu cca.50% mai mici.

Curbele de răspuns ale variației gradului de extragere al calciului din zgura de furnal, calculate ca funcții ale raportului l:s la diferite valori ale timpului de extracție, sunt redată în figura 62 și prin următoarele expresii matematice:

$$\begin{array}{lll}
 l:s = 4:1 & y = 8,5714 \ln x + 60,523 & r = 0,991 \\
 l:s = 5:1 & y = 9,4344 \ln x + 66,399 & r = 0,993 \\
 l:s = 6:1 & y = 10,039 \ln x + 71,113 & r = 0,988 \\
 l:s = 8:1 & y = 10,039 \ln x + 71,113 & r = 0,988 \\
 l:s = 10:1 & y = 10,215 \ln x + 72,381 & r = 0,988.
 \end{array}$$

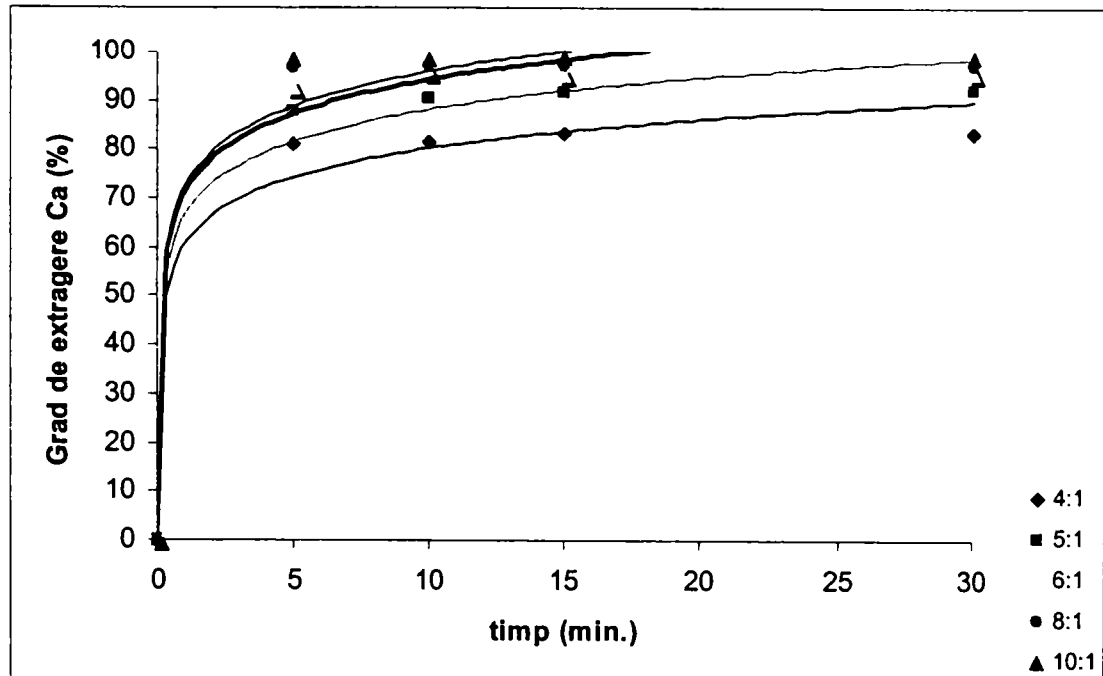


Figura 62. Dependenta gradului de extragere al calciului, functie de raportul lichid:solid și timpul de extracție

b. Dependenta gradului de extragere al magneziului (α_{Mg}) din zgura de cuptor de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Valorile determinate pentru gradul de extragere al magneziului din zgura de cuptor, la diferite rapoarturi lichid:solid și timpi de extracție, sunt prezentate în tabelul 67 și figura 63.

Tabelul 67

Dependenta gradului de extragere al magneziului din zgura de cuptor, functie de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Timp (min.)	Raportul l:s				
	4:1	5:1	6:1	8:1	10:1
0	0	0	0	0	0
5	60,80	60,22	80,00	81,82	84,11
10	61,48	68,00	83,31	83,54	93,37
15	61,48	74,28	89,02	87,08	96,20
30	62,00	75,00	91,18	89,36	96,20

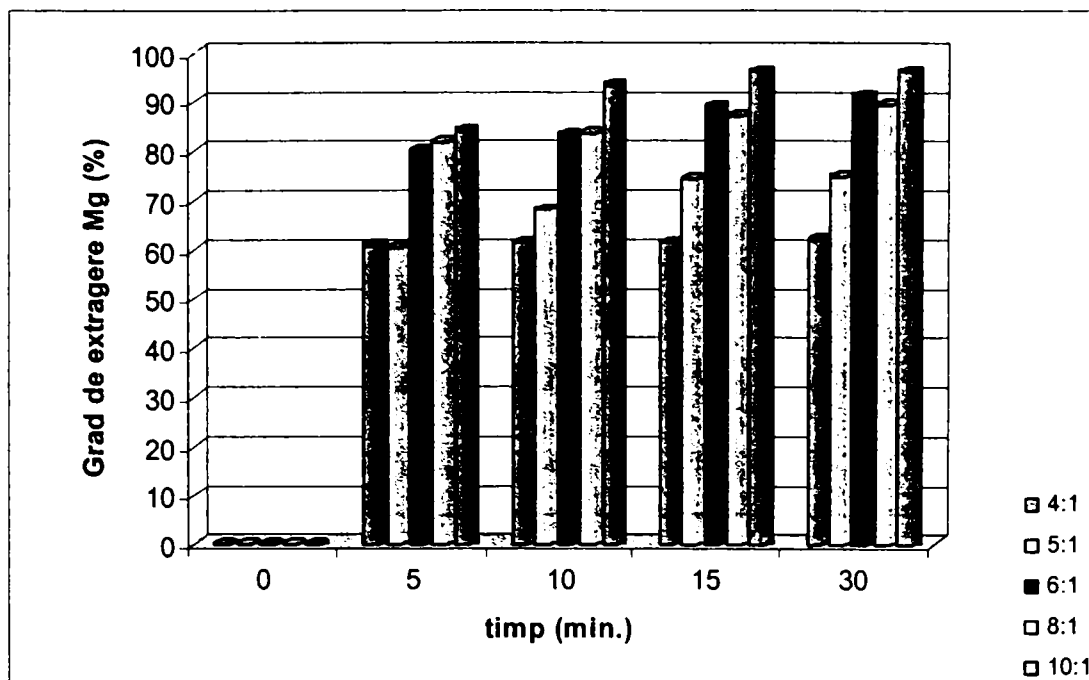


Figura 63. Dependența gradului de extragere al magneziului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Gradul de extragere al magneziului din zgura de cuptor, prin extracție în acid clorhidric 32%, are valori cuprinse în intervalul 60-96%, pentru timpi de extracție de 5-30 minute.

Cele mai mari valori, ce depășesc 90%, au fost calculate pentru raportul de extracție l:s = 10:1 și valori ale timpului de extracție de 10; 15 și 30 minute.

Creșterea timpului de extracție nu atrage modificări semnificative ale α_{Mg} (la aceleași valori ale raportului l:s).

Gradul de extragere al magneziului, calculate pentru raportul de extracție l.s = 6:1; 8:1 și 10:1, are valori relativ apropiate.

Concentrația Mg^{2+} are aceeași tendință descrescătoare odată cu creșterea raportului de extracție l:s. Cele mai mari valori de 12,29 g/l au fost determinate la un raport de extracție l:s = 4:1 și timp de 15 respectiv 30 minute.

Curbele de răspuns ale variației gradului de extragere al magneziului din zgura de furnal, calculate ca funcții ale raportului l:s la diferite valori ale timpului de extracție, sunt redată în figura 64 și prin următoarele expresii matematice:

l:s = 4:1	$y = 6,390 \ln x + 45,173$	$r = 0,990$
l:s = 5:1	$y = 7,3986 \ln x + 50,893$	$r = 0,997$
l:s = 6:1	$y = 9,0649 \ln x + 63,057$	$r = 0,998$
l:s = 8:1	$y = 8,9696 \ln x + 62,775$	$r = 0,996$
l:s = 10:1	$y = 9,7522 \ln x + 67,903$	$r = 0,997$

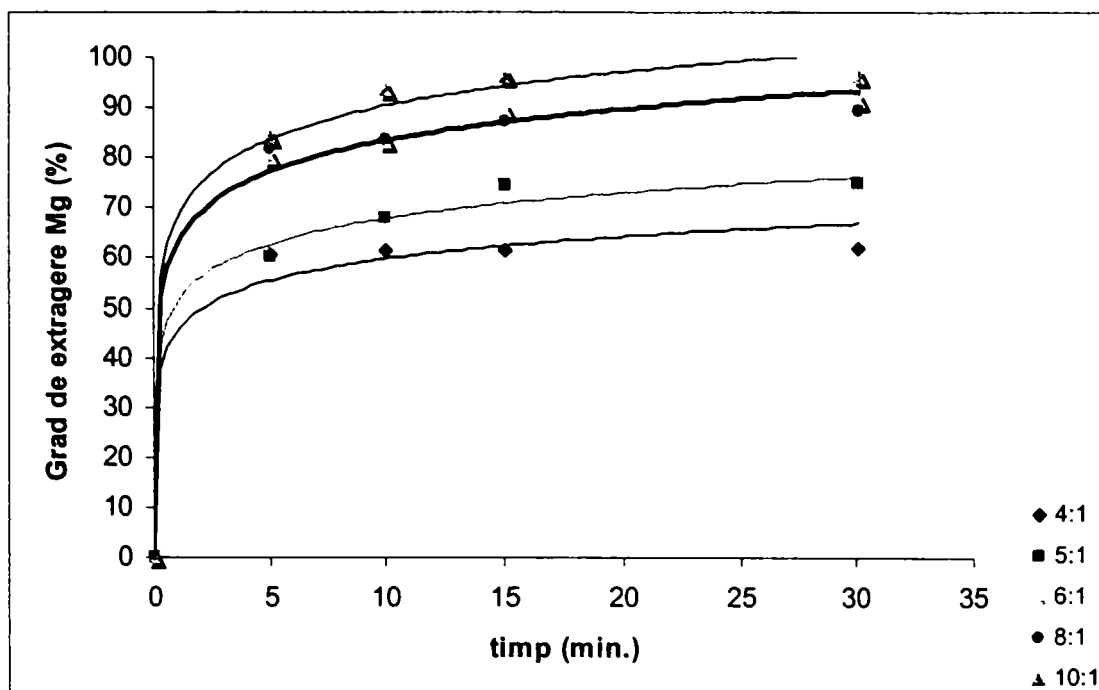


Figura 64. Dependenta gradului de extragere al magneziului, functie de raportul lichid:solid și timpul de extracție

c. Dependenta gradului de extragere al fierului (α_{Fe}) din zgura de cuptor de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Valorile determinate pentru gradul de separare al fierului din zgura de cuptor, la diferite raporturi lichid:solid și timpi de extracție, sunt prezentate în tabelul 68 și figura 65.

Tabelul 68

Dependenta gradului de extragere al fierului din zgura de cuptor, functie de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Timp (min.)	Raportul l:s				
	4:1	5:1	6:1	8:1	10:1
0	0	0	0	0	0
5	58,66	61,06	67,09	67,20	76,26
10	57,70	62,08	70,90	67,33	83,73
15	61,60	65,60	72,48	73,60	86,86
30	62,10	65,61	73,00	74,12	86,60

Gradul de extragere al fierului din zgura de cuptor, prin extracție în acid clorhidric 32%, are valori cuprinse în intervalul 58-87% (pentru timpi de extracție de 5-30 minute).

Analizând datele prezentate în figura 65, se observă o diferență netă a α_{Fe} calculat pentru raportul l:s = 10:1, ale cărui valori, chiar și la timpi de extracție relativ mici (5, 10 minute) sunt superioare valorilor α_{Fe} calculate la raportul l:s = 4:1; 5:1; 6:1; 8:1, chiar și la timpi de extracție mari (30 minute).

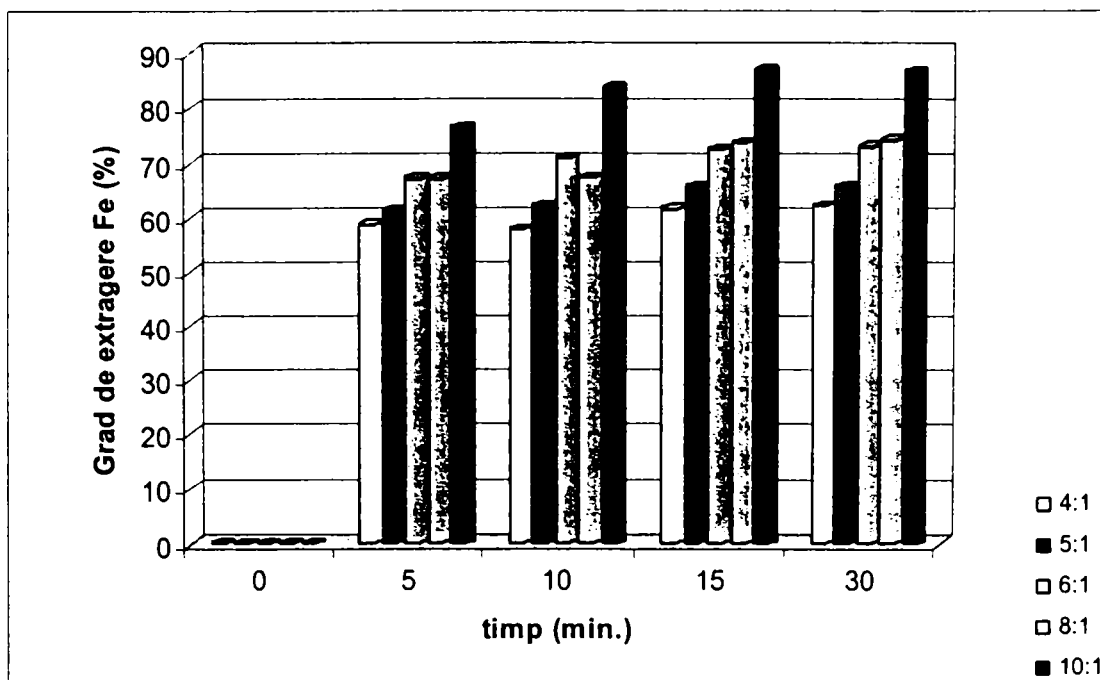


Figura 65. Dependența gradului de extragere al fierului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Cele mai mari valori ale gradului de extragere al fierului, ce depășesc 86%, au fost calculate pentru raportul $l:s = 10:1$ și timp de extracție de 15, respectiv 30 minute.

Între valorile gradului de extragere al fierului determinate pentru raportul $l:s = 6:1$ și $l:s = 8:1$, diferențele sunt foarte reduse.

Concentrația Fe^{3+} în soluția extractantă de are aceeași tendință descrescătoare odată cu creșterea raportului de extracție $l:s$ de la 4:1, la 10:1. Cele mai mari valori ale concentrației Fe^{3+} au fost determinate în cazul unui raport $l:s = 4:1$ și ale timpului de extracție de 15 minute (28,83 g/l), respectiv 30 minute (29,06 g/l).

Curbele de răspuns ale variației gradului de extragere al fierului din zgura de cuptor, calculate ca funcții ale raportului $l:s$ la diferite valori ale timpului de extracție, sunt redată în figura 66 și prin următoarele expresii matematice:

$l:s = 4:1$	$y = 6,2807 \ln x + 44,101$	$r = 0,993$
$l:s = 5:1$	$y = 6,6640 \ln x + 46,720$	$r = 0,995$
$l:s = 6:1$	$y = 7,4308 \ln x + 52,067$	$r = 0,995$
$l:s = 8:1$	$y = 7,4248 \ln x + 51,827$	$r = 0,996$
$l:s = 10:1$	$y = 8,7864 \ln x + 61,219$	$r = 0,997$

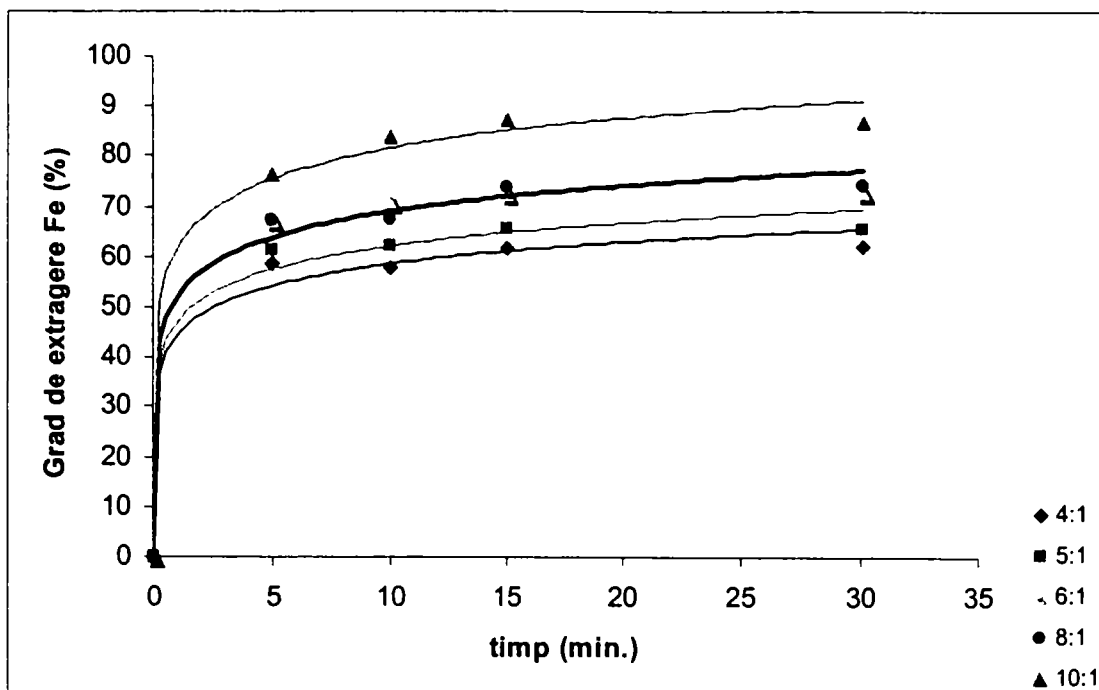


Figura 66. Dependenta gradului de extragere al fierului, functie de raportul lichid:solid și timpul de extracție

d. Dependenta gradului de extragere al manganului (α_{Mn}) din zgura de cuptor de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Valorile determinate pentru gradul de extragere al manganului din zgura de cuptor, la diferite rapoarte lichid:solid și timpi de extracție, sunt prezentate în tabelul 69 și figura 67.

Tabelul 69

Dependenta gradului de extragere al manganului din zgura de cuptor, functie de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Timp (min.)	Raportul l:s				
	4:1	5:1	6:1	8:1	10:1
0	0	0	0	0	0
5	34,67	45,91	54,08	50,93	79,01
10	36,94	45,91	58,12	65,71	81,77
15	37,33	46,89	57,24	75,76	82,26
30	37,18	48,05	59,00	74,91	83,00

Analizând datele prezentate în tabelul 69 și figura 67, se observă că gradul de separare al manganului din zgura de cuptor, prin extracție în acid clorhidric 32%, prezintă variații semnificative odată cu modificarea raportului l:s.

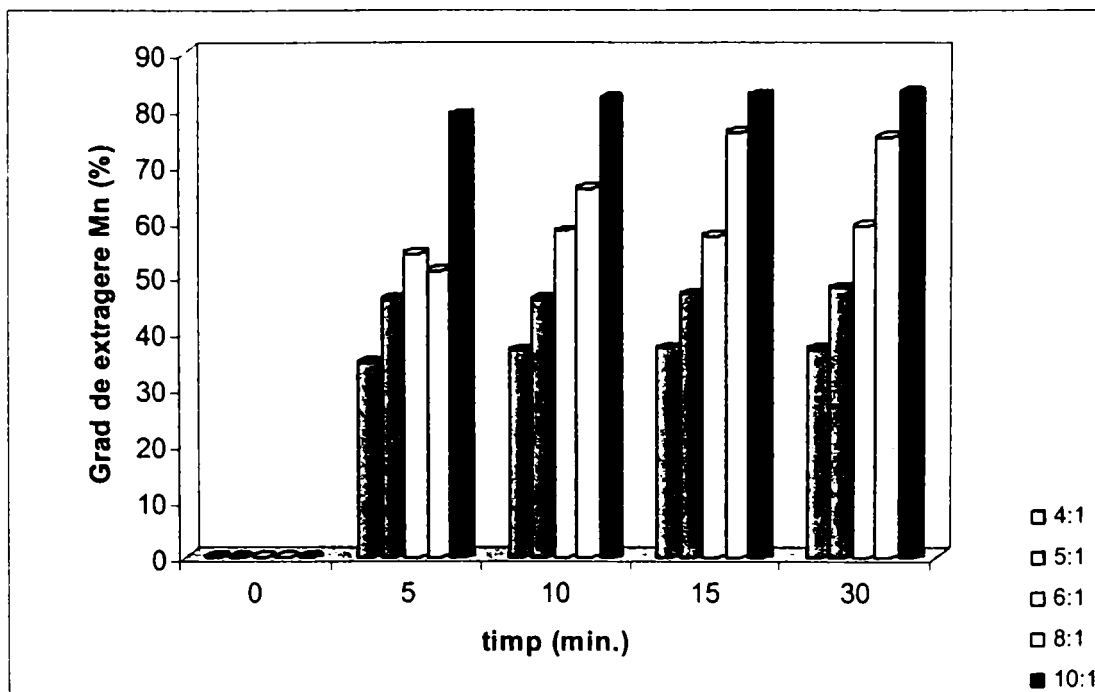


Figura 67. Dependența gradului de extragere al manganului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Cele mai scăzute valori (34-37%), au fost calculate pentru raportul de extracție $l:s = 4:1$, iar cele mai mari valori, de cca.80-83% au fost calculate pentru raportul $l:s = 10:1$ și timp de extracție de 10; 15; respectiv 30 minute.

Din reprezentarea grafică se detașează net α_{Mn} calculat la raportul $l:s = 10:1$, ale cărui valori sunt superioare valorilor α_{Mn} calculate la alte rapoarte $l:s$ și timpi de extracție mai mari.

Concentrația Mn^{2+} în soluția extractantă are o variație cu raportul și timpul de extracție relativ redusă, cuprinsă în domeniul 6,4÷9,9 g/l. Cele mai ridicate valori ale concentrației Mn^{2+} au fost determinate pentru rapoarte de extracție $l:s = 5:1$, respectiv $l:s = 6:1$.

Curbele de răspuns ale variației gradului de separare al manganului din zgura de furnal, calculate ca funcții ale raportului $l:s$ la diferite valori ale timpului de extracție, sunt redată în figura 68 și prin următoarele expresii matematice:

$l:s = 4:1$	$y = 3,8225 \ln x + 26,844$	$r = 0,994$
$l:s = 5:1$	$y = 4,8738 \ln x + 34,317$	$r = 0,992$
$l:s = 6:1$	$y = 5,9842 \ln x + 41,962$	$r = 0,995$
$l:s = 8:1$	$y = 7,2584 \ln x + 48,942$	$r = 0,980$
$l:s = 10:1$	$y = 8,5084 \ln x + 59,910$	$r = 0,993$

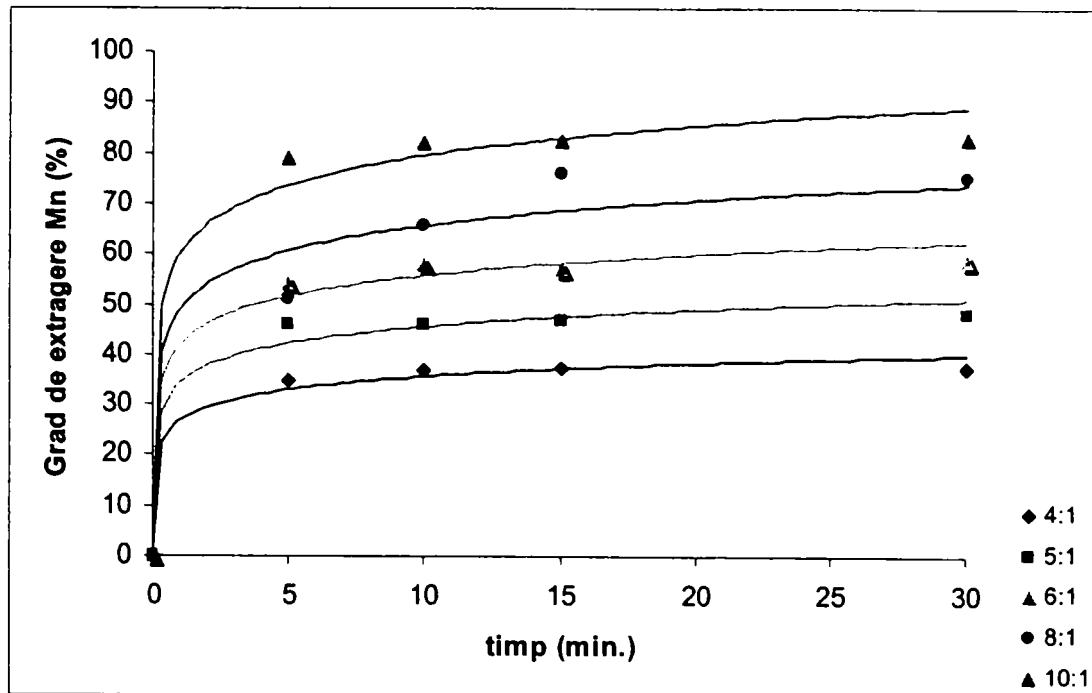


Figura 68. Dependenta gradului de extragere al manganului, functie de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Concluzii

Analizând datele prezentate anterior, se observă o creștere a gradului de extragere al metalelor (α) din zgura de cuptor prin extracția în acid clorhidric 15%, atât cu creșterea raportului l:s (la aceleași valori ale timpului de extracție), cât și cu creșterea timpului de extracție (la aceleași valori ale raportului l:s).

Cele mai mari valori ale gradului de separare au fost calculate pentru raportul l:s = 10:1 și timp de extracție de 30 minute. În aceste condiții, gradul de extragere depășește valori de 80% pentru toate metalele studiate (tabelul 70 și figura 69).

Tabelul 70

Dependenta gradului de extragere al metalelor din zgura de cuptor, în urma extracției în acid clorhidric 15%, la raport l:s = 10:1 și diferite valori ale timpului de extracție, pentru fracțiunea < 90 μ m

Timp (min.)	α_{Ca} (%)	α_{Mg} (%)	α_{Fe} (%)	α_{Mn} (%)
0	0	0	0	0
5	78,00	87,42	76,26	80,98
10	76,80	87,20	77,86	81,18
15	80,15	89,14	80,00	84,13
30	82,41	89,00	81,50	84,76

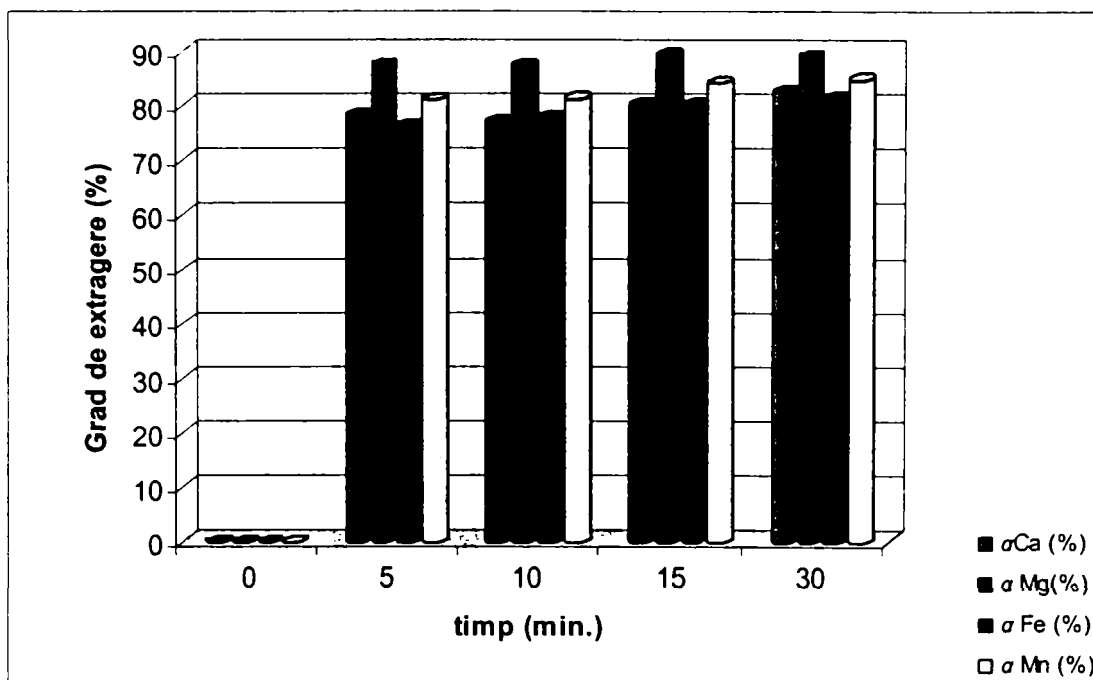


Figura 69. Dependența gradului de extragere al metalelor din zgura de cuptor prin extracție în acid clorhidric 15%, de raportul l:s = 10:1 și diferite valori ale timpului de extracție, pentru fracțiunea <math> < 90\mu\text{m}</math>

Analizând datele prezentate în tabelul 71, referitoare la valorile gradului de extragere al metalelor din zgura de cuptor în urma extracției în acid clorhidric 32%, se observă o creștere a acestora, atât cu creșterea raportului de extracție l:s (la aceleași valori ale timpului de extracție), cât și cu creșterea timpului de extracție, la aceleași valori ale raportului l:s.

Tabelul 71

Dependența gradului de extragere al metalelor din zgura de cuptor, în urma extracției în acid clorhidric 32%, la raportul l:s = 10:1, și diferite valori ale timpului de extracție, pentru fracțiunea <math> < 90\mu\text{m}</math>

Timp (min.)	α_{Ca} (%)	α_{Mg} (%)	α_{Fe} (%)	α_{Mn} (%)
0	0	0	0	0
5	98,40	84,11	76,26	79,01
10	98,31	93,37	83,73	81,77
15	98,50	96,20	86,86	82,26
30	98,55	96,20	86,60	83,00

Gradul de extragere al metalelor prin extracție în acid clorhidric 32%, are valori ce depășesc 50% în cazul α_{Ca} ; α_{Mg} și α_{Fe} . Excepție face gradul de extragere al manganului, care la valori ale raportului de extracție l:s <math> < 6:1</math>, are valori scăzute, sub 50%.

Cele mai mari valori ale gradului de extragere, au fost calculate în cazul extracției calciului și magneziului ($\alpha_{Ca} = 81,23\div 98,65$, respectiv $\alpha_{Mg} = 60,80\div 96,20\%$).

Gradul de extragere al fierului variază la extracția în acid clorhidric 32% în funcție de valoarea raportului l:s în domeniul 58,66% (pentru l:s = 4:1), și 86,60% (pentru l:s = 10:1).

Cea mai spectaculoasă creștere a gradului de extragere, odată cu creșterea raportului l:s, s-a înregistrat în cazul manganului, pentru care, valoarea α_{Mn} variază în domeniul 18,52% (raport l:s = 4:1) și 84,76% (raport l:s = 10:1).

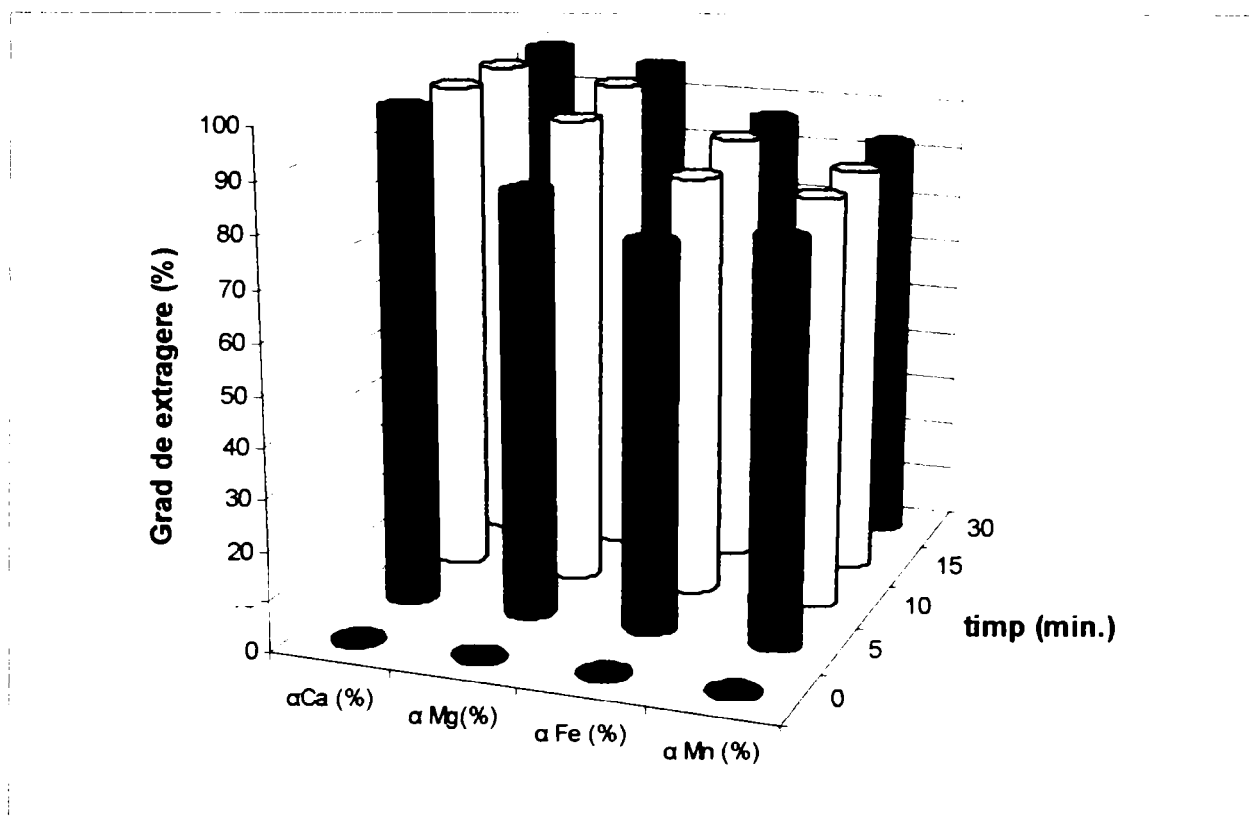


Figura 70. Dependența gradului de extragere al metalelor din zgura de cuptor, în urma extracției în acid clorhidric 32%, și raportul l:s = 10:1 și timpul de extracție, pentru fracțiunea <90μm

Analizând datele prezentate anterior, se pot desprinde următoarele concluzii:

În general, între valorile gradelor de extragere ale metalelor calculate în cazul extracției în acid clorhidric 15% și cele calculate pentru extracția în acid clorhidric 32%, sunt diferențe foarte mici.

Cele mai mari diferențe se înregistrează în cazul extragerii calciului, când utilizarea acidului clorhidric 32% aduce o creștere a gradului de extragere de cca. 20%, față de utilizarea acidului clorhidric 15%.

În cazul extragerii magneziului, diferențele dintre valorile gradului de extragere calculat la utilizarea acidului clorhidric 32% și cel calculat pentru utilizarea acidului clorhidric 15%, sunt mult mai reduse (cca.7%).

În cazul extragerii fierului și manganului, diferențele dintre valorile gradului de extragere calculat pentru extracția în acid clorhidric 15% și acid clorhidric 32%, sunt nesemnificative.

La extragerea fierului și manganului din zgura de cuptor, pentru fracțiunea <90μm, nu se justifică utilizarea la extracție a acidului clorhidric 32%.

Condițiile optime de extragere a metalelor din zgura de cuptor, prin extracție în acid clorhidric, pentru fracțiunea < 90μm, sunt prezentate în tabelul 72:

Tabelul 72

Condiții optime de extragere a metalelor din zgura de cuptor, fracțiunea <90 μ m rezultată în urma procesului de obținere a oțelului în cuptoare Siemens-Martin, în HCl

Metal	C_{HCl} (%)	Raport l:s	Timp (min.)	α (%)
Ca	32	10:1	5	98,40
Mg	32	10:1	10	93,37
Fe	15	10:1	15	80,00
Mn	15	10:1	15	84,13

VI.4. Studii asupra procedeeilor de extragere a metalelor din zgura de cuptor, în HNO₃

Pentru studiul posibilităților de extragere a metalelor din zgura de cuptor, rezultată în urma procesului de fabricare a oțelului în cuptoare Siemens-Martin, s-a lucrat pe cele 2 fracțiuni de zgură separate, și anume F₅ (90-250μm) și F₆ (< 90μm). Aceste fracțiuni au fost supuse extracției în acid azotic de diferite concentrații (25%; 57%), la raporturi lichid:solid = 4:1; 5:1; 6:1; 8:1; 10:1 și diferite valori ale timpului de extracție (5; 10; 15; 30 minute). În extras, s-a determinat conținutul de Ca; Mg; Fe și Mn, și s-au calculat gradele de separare.

A. Frațiunea 90-250μm

VI.4.1. Extracția în acid azotic 25%

Rezultatele experimentale obținute la extracția metalelor din zgura de cuptor, fracțiunea F₅(90-250μm), utilizând acid azotic 25%, sunt redată în tabelul 73:

Tabelul 73

Dependența concentrației soluțiilor obținute la tratarea zgurii de cuptor cu o soluție de acid azotic 25%, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție, pentru fracțiunea 90 - 250μm

Raport l:s	Timp (min.)	C _{Ca} (g/l)	C _{Mg} (g/l)	C _{Fe} (g/l)	C _{Mn} (g/l)
4:1	5	15,68	5,71	10,14	7,35
	10	15,83	5,90	10,52	7,67
	15	16,68	6,05	10,75	7,85
	30	16,73	6,05	10,75	7,83
5:1	5	13,54	5,49	8,52	6,64
	10	13,87	5,59	9,14	6,84
	15	14,07	5,68	9,32	7,14
	30	14,10	5,74	9,41	7,26
6:1	5	11,93	5,01	7,40	5,93
	10	12,41	5,22	7,37	6,11
	15	12,62	5,39	7,69	6,35
	30	12,63	5,42	7,84	6,47
8:1	5	10,77	4,34	5,81	5,14
	10	11,08	4,54	6,09	5,15
	15	11,53	4,57	6,39	5,29
	30	11,53	4,64	6,39	5,29
10:1	5	9,17	3,85	6,13	4,46
	10	9,31	4,01	6,60	4,55
	15	9,30	4,09	7,00	4,59
	30	9,32	4,10	7,14	4,65

a. Dependența gradului de extragere al calciului (α_{Ca}) din zgura de cuptor de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Valorile determinate pentru gradul de separare al calciului din zgura de cuptor, la diferite raporturi lichid:solid și timpi de extracție, sunt prezentate în tabelul 74 și figura 70.

Tabelul 74

Dependența gradului de extragere al calciului din zgura de cuptor, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Timp (min.)	Raportul l:s				
	4:1	5:1	6:1	8:1	10:1
0	0	0	0	0	0
5	29,16	31,41	33,24	40,06	42,65
10	29,42	32,18	34,58	41,21	43,30
15	31,01	32,64	35,17	42,88	43,28
30	31,10	32,71	35,18	42,88	43,38

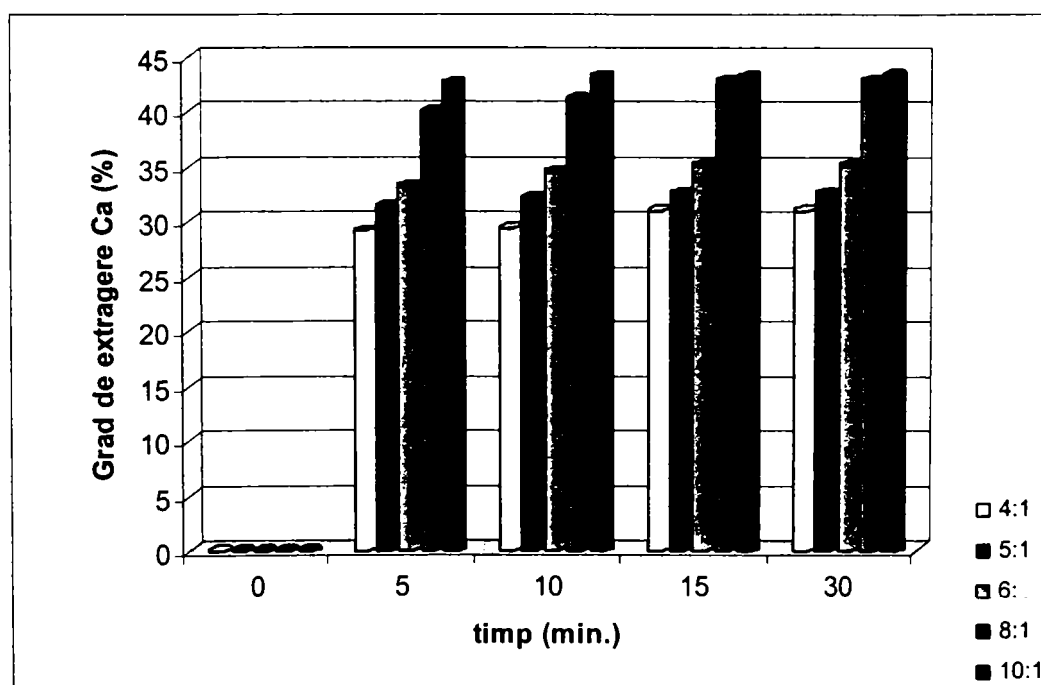


Figura 71. Dependența gradului de extragere al calciului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Analizând datele prezentate în tabelul 74 și figura 71, se poate concluziona că gradul de extragere al calciului din zgura de cuptor, la extracția în acid azotic 25%, variază în intervalul 29,16÷43,38%, pentru valori ale timpului de extracție cuprinse între 5-30 minute.

Valorile gradului de extragere al calciului cresc odată cu creșterea timpului de extracție, la aceleași valori ale raportului l:s, respectiv odată cu creșterea raportului l:s, la aceleași valori ale timpului de extracție. Cele mai mari valori ale α_{Ca} , ce depășesc 40%, au fost determinate pentru raportul l:s = 8:1, respectiv 10:1.

Concentrația Ca^{2+} în soluția extractantă scade odată cu creșterea raportului de extracție l:s. Astfel, cele mai ridicate valori de 16,68 g/l, respectiv 16,73 g/l au fost determinate pentru un raport l:s = 4:1 și timp de extracție de 15 și 30 minute. Cele mai scăzute valori ale concentrației Ca^{2+} (de cca. 9g/l) au fost determinate pentru un raport l:s = 10:1.

Curbele de răspuns ale variației gradului de extragere al calciului din zgura de cuptor, calculate ca funcții ale raportului l:s, la diferite valori ale timpului de extracție, au o variație logaritmică (figura 72) și sunt redate de următoarele expresii matematice:

l:s = 4:1	$y = 3,1591 \ln x + 22,171$	$r = 0,995$
l:s = 5:1	$y = 3,3621 \ln x + 23,695$	$r = 0,993$
l:s = 6:1	$y = 3,6098 \ln x + 25,386$	$r = 0,994$
l:s = 8:1	$y = 4,4866 \ln x + 31,728$	$r = 0,990$
l:s = 10:1	$y = 4,4866 \ln x + 31,728$	$r = 0,990$

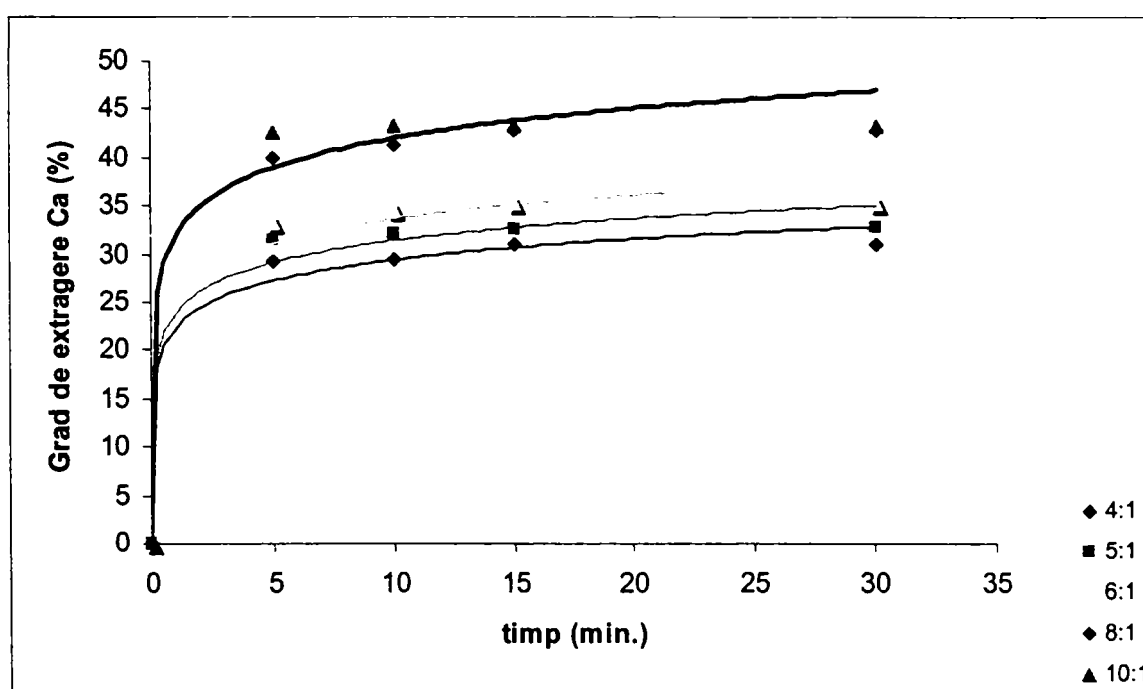


Figura 72. Dependenta gradului de extragere al calciului, functie de raportul lichid:solid și timpul de extracție

b. Dependenta gradului de extragere al magneziului (α_{Mg}) din zgura de cuptor de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Valorile calculate pentru gradul de extragere al magneziului din zgura de cuptor, la diferite rapoarturi lichid:solid și timpi de extracție, sunt prezentate în tabelul 75 și figura 73.

Tabelul 75

Dependența gradului de extragere al magneziului din zgura de cuptor, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Timp (min.)	Raportul l:s				
	4:1	5:1	6:1	8:1	10:1
0	0	0	0	0	0
5	26,30	31,58	34,59	40,15	44,28
10	27,19	32,17	36,02	42,09	46,15
15	27,88	32,64	37,16	42,36	47,03
30	27,88	33,04	37,42	42,96	47,10

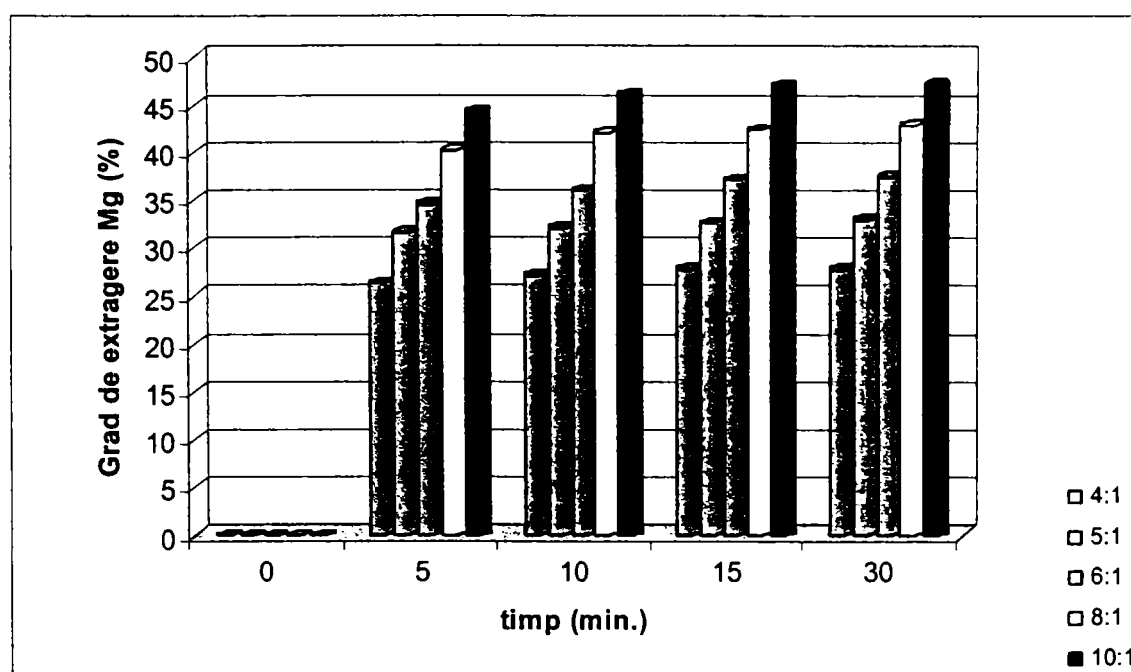


Figura 73. Dependența gradului de extragere al magneziului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Gradul de extragere al magneziului din zgura de cuptor, prin extracție în acid azotic 25%, variază în domeniul 26,3 – 47,1%, pentru intervalul de extracție cuprins între 5-30 minute. Cea mai mare valoare pentru α_{Mg} , de 47,1%, a fost calculată pentru raportul l:s = 10:1 și pentru un timp de extracție de 30 minute.

Concentrația Mg^{2+} în soluția extractantă crește odată cu creșterea timpului de extracție pentru aceleași valori ale raportului de extracție l:s și scade odată cu creșterea raportului de extracție. Concentrația Mg^{2+} are valori cuprinse în domeniul 3,8÷6,0 g/l.

Curbele de răspuns ale dependenței gradului de extragere al magneziului din zgura de cuptor, calculate ca funcții ale raportului l:s, la diferite valori ale timpului de extracție, au o variație logaritmică (figura 74) și sunt redate de următoarele expresii matematice:

l:s = 4:1	$y = 2,8560 \ln x + 20,080$	$r = 0,994$
l:s = 5:1	$y = 3,3768 \ln x + 23,783$	$r = 0,993$
l:s = 6:1	$y = 3,8044 \ln x + 26,699$	$r = 0,996$
l:s = 8:1	$y = 4,3821 \ln x + 30,783$	$r = 0,995$
l:s = 10:1	$y = 4,2490 \ln x + 33,908$	$r = 0,994$

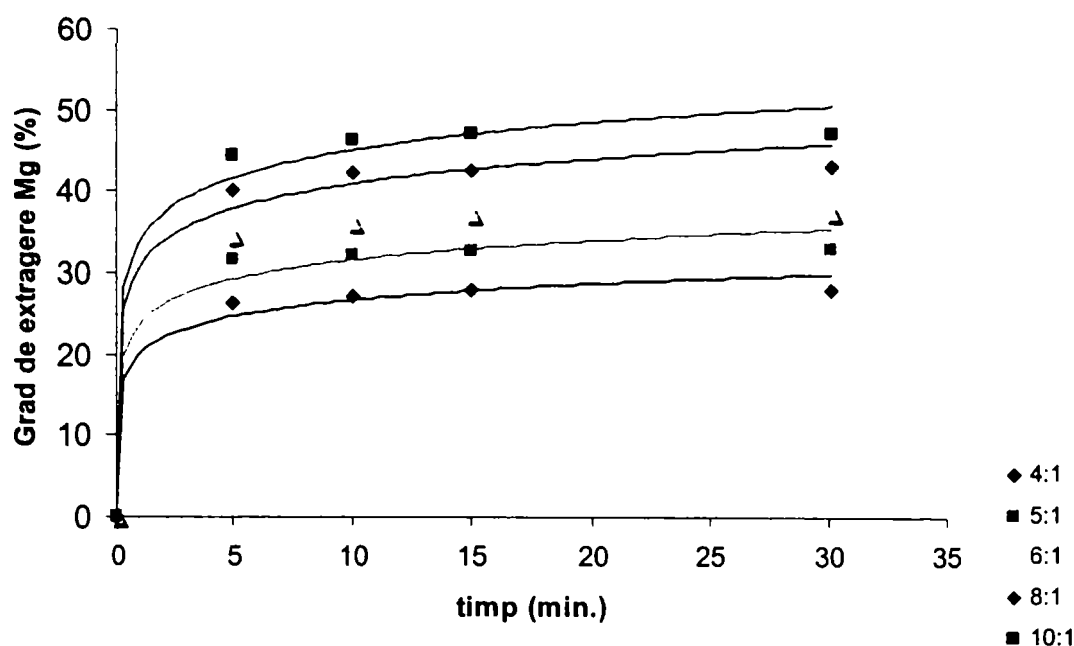


Figura 74. Dependența gradului de extragere al magneziului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

c. Dependența gradului de extragere al fierului (α_F) din zgura de cuptor de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Valorile calculate pentru gradul de extragere al fierului din zgura de cuptor, la diferite rapoarte lichid:solid și timpi de extracție, sunt prezentate în tabelul 76 și figura 75.

Tabelul 76

Dependența gradului de extragere al fierului din zgura de cuptor, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Timp (min.)	Raportul l:s				
	4:1	5:1	6:1	8:1	10:1
0	0	0	0	0	0
5	19,32	20,29	21,15	22,09	29,16
10	20,05	21,77	21,05	23,18	31,42
15	20,47	22,20	21,98	24,31	33,29
30	20,48	22,42	22,41	24,31	34,01

Analizând datele prezentate în tabelul 76 și în graficul din figura 75, se observă că gradul de extragere al fierului în acid azotic 25%, are valori foarte apropiate pentru raporturile de separare l:s = 4:1; 5:1; 6:1 și 8:1.

Din figură, se desprind valorile gradului de extragere al fierului, calculate pentru raportul l:s = 10:1, care sunt cu cca. 28% mai mari decât cele calculate pentru raportul l:s = 8:1. De asemenea, se remarcă faptul că, valorile gradului de extragere al fierului calculate pentru raportul l:s = 5:1,

sunt, pe intervalul de timp de 10-30 minute, superioare celor calculate pentru raportul l:s = 6:1, pe același interval de timp.

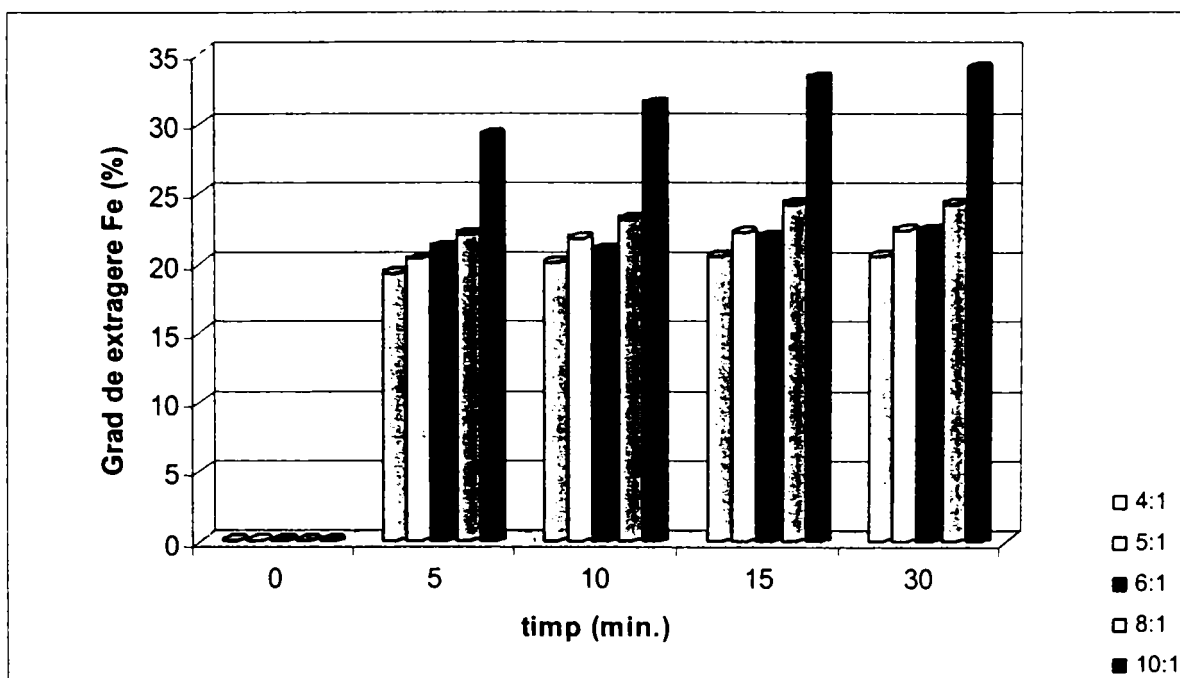


Figura 75. Dependența gradului de extragere al fierului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

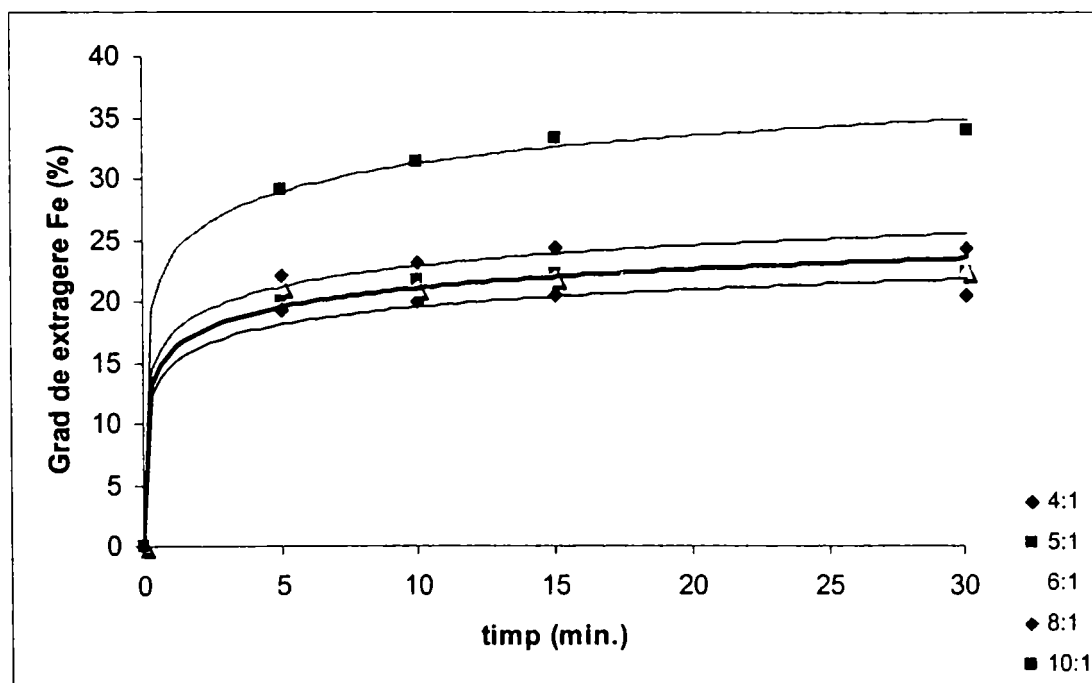


Figura 76. Dependența gradului de extragere al fierului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Concentrația Fe^{3+} din soluția extractantă are cele mai mari valori de cca.10 g/l în cazul unui raport de extracție l:s = 4:1.

Curbele de răspuns ale gradului de extragere al fierului din zgura de cuptor, calculate ca funcții ale raportului l:s, la diferite valori ale timpului de extracție, sunt redată în figura 76, și de următoarele expresii matematice:

l:s = 4:1	$y = 2,0990 \ln x + 14,757$	$r = 0,994$
l:s = 5:1	$y = 2,2760 \ln x + 15,919$	$r = 0,996$
l:s = 6:1	$y = 2,2643 \ln x + 15,908$	$r = 0,994$
l:s = 8:1	$y = 2,4661 \ln x + 17,243$	$r = 0,997$
l:s = 10:1	$y = 3,3824 \ln x + 23,470$	$r = 0,999$

d. Dependența gradului de extragere al manganului (α_{Mn}) din zgura de cuptor de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Valorile calculate pentru gradul de extragere al manganului din zgura de cuptor, la diferite raporturi lichid:solid și timpi de extracție, sunt prezentate în tabelul 77 și figura 77.

Tabelul 77

Dependența gradului de extragere al manganului din zgura de cuptor, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Timp (min.)	Raportul l:s				
	4:1	5:1	6:1	8:1	10:1
0	0	0	0	0	0
5	25,02	28,26	30,25	35,96	38,13
10	26,11	29,13	31,16	36,03	38,88
15	26,71	30,41	32,41	37,00	39,26
30	26,63	29,88	33,00	37,00	40,10

Variația gradului de extragere al manganului, calculat pentru diferite valori ale raportului de extracție l:s, la același timp de extracție, are o tendință crescătoare, cea mai mare valoare înregistrându-se la raportul l:s = 10:1 și timp de extracție de 30 minute ($\alpha_{Mn} = 40,10\%$).

Concentrația Mn^{2+} în soluția extractantă de acid azotic 25% ia valori într-un interval relativ restrâns 4,4÷7,8 g/l. Cele mai mari valori ale concentrației Mn^{2+} au fost determinate pentru un raport l:s = 4:1.

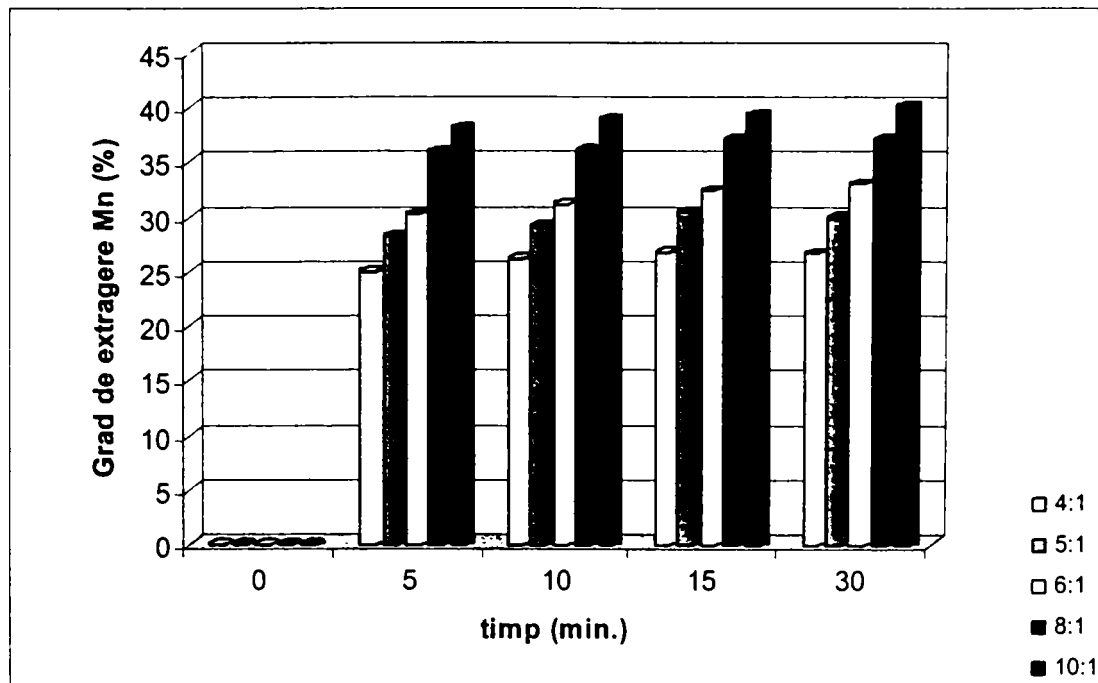


Figura 77. Dependența gradului de extragere al manganului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

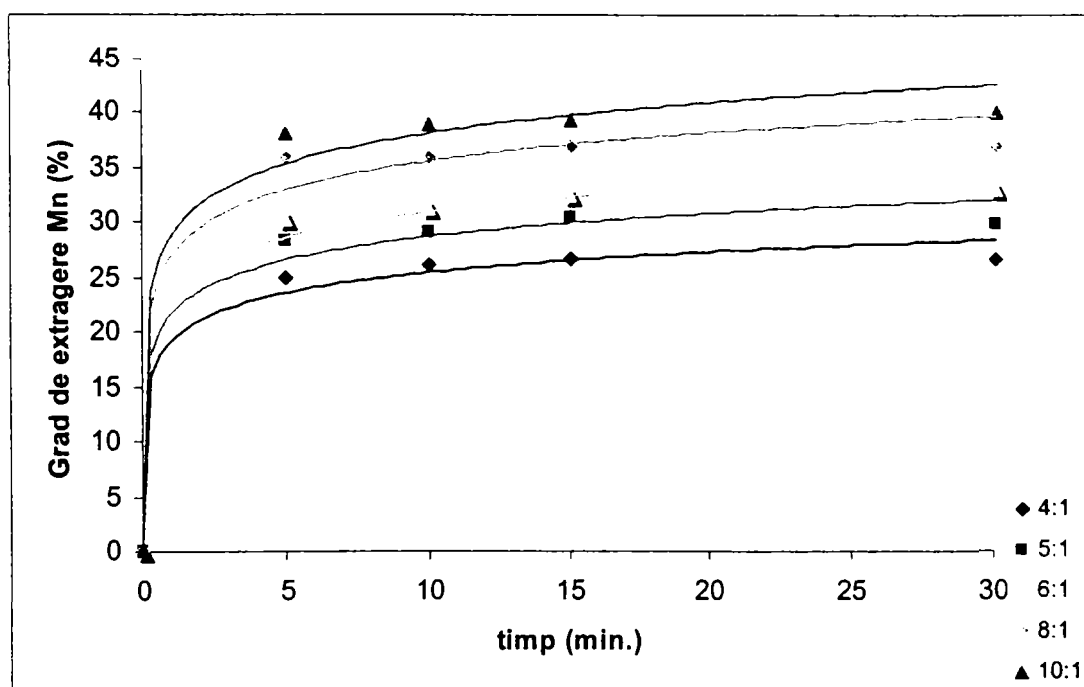


Figura 78. Dependența gradului de extragere al manganului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Curbele de răspuns ale variației gradului de extragere al manganului din zgura de cuptor, calculate ca funcții ale raportului l:s, la diferite valori ale timpului de extracție, au o variație logaritmică (prezentată în figura 78) și sunt redată de următoarele expresii matematice:

$$\begin{array}{lll}
 l:s = 4:1 & y = 2,7315 \ln x + 19,193 & r = 0,994 \\
 l:s = 5:1 & y = 3,0762 \ln x + 21,621 & r = 0,994 \\
 l:s = 6:1 & y = 3,3272 \ln x + 23,292 & r = 0,996 \\
 l:s = 8:1 & y = 3,8026 \ln x + 26,830 & r = 0,991 \\
 l:s = 10:1 & y = 4,0817 \ln x + 28,733 & r = 0,993
 \end{array}$$

VI.4.2. Extracția în acid azotic 54%

Rezultatele experimentale obținute la extracția metalelor din zgura de cuptor, fracțiunea $F_5(90-250\mu\text{m})$, utilizând acid azotic 54%, sunt redată în tabelul 78:

Tabelul 78

Dependența concentrației soluțiilor obținute la tratarea zgurii de cuptor cu o soluție de acid azotic 54%, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție, pentru fracțiunea 90-250 μm

Raport l:s	Timp (min.)	C_{Ca} (g/l)	C_{Mg} (g/l)	C_{Fe} (g/l)	C_{Mn} (g/l)
4:1	5	20,01	6,55	12,22	7,69
	10	19,71	7,73	12,84	8,03
	15	21,05	8,52	13,82	8,31
	30	21,52	8,57	13,73	8,25
5:1	5	20,37	8,04	10,29	6,73
	10	22,04	9,00	10,78	7,02
	15	23,97	9,26	11,05	7,39
	30	25,77	9,21	11,84	7,53
6:1	5	20,55	8,74	14,81	7,35
	10	21,14	8,99	15,43	7,67
	15	22,37	9,12	15,50	8,29
	30	24,93	9,14	16,10	8,31
8:1	5	22,37	7,06	13,59	7,02
	10	22,59	7,06	13,72	7,48
	15	22,68	7,12	14,02	7,75
	30	22,91	7,14	13,97	7,81
10:1	5	19,52	6,14	14,94	8,12
	10	19,78	6,27	15,20	8,34
	15	19,82	6,33	15,39	8,76
	30	19,78	6,36	15,38	8,77

a. Dependența gradului de extragere al calciului (α_{Ca}) din zgura de cuptor de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Valorile calculate pentru gradul de extragere al calciului din zgura de cuptor, la diferite raporturi lichid:solid și timpi de extracție, sunt prezentate în tabelul 79 și figura 79.

Tabelul 79

Dependența gradului de extragere al calciului din zgura de cuptor, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Timp (min.)	Raportul l:s				
	4:1	5:1	6:1	8:1	10:1
0	0	0	0	0	0
5	37,21	47,26	57,24	83,19	90,81
10	36,65	51,13	58,91	84,00	92,03
15	39,14	55,63	62,31	84,31	92,19
30	40,00	59,80	69,46	85,16	92,00

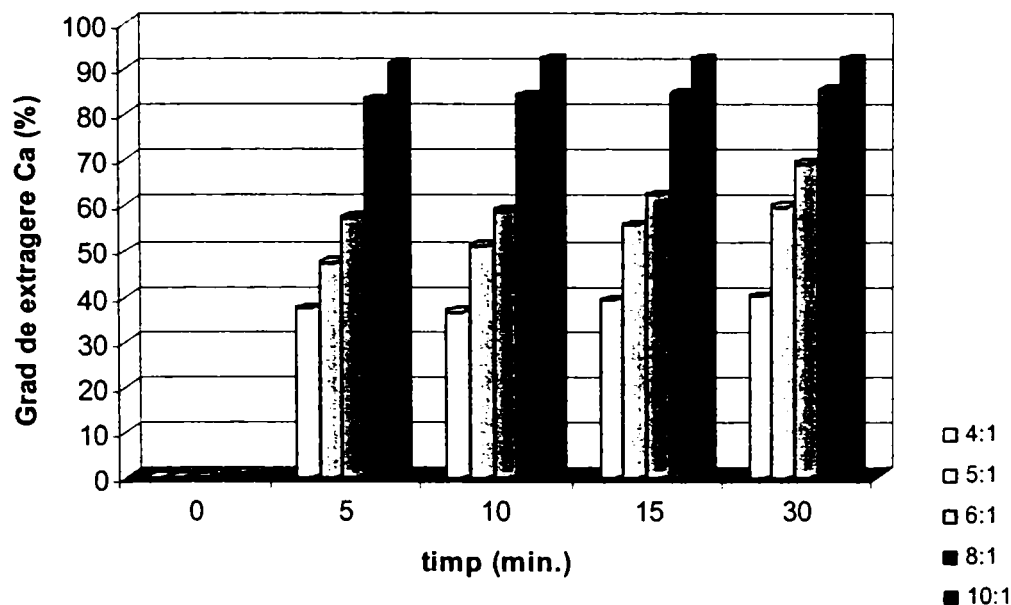


Figura 79. Dependența gradului de extragere al calciului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Gradul de extragere al calciului – α_{Ca} – din zgura de cuptor prin extracție în acid azotic 54%, are valori cuprinse între 37÷92%, pentru timpul de extracție cuprins între 5 și 30 minute.

Gradul de extragere crește odată cu creșterea timpului de extracție, la aceleași valori ale raportului l:s, precum și odată cu creșterea raportului l:s, odată cu creșterea timpului de extracție. Valori de peste 90% au fost calculate pentru raportul l:s = 10:1 și timp de extracție cuprins între 5 și 30 minute.

Concentrația Ca^{2+} în soluția extractantă înregistrează valori cuprinse în domeniul 19,5÷25,77 g/l, și nu prezintă variații cu modificarea timpului de extracție și a raportului l:s.

Curbele de răspuns ale gradului de extragere al calciului din zgura de cuptor, calculate ca funcții ale raportului l:s, la diferite valori ale timpului de extracție, au o variație logaritmică (prezentată în figura 80), și sunt redată de următoarele expresii matematice:

$$\begin{array}{lll}
 l:s = 4:1 & y = 4,0057 \ln x + 28,066 & r = 0,994 \\
 l:s = 5:1 & y = 5,7140 \ln x + 39,206 & r = 0,998 \\
 l:s = 6:1 & y = 6,5916 \ln x + 45,480 & r = 0,998
 \end{array}$$

$$l:s = 8:1 \quad y = 8,7585 \ln x + 61,878 \quad r = 0,991$$

$$l:s = 10:1 \quad y = 9,5363 \ln x + 67,468 \quad r = 0,989.$$

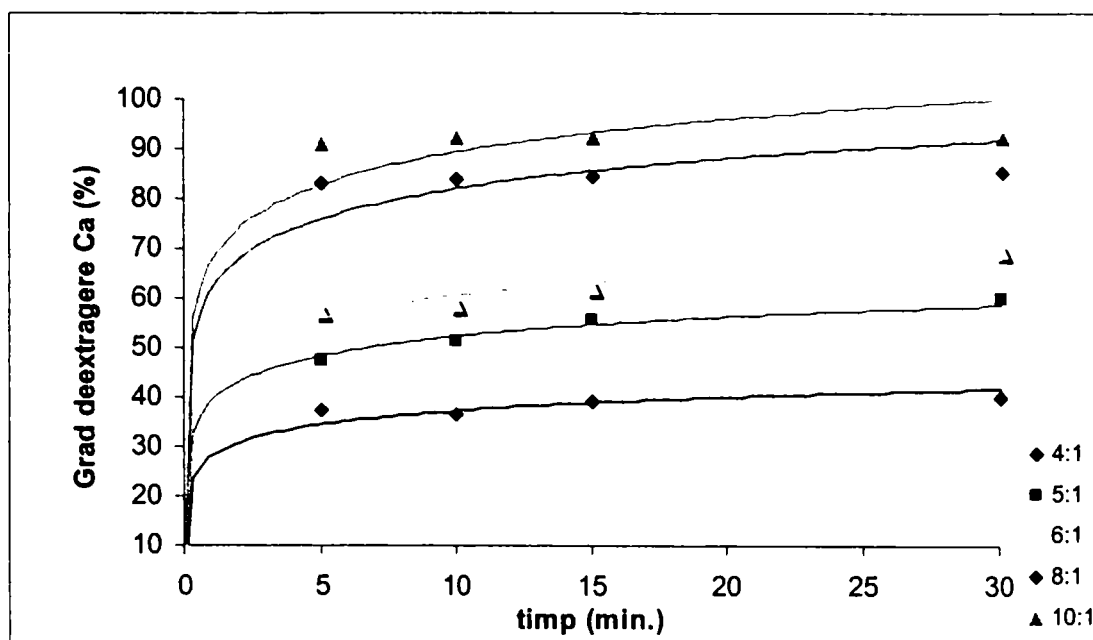


Figura 80. Dependenta gradului de extragere al calciului, functie de raportul lichid:solid și timpul de extracție

b. Dependenta gradului de extragere al magneziului (α_{Mg}) din zgura de cuptor de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Valorile calculate pentru gradul de extragere al magneziului din zgura de cuptor, la diferite rapoarturi lichid:solid și timpi de extracție, sunt prezentate în tabelul 80 și figura 81.

Tabelul 80

Dependenta gradului de extragere al magneziului din zgura de cuptor, functie de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Timp (min.)	Raportul l:s				
	4:1	5:1	6:1	8:1	10:1
0	0	0	0	0	0
5	30,19	46,19	60,26	65,36	70,64
10	35,61	51,76	62,00	65,41	72,10
15	39,26	53,24	62,87	65,96	72,84
30	39,50	52,95	63,02	66,12	73,12

Gradul de extragere al magneziului din zgura de cuptor, prin extracție în acid azotic 54% are valori cuprinse între 30÷73%, pentru valori ale timpului de extracție cuprinse între 5 și 30 minute.

Cele mai scăzute valori pentru α_{Mg} au fost calculate pentru raportul l:s = 4:1, iar cele mai mari valori pentru raportul l:s = 10:1. Valoarea maximă este de 73,12% și a fost calculată la un raport l:s = 10:1 și un timp de extracție de 30 minute.

Concentrația Mg^{2+} în soluția extractantă de acid azotic are valori cuprinse în intervalul 6,1÷9,2 g/l, cele mai mari valori fiind determinate în cazul raportului de extracție l:s = 5:1 și 6:1.

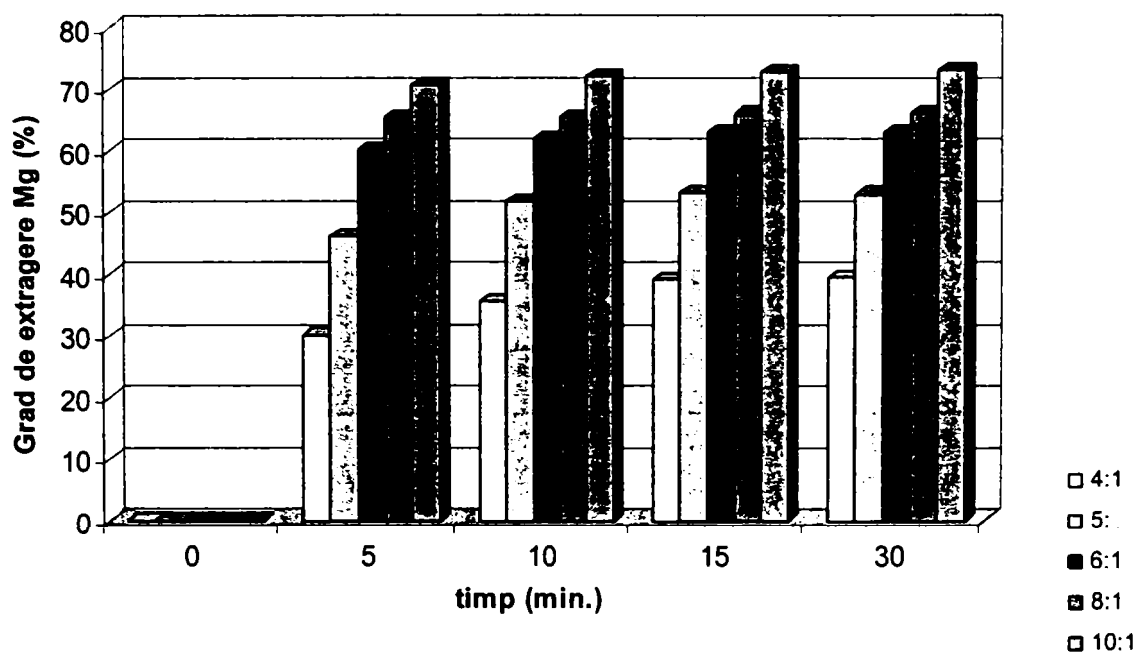


Figura 81. Dependența gradului de extragere al magneziului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

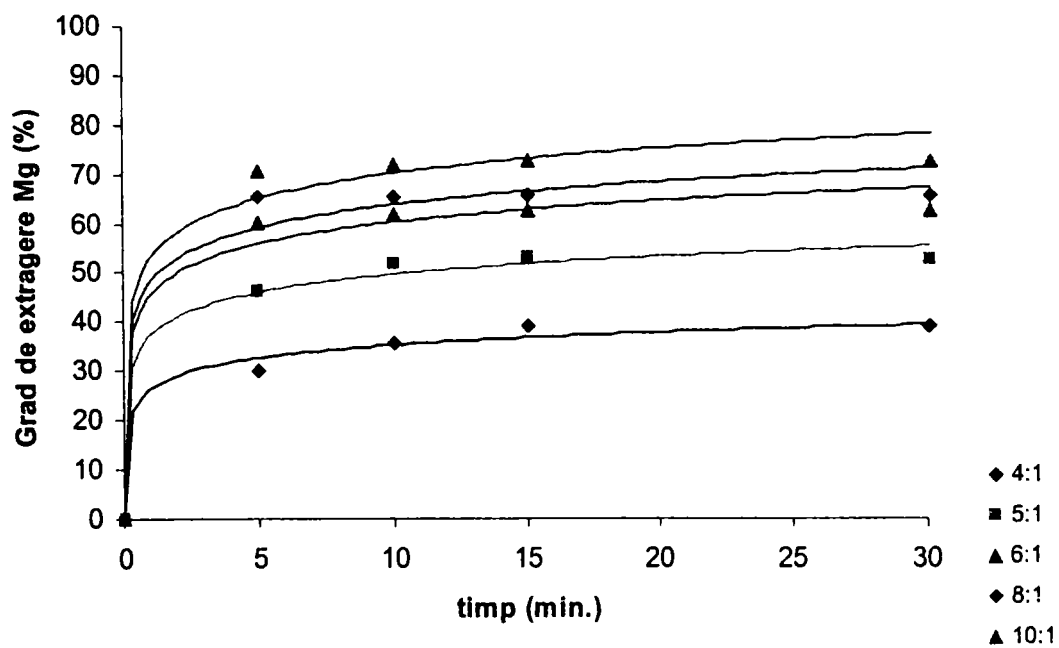


Figura 82. Dependența gradului de extragere al magneziului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Curbele de răspuns ale gradului de extragere al magneziului din zgura de cuptor, calculate ca funcții ale raportului l:s, la diferite valori ale timpului de extracție, au o variație logaritmică (prezentată în figura 82), și sunt redată de următoarele expresii matematice:

$$\begin{array}{lll}
 \text{l:s} = 4:1 & y = 3,8751 \ln x + 26,499 & r = 0,994 \\
 \text{l:s} = 5:1 & y = 5,3831 \ln x + 37,476 & r = 0,996 \\
 \text{l:s} = 6:1 & y = 6,4737 \ln x + 45,599 & r = 0,993 \\
 \text{l:s} = 8:1 & y = 6,8295 \ln x + 48,317 & r = 0,989 \\
 \text{l:s} = 10:1 & y = 7,5218 \ln x + 53,056 & r = 0,992.
 \end{array}$$

c. Dependența gradului de extragere al fierului (α_{Fe}) din zgura de cuptor de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Valorile calculate pentru gradul de extragere al fierului din zgura de cuptor, la diferite raporturi lichid:solid și timpi de extracție, sunt prezentate în tabelul 81 și figura 83.

Tabelul 81

Dependența gradului de extragere al fierului din zgura de cuptor, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Timp (min.)	Raportul l:s				
	4:1	5:1	6:1	8:1	10:1
0	0	0	0	0	0
5	23,27	24,50	42,31	51,67	71,14
10	24,45	25,66	44,08	52,16	72,38
15	26,32	26,31	44,28	53,31	73,28
30	26,15	28,20	46,00	53,12	73,24

Gradul de extragere al fierului din zgura de cuptor, rezultată în urma procesului de obținere a oțelului în cuptoare Siemens-Martin, variază semnificativ odată cu variația raportului de extracție l:s. Astfel, pentru valori ale raportului de extracție l:s = 4:1, respectiv 5:1, α_{Fe} are valori foarte apropiate, cuprinse în intervalul 23,3÷28,2% (pentru un timp de extracție de 5-30 minute).

O creștere a gradului de extragere al fierului cu cca. 40% se observă în cazul raportului l:s = 6:1.

Cele mai mari valori, ce depășesc 70%, au fost determinate pentru valori l:s = 10:1, la valori ale timpului de extracție cuprinse între 5 și 30 minute.

Concentrația Fe^{3+} în soluția extractantă de acid azotic 54%, are valori cuprinse în domeniul 10÷16 g/l. Cele mai ridicate valori (15,43; 15,50 și 16,10 g/l) au fost determinate la un raport l:s = 6:1 și timp de extracție de 10; 15 și 30 minute.

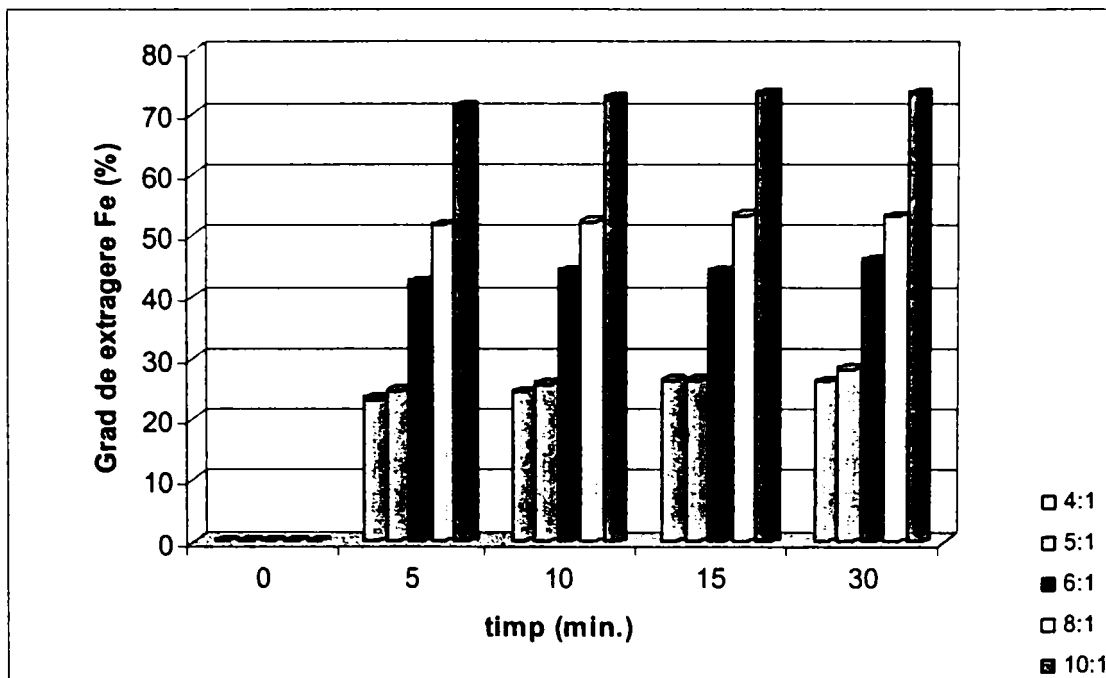


Figura 83. Dependența gradului de extragere al fierului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

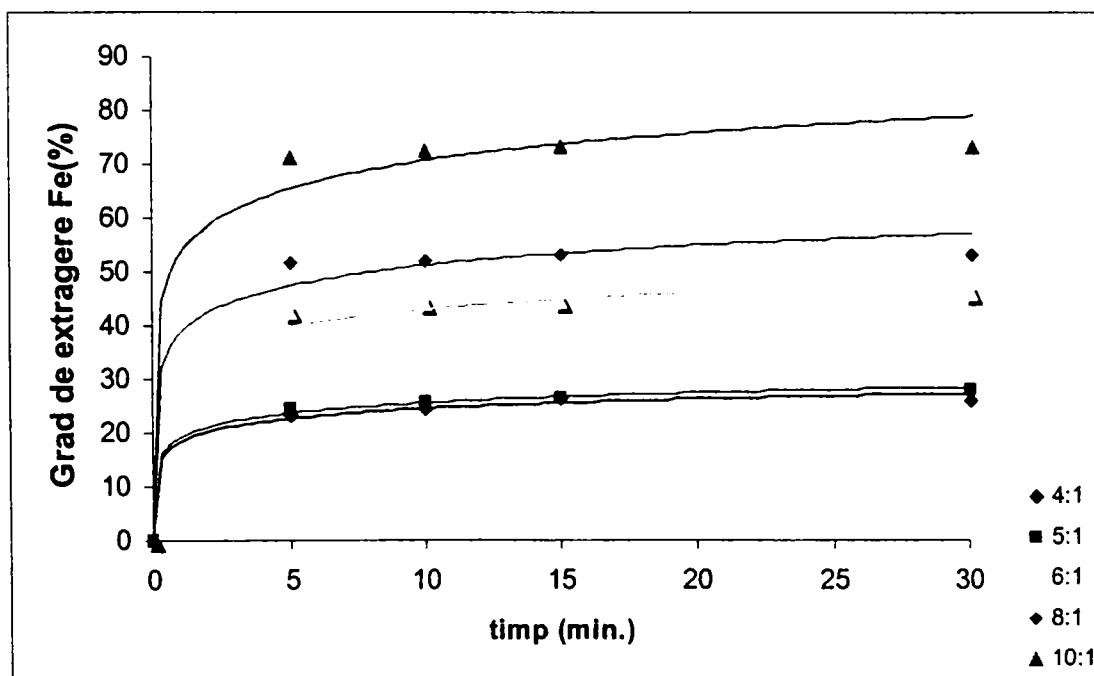


Figura 84. Dependența gradului de extragere al fierului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Curbele de răspuns ale gradului de extragere al fierului din zgura de cuptor, calculate ca funcții ale raportului $l:s$, la diferite valori ale timpului de extracție, au o variație logaritmică (prezentată în figura 84), și sunt redată de următoarele expresii matematice:

l:s = 4:1	$y = 2,6408 \ln x + 18,402$	$r = 0,997$
l:s = 5:1	$y = 2,7630 \ln x + 19,218$	$r = 0,999$
l:s = 6:1	$y = 4,6285 \ln x + 32,448$	$r = 0,996$
l:s = 8:1	$y = 5,4763 \ln x + 38,650$	$r = 0,992$
l:s = 10:1	$y = 7,5535 \ln x + 53,313$	$r = 0,992$

d. Dependența gradului de extragere al manganului (α_{Mn}) din zgura de cuptor de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Valorile calculate pentru gradul de extragere al manganului din zgura de cuptor, la diferite raporturi lichid:solid și timpi de extracție, sunt prezentate în tabelul 82 și figura 85.

Tabelul 82

Dependența gradului de extragere al manganului din zgura de cuptor, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Timp (min.)	Raportul l:s				
	4:1	5:1	6:1	8:1	10:1
0	0	0	0	0	0
5	26,18	28,63	37,51	49,10	69,46
10	27,31	29,88	39,16	52,31	71,28
15	28,26	31,46	42,31	54,19	74,88
30	28,06	32,04	42,39	54,62	75,00

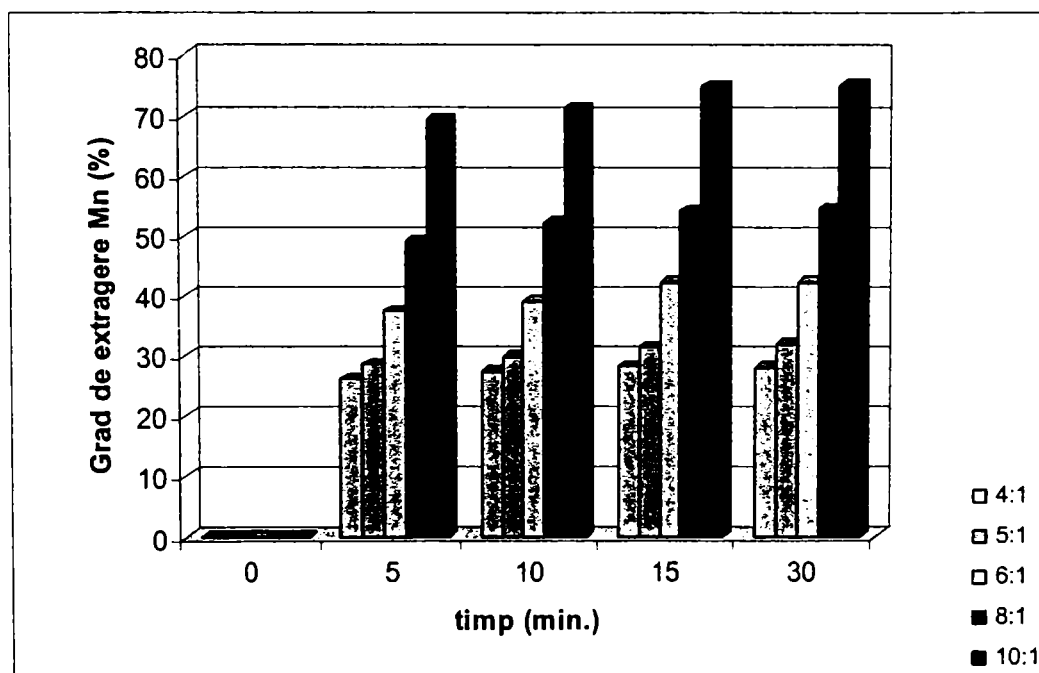


Figura 85. Dependența gradului de extragere al manganului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Analizând datele referitoare la gradul de extragere al manganului din zgura de cuptor, prezentate în tabelul 82 și graficul din figura 85, se observă că acesta are o tendință crescătoare atât cu creșterea raportului l:s la aceleași valori ale timpului de extracție, cât și cu creșterea timpului de extracție, la aceleași valori ale raportului l:s.

Cele mai mari valori ale α_{Mn} (ce depășesc pragul de 70%) au fost calculate pentru raportul l:s = 10:1, iar valoarea maximă este de 75%, calculată pentru un timp de extracție de 30 minute.

Concentrația Mn^{2+} în soluția extractantă de acid azotic are valori relativ apropiate, cuprinse în domeniul 6,7÷8,7 g/l. Cele mai mari valori (8,76 respectiv 8,77 g/l) au fost determinate la un raport de extracție l:s = 10:1 și timp de extracție de 15 respectiv 30 minute.

Curbele de răspuns ale gradului de extragere al manganului din zgura de cuptor (prezentate în figura 86), calculate ca funcții ale raportului l:s, la diferite valori ale timpului de extracție, au o variație logaritmică, și sunt redată de următoarele expresii matematice:

l:s = 4:1	$y = 2,8744 \ln x + 20,172$	$r = 0,995$
l:s = 5:1	$y = 3,2115 \ln x + 22,402$	$r = 0,998$
l:s = 6:1	$y = 4,2551 \ln x + 29,625$	$r = 0,997$
l:s = 8:1	$y = 5,5267 \ln x + 38,603$	$r = 0,996$
l:s = 10:1	$y = 7,6174 \ln x + 53,381$	$r = 0,995$

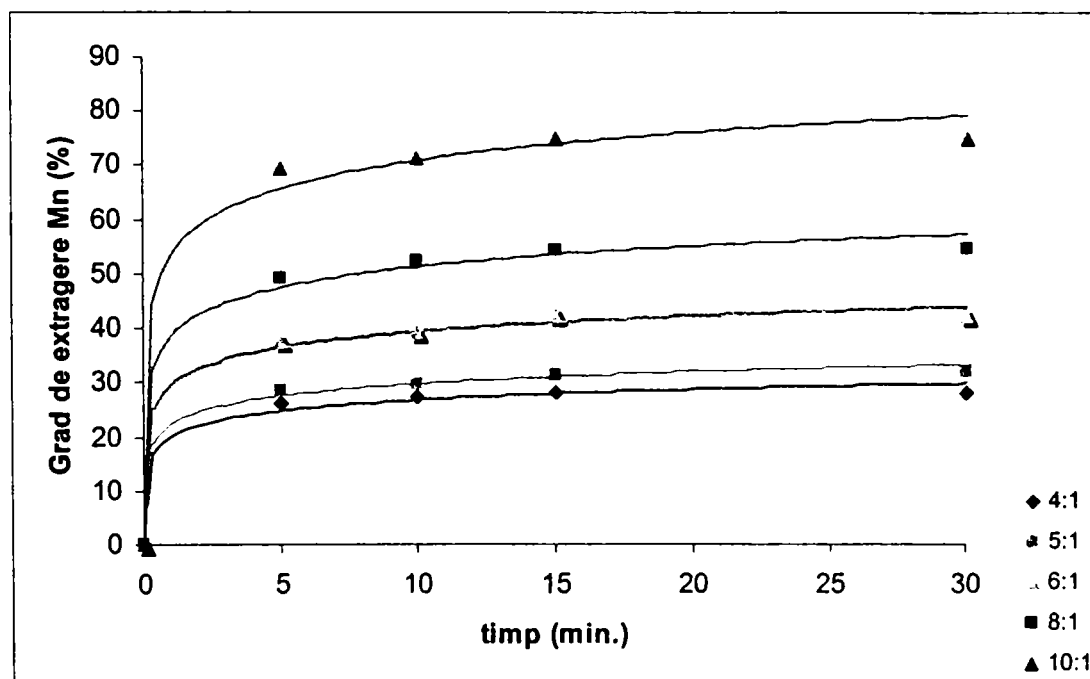


Figura 86. Dependența gradului de extragere al manganului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Concluzii

Analizând datele prezentate anterior, se observă că, în cazul extragerii metalelor din zgura de cuptor prin extracție în acid azotic 25%, gradul de separare are valori relativ scăzute, ce nu depășesc 48%.

În general, gradul de extracție, calculat ca o funcție de timp, la diferite valori l:s, are o tendință crescătoare, atât odată cu creșterea timpului de extracție, cât și cu creșterea raportului l:s.

În cazul extracției în acid azotic 25%, valorile gradelor de extragere pentru metalele analizate (calciu, magneziu, fier, mangan) sunt apropiate, variind în domeniul 19-48%, pentru intervalul de timp de extracție cuprins între 5-30 minute.

Cele mai mari valori ale gradului de extragere, independent de natura metalului, au fost calculate pentru un raport de separare l:s = 10:1 și un timp de extracție de 30 minute.

Curbele de răspuns ale gradului de extragere al metalelor din zgura de cuptor, calculat ca funcție al raportului l:s la diferite valori ale timpului de extracție, au o variație logaritmică, fiind caracterizate de coeficienți de corelație $r = 0,99$ (în toate cazurile).

Raportat la natura metalului separat, cele mai mari valori ale gradului de extragere au fost determinate pentru magneziu (cuprinse în intervalul $26,3 \div 47,10\%$), iar cele mai scăzute valori ale gradului de extragere au fost determinate pentru fier (valori ce nu depășesc 34,01%).

Utilizarea acidului azotic 25% la extragerea metalelor din zgura de cuptor, nu aduce rezultate semnificative ale gradului de extragere, chiar și la valori mari ale timpului de extracție (30 minute) și ale raportului l:s (8:1; 10:1). Creșterea timpului de extracție nu produce și creșterea semnificativă a gradului de extragere, deoarece acesta din urmă este caracterizat de o variație logaritmică.

Analizând datele prezentate anterior, se poate constata că gradul de extragere al metalelor din zgura de cuptor (fracțiunea 90-250 μ m), prin extracție în acid azotic 54%, are valori mari, ce depășesc în unele cazuri 90%.

Și în această situație, gradul de extragere, calculat ca o funcție de raportul l:s, la diferite valori ale timpului de extracție, are o tendință crescătoare.

Valorile gradului de extragere al metalelor (calciu, magneziu, fier, mangan) extrase în acid azotic 54% variază destul de mult, în intervalul $23 \div 94,80\%$ (pentru valori ale timpului de extracție de 5-30 minute).

Cele mai mari valori ale gradului de extragere (independent de natura metalului extras), au fost calculate pentru raportul l:s = 10:1 și un timp de extracție de 30 minute.

Valorile maxime ale α_{Ca} au depășit pragul de 90%, iar cele ale α_{Mg} , α_{Fe} și α_{Mn} , s-au situat în intervalul 73-75%.

Curbele de răspuns ale gradului de extragere al metalelor din zgura de cuptor, calculat ca funcție a raportului l:s la diferite valori ale timpului de extracție, au o variație logaritmică, fiind caracterizate de coeficienți de corelație cu valori $r = 0,99$, în toate cazurile studiate.

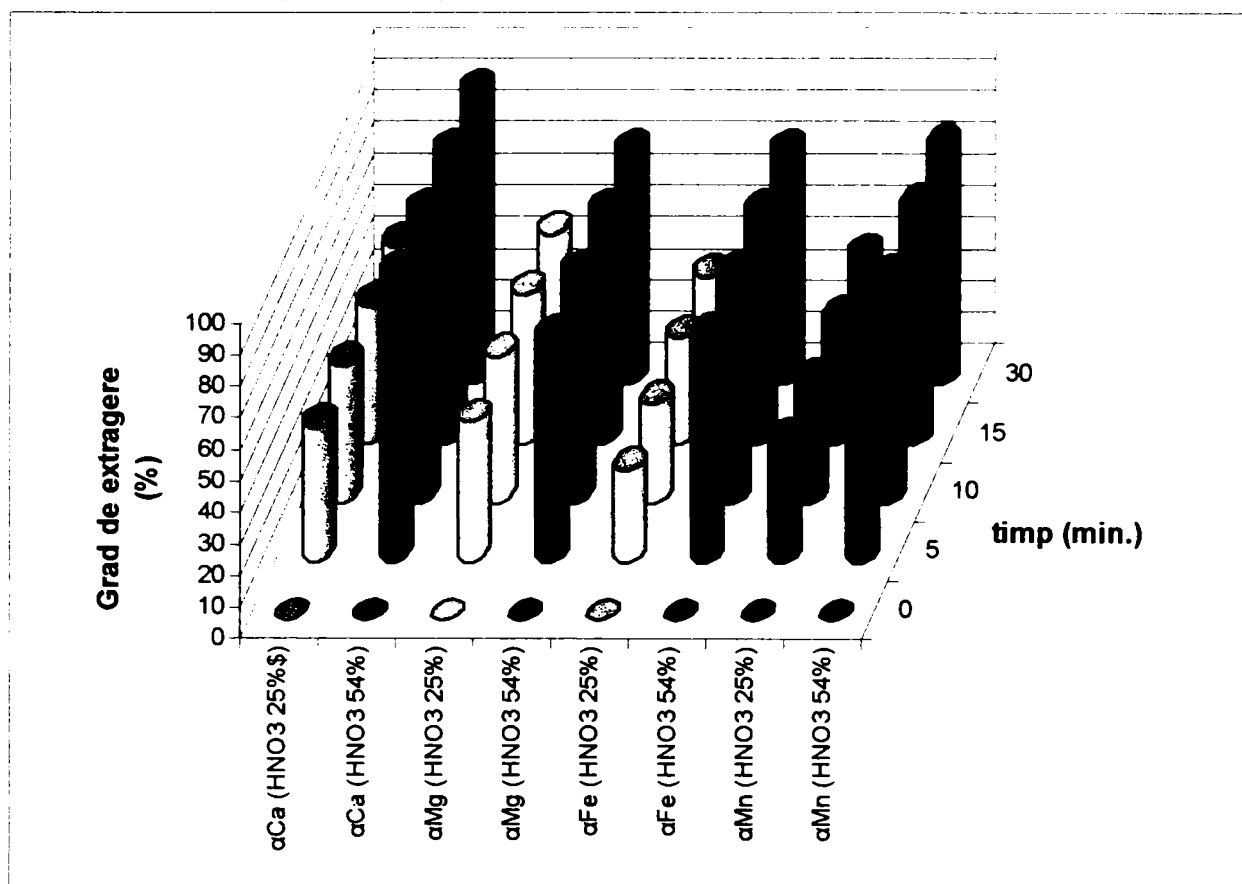


Figura 87. Dependența gradului de extragere al metalelor din zgura de cuptor, de concentrația acidului azotic folosit la extracție și de timpul de extracție, la raport l:s = 10:1 pentru fracțiunea 90-250 μ m

Condițiile optime de extragere a metalelor din zgura de cuptor, pentru fracțiunea F₅ 90÷250 μ m, în acid azotic, sunt prezentate în tabelul 82.

Tabelul 82

Condiții optime de extragere a metalelor din zgura de cuptor, în acid azotic, pentru fracțiunea F₅ 90÷250 μ m

Metal	C _{HCl} (%)	Raport l:s	Timp (min.)	α (%)
Ca	54	10:1	5	90,8
Mg	54	10:1	10	72,1
Fe	54	10:1	10	73,3
Mn	54	10:1	15	74,8

B. Frațiunea <90 μ m**VI.4.3. Extracția în acid azotic 25%**

Rezultatele experimentale obținute la extracția metalelor din zgura de cuptor, fracțiunea F₆(<90 μ m), utilizând acid azotic 25%, sunt redată în tabelul 83:

Tabelul 83

Dependența concentrației soluțiilor obținute la tratarea zgurii de cuptor cu o soluție de acid azotic 25% funcție de raportul lichid: solid și timpul de extracție, pentru fracțiunea <90 μ m

Rap. l:s	Timp (min.)	C _{Ca} (g/l)	C _{Mg} (g/l)	C _{Fe} (g/l)	C _{Mn} (g/l)
4:1	5	13,98	3,04	9,78	7,15
	10	15,39	3,93	9,48	7,25
	15	17,15	4,87	9,85	7,45
	30	17,64	5,19	10,71	7,45
5:1	5	14,03	4,90	8,53	6,14
	10	15,42	6,70	8,67	6,38
	15	16,31	6,55	9,55	6,36
	30	16,64	7,07	10,12	6,94
6:1	5	12,09	4,21	7,05	4,96
	10	13,25	5,08	7,58	5,52
	15	13,87	6,20	9,06	5,90
	30	13,90	7,22	9,25	6,04
8:1	5	10,54	3,77	6,53	3,87
	10	11,23	4,01	6,58	4,08
	15	12,34	4,86	7,56	4,70
	30	12,72	5,52	7,53	4,91
10:1	5	9,23	3,85	5,69	3,84
	10	10,30	4,25	6,59	3,93
	15	11,59	4,67	7,11	3,98
	30	11,90	4,89	7,11	4,56

a. Dependența gradului de extragere al calciului (α_{Ca}) din zgura de cuptor de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Valorile calculate pentru gradul de extragere al calciului din zgura de cuptor, la diferite raporturi lichid:solid și timpi de extracție, sunt prezentate în tabelul 84 și figura 88.

Tabelul 84

Dependența gradului de extragere al calciului din zgura de cuptor, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Timp (min.)	Raportul de extracție l:s				
	4:1	5:1	6:1	8:1	10:1
0	0	0	0	0	0
5	25,61	32,12	33,21	38,61	42,36
10	28,19	35,28	36,42	41,16	47,26
15	31,42	37,33	38,15	45,21	53,19
30	32,31	38,09	38,20	46,60	54,61

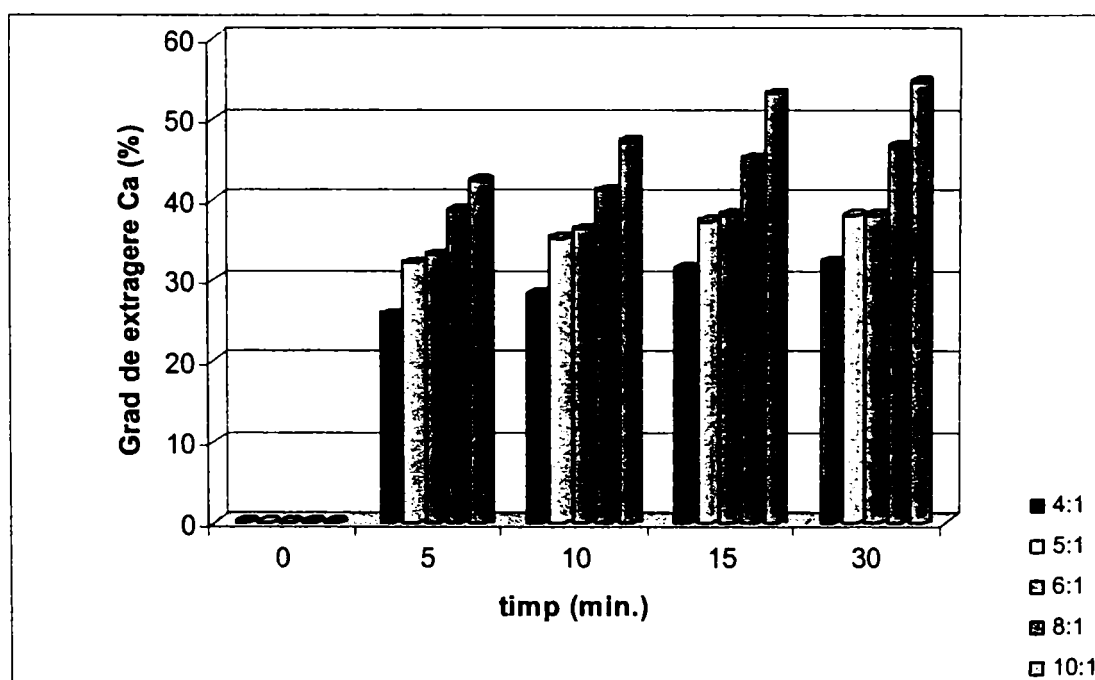


Figura 88. Dependența gradului de extragere al calciului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Gradul de extragere al calciului din zgura de cuptor (fracțiunea $<90\mu\text{m}$) prin extracție în acid azotic 25%, are valori cuprinse pentru intervalul de timp de 5÷30 minute, în domeniul $\alpha = 25,61\div 54,61\%$

Gradul de extragere are o tendință crescătoare, atât odată cu creșterea timpului de extracție la aceleași valori ale raportului de extracție l:s, cât și odată cu creșterea raportului l:s, la aceleași valori ale timpului de extracție. Această creștere este mult mai pronunțată în cazul modificării raportului de extracție.

În cazul extracției la rapoarte l:s = 5:1, respectiv 6:1, α_{Ca} are valori foarte apropiate, ilustrate și de valorile coeficienților funcțiilor logaritmice corespunzătoare.

Cele mai mari valori ale gradului de extragere al calciului (53,19%, respectiv 54,61%) au fost calculate la raportul de extracție l:s = 10:1 și timpi de extracție de 15, respectiv 30 minute.

Concentrația Ca^{2+} în soluția extractantă de acid azotic 25% prezintă o tendință descrescătoare odată cu creșterea raportului de extracție l:s. Valorile maxime de 17,15g/l și 17,64g/l au fost determinate la un raport de extracție l:s = 4:1 și un timp de 15, respectiv 30 minute.

Curbele de răspuns ale variației gradului de extragere al calciului din zgura de cuptor, calculate ca funcții ale raportului l:s, la diferite valori ale timpului de extracție, prezentate în figura 89, sunt redată prin expresiile logaritmice de mai jos:

$$\begin{array}{lll}
 \text{l:s} = 4:1 & y = 3,1405 \ln x + 21,551 & r = 0,997 \\
 \text{l:s} = 5:1 & y = 3,7843 \ln x + 26,208 & r = 0,999 \\
 \text{l:s} = 6:1 & y = 3,8532 \ln x + 26,797 & r = 0,997 \\
 \text{l:s} = 8:1 & y = 4,5608 \ln x + 31,476 & r = 0,998 \\
 \text{l:s} = 10:1 & y = 5,2890 \ln x + 36,191 & r = 0,996
 \end{array}$$

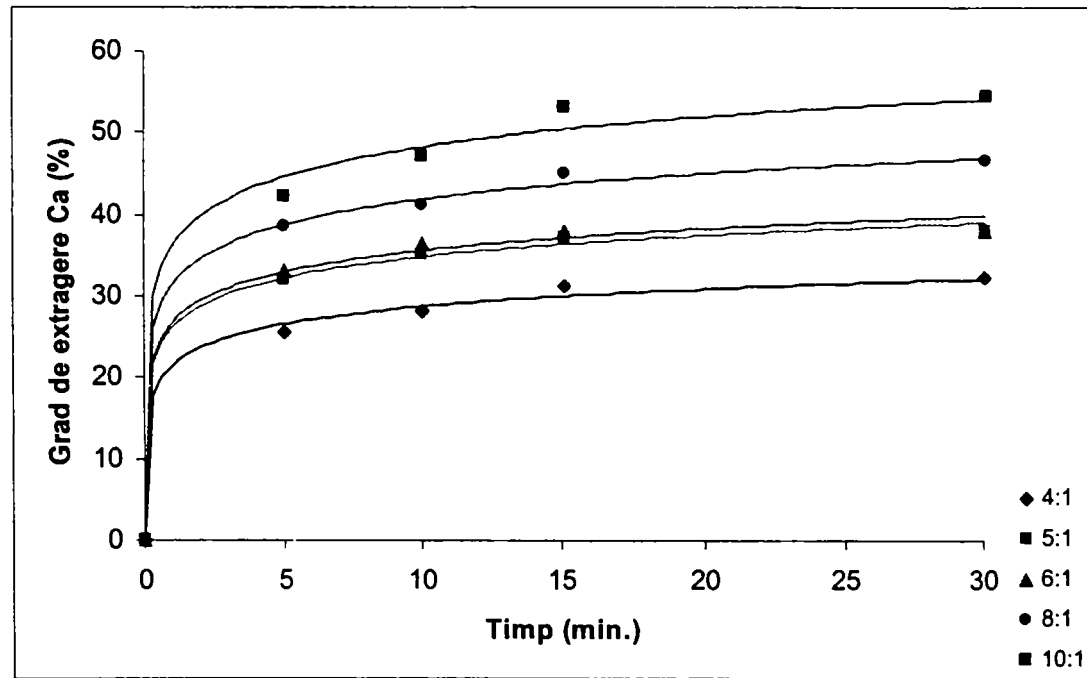


Figura 89. Dependența gradului de extragere al calciului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

b. Dependența gradului de extragere al magneziului (α_{Mg}) din zgura de cuptor de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Valorile calculate pentru gradul de extragere al magneziului din zgura de cuptor, la diferite rapoarte lichid:solid și timpuri de extracție, sunt prezentate în tabelul 85 și figura 90.

Tabelul 85

Dependența gradului de extragere al magneziului din zgura de cuptor, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Timp (min.)	Raportul l:s				
	4:1	5:1	6:1	8:1	10:1
0	0	0	0	0	0
5	15,21	30,51	31,74	37,68	48,20
10	19,64	41,88	38,23	40,12	53,19
15	24,36	40,97	46,63	48,66	58,46
30	25,94	44,17	54,28	55,18	61,12

Gradul de extragere al magneziului din zgura de cuptor, prin extracție în acid azotic 25%, are aceeași tendință crescătoare observată și în cazul separării calciului.

α_{Mg} variază în domeniul 15,21÷61,12%, pentru valori ale timpului de extracție cuprinse în intervalul 5÷30 minute. Cele mai scăzute valori ale gradului de separare al magneziului au fost calculate pentru raportul de extracție l:s = 4:1, iar cele mai mari, pentru raportul de extracție l:s = 10:1 (cu cca.57% mai mari).

Valorile maxime $\alpha_{Mg} = 58,46\%$ și $\alpha_{Mg} = 61,12\%$ au fost calculate pentru timpi de extracție de 15, respectiv 30 minute, și raport l:s = 10:1.

Concentrația Mg^{2+} (g/l) din soluția extractantă, are valori cuprinse într-un domeniu relativ restrâns: 3÷7,3 g/l.

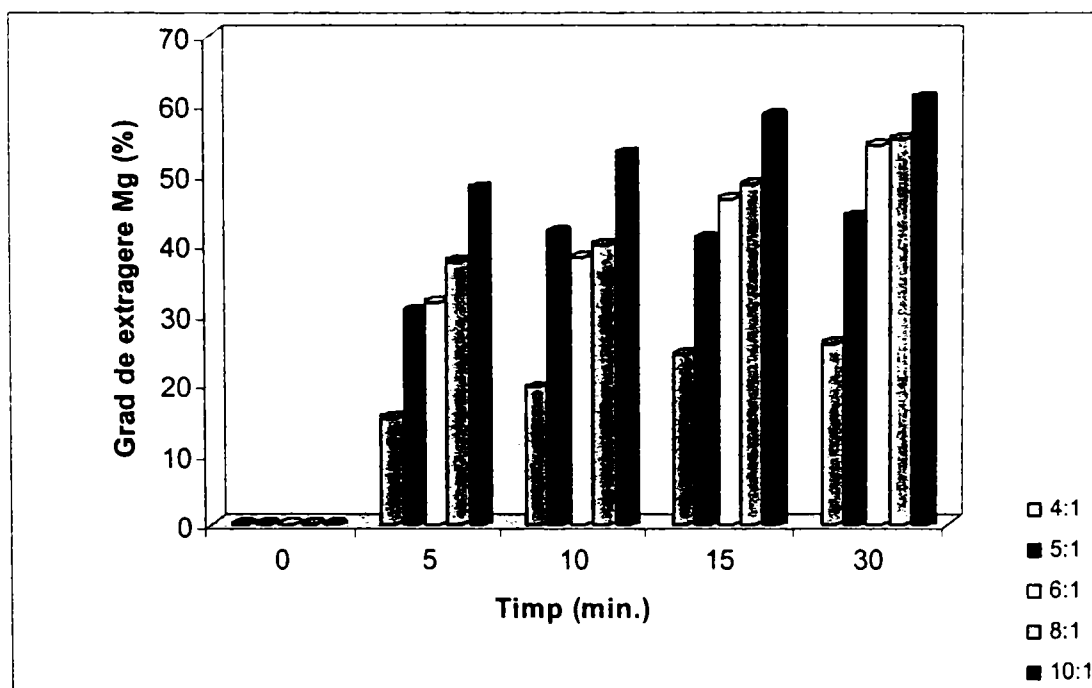


Figura 90. Dependența gradului de extragere al magneziului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Curbele de răspuns ale variației gradului de extragere al magneziului din zgura de cuptor, calculate ca funcții ale raportului l:s la diferite valori ale timpului de extracție, sunt redată în figura 91 și prin următoarele expresii matematice:

l:s = 4:1	$y = 2,3544 \ln x + 15,564$	$r = 0,963$
l:s = 5:1	$y = 4,2525 \ln x + 28,858$	$r = 0,986$
l:s = 6:1	$y = 4,7349 \ln x + 31,234$	$r = 0,964$
l:s = 8:1	$y = 4,9518 \ln x + 33,245$	$r = 0,981$
l:s = 10:1	$y = 5,9064 \ln x + 40,516$	$r = 0,998$

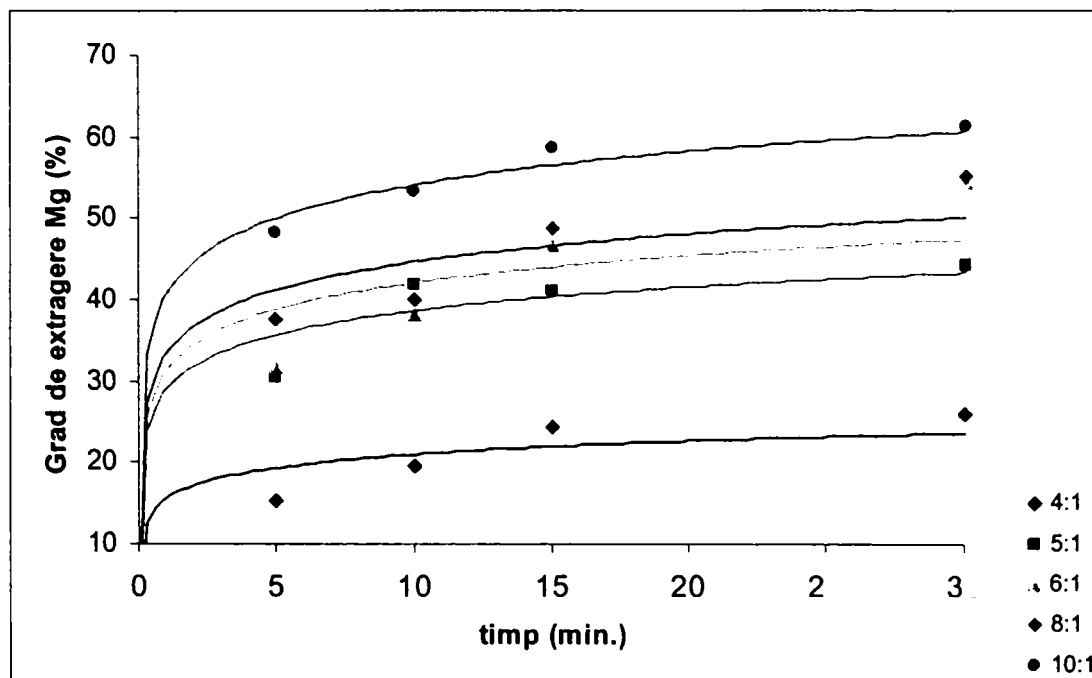


Figura 91. Dependenta gradului de extragere al magneziului, functie de raportul lichid:solid și timpul de extracție

c. Dependenta gradului de extragere al fierului (α_{Fe}) din zgura de cuptor de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Valorile calculate pentru gradul de extragere al fierului din zgura de cuptor, la diferite raporturi lichid:solid și timpi de extracție, sunt prezentate în tabelul 86 și figura 92.

Tabelul 86

Dependenta gradului de extragere al fierului din zgura de cuptor, functie de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Timp (min.)	Raportul l:s				
	4:1	5:1	6:1	8:1	10:1
0	0	0	0	0	0
5	20,9	22,75	22,61	27,90	30,46
10	20,26	23,13	24,32	28,14	35,27
15	21,06	25,46	29,05	32,30	38,05
30	22,89	27,00	29,64	32,18	38,05

Gradul de extragere al fierului (α_{Fe}) din zgura de cuptor (fracțiunea $<90\mu\text{m}$) în acid azotic 25%, are valori cuprinse în intervalul 20,9÷38,05%, pentru timp de extracție de 5-30 minute.

În cazul raportului de extracție l:s = 4:1, creșterea timpului de extracție nu aduce modificări considerabile ale gradului de separare, acesta variind în domeniul $\alpha_{Fe} = 20,9$ (t = 5 minute) și $\alpha_{Fe} = 22,86$ (t = 30 minute).

Cele mai mari valori ale gradului de extragere a fierului (38,05%) au fost calculate pentru raportul de extracție l:s = 10:1 și timp de extracție de 15, respectiv 30 minute.

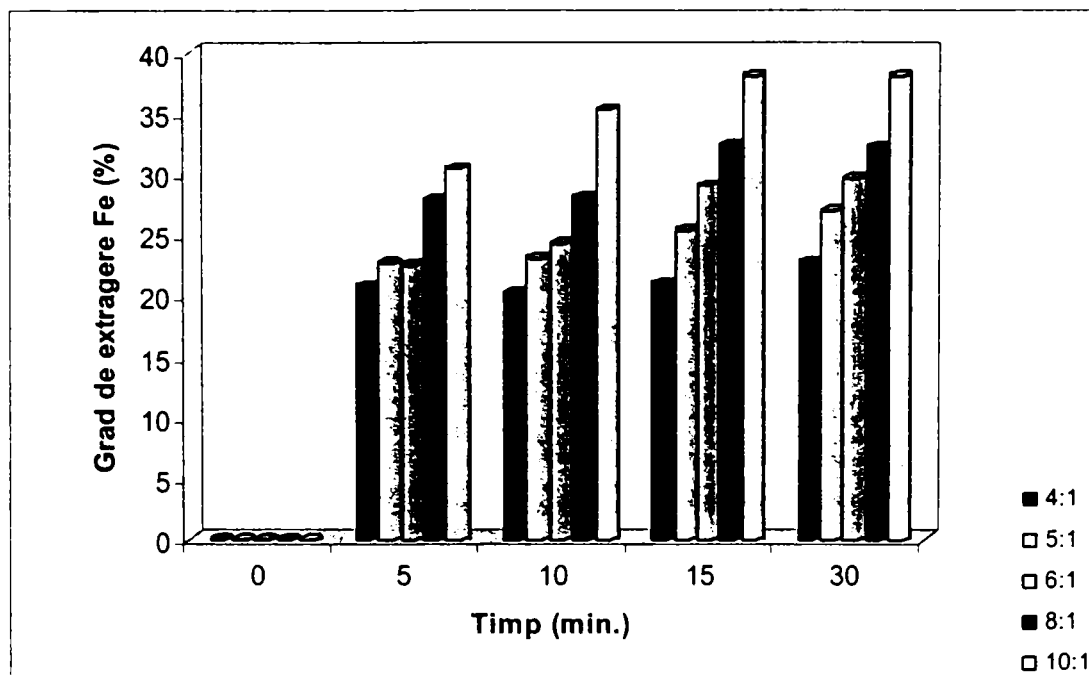


Figura 92. Dependența gradului de extragere al fierului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Concentrația Fe^{3+} din soluția extractantă are o tendință descrescătoare odată cu creșterea raportului de extracție l:s, de la valoarea 4:1 la 10:1. Cele mai ridicate valori, ce depășesc $10 \text{ g Fe}^{3+}/\text{l}$ au fost determinate la raporturi l:s = 4:1, respectiv l:s = 5:1 și timp de extracție de 30 minute.

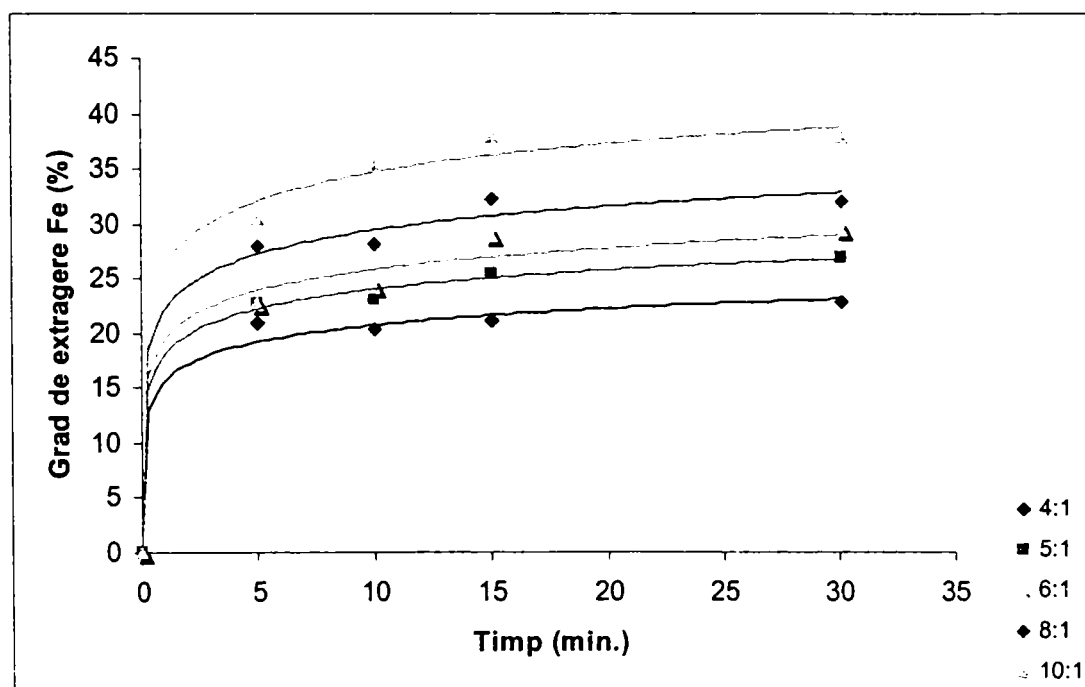


Figura 93. Dependența gradului de extragere al fierului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Curbele de răspuns ale variației gradului de extragere al fierului din zgura de cuptor, calculate ca funcții ale raportului l:s la diferite valori ale timpului de extracție, sunt redată în figura 93 și prin următoarele expresii matematice:

$$\begin{array}{lll}
 l:s = 4:1 & y = 2,2334 \ln x + 15,625 & r = 0,995 \\
 l:s = 5:1 & y = 2,6099 \ln x + 18,043 & r = 0,998 \\
 l:s = 6:1 & y = 2,8398 \ln x + 19,356 & r = 0,992 \\
 l:s = 8:1 & y = 3,1908 \ln x + 22,117 & r = 0,996 \\
 l:s = 10:1 & y = 3,7806 \ln x + 26,012 & r = 0,996
 \end{array}$$

d. Dependența gradului de extragere al manganului (α_{Mn}) din zgura de cuptor de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Valorile calculate pentru gradul de extragere al manganului din zgura de cuptor, la diferite raporturi lichid:solid și timpi de extracție, sunt prezentate în tabelul 87 și figura 94.

Tabelul 87

Dependența gradului de extragere al manganului din zgura de cuptor, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Timp (min.)	Raportul de extracție l:s				
	4:1	5:1	6:1	8:1	10:1
0	0	0	0	0	0
5	28,27	30,24	29,35	30,73	38,03
10	28,66	31,42	32,64	32,41	38,91
15	29,45	31,33	34,90	37,31	39,40
30	29,45	34,19	35,74	39,00	45,15

Gradul de extragere al manganului din zgura de cuptor (fracțiunea $<90\mu\text{m}$) în acid azotic 25%, are valori cuprinse în intervalul $\alpha = 28,27\div 41,15\%$, pentru timp de extracție de 5÷30 minute.

Analizând graficul din figura 94, se observă că pentru valori ale timpului de extracție de 5 și 10 minute, gradul de extragere înregistrează o creștere nesemnificativă odată cu creșterea raportului de extracție l:s (4:1; 5:1; 6:1; 8:1).

Valoarea maximă a gradului de extragere al manganului în acid azotic 25% (5,15%), a fost calculată pentru raport de extracție l:s = 10:1 și timp de 30 minute.

Concentrația Mn^{2+} din soluția extractantă are valori cuprinse în intervalul 3,8÷7,5 g/l. Cele mai mari valori, ce depășesc 7g/l, au fost determinate la un raport de extracție l:s = 4:1.

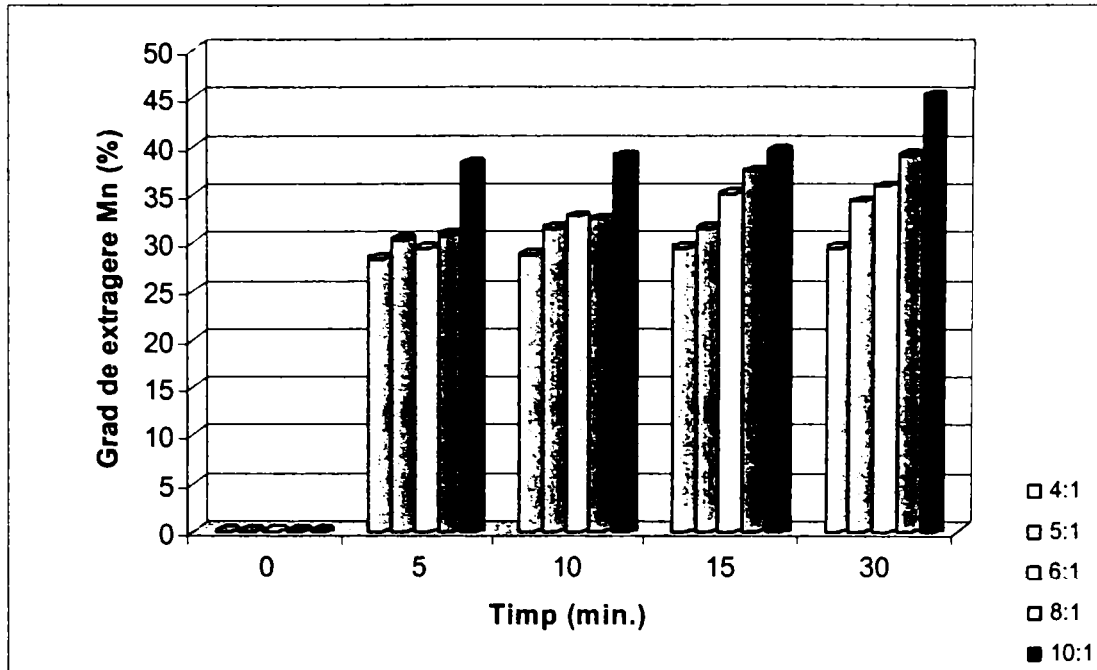


Figura 94. Dependența gradului de extragere al manganului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

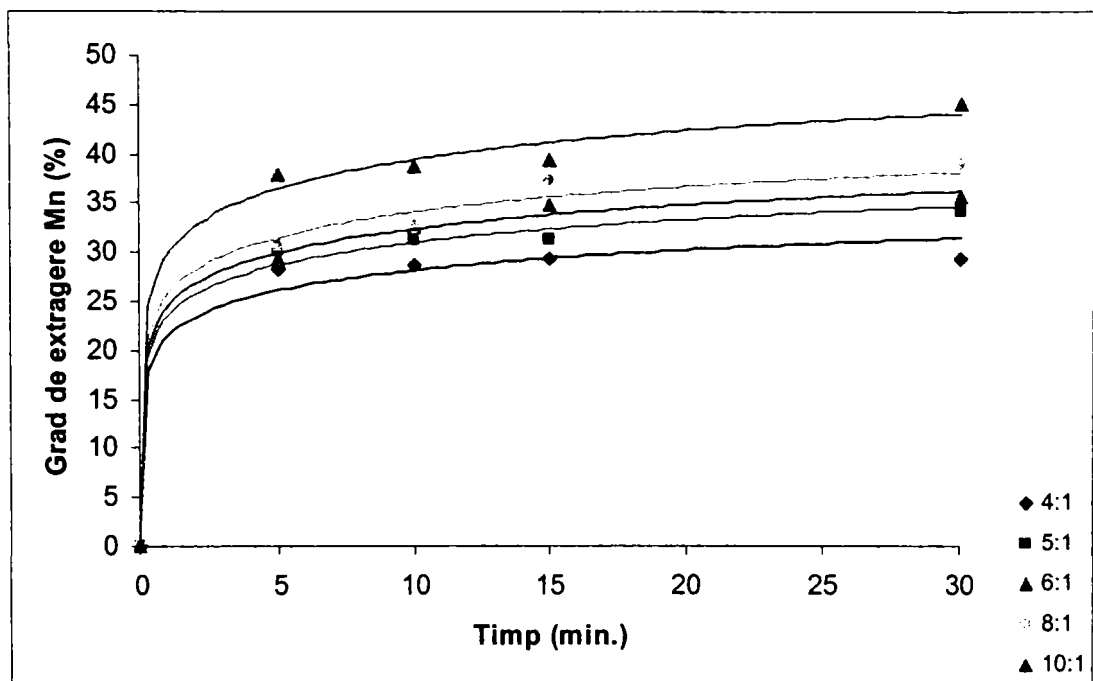


Figura 95. Dependența gradului de extragere al manganului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Curbele de răspuns ale variației gradului de extragere al Mn din zgura de cuptor, calculate ca funcții ale raportului l:s la diferite valori ale timpului de extracție, sunt redată în figura.95 și prin următoarele expresii matematice:

l:s = 4:1	$y = 3,0214 \ln x + 21,285$	$r = 0,993$
l:s = 5:1	$y = 3,3476 \ln x + 23,352$	$r = 0,967$
l:s = 6:1	$y = 3,5257 \ln x + 24,331$	$r = 0,998$
l:s = 8:1	$y = 3,7332 \ln x + 25,566$	$r = 0,996$
l:s = 10:1	$y = 4,2784 \ln x + 29,634$	$r = 0,997$

VI.4.3. Extracția în acid azotic 54%

Rezultatele experimentale obținute la extracția metalelor din zgura de cuptor, fracțiunea $F_6(<90\mu\text{m})$, utilizând acid azotic 54%, sunt redată în tabelul 88:

Tabelul 88

Dependența concentrației soluțiilor obținute la tratarea zgurii de cuptor cu o soluție de acid azotic 54%, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție, pentru fracțiunea $<90\mu\text{m}$

Rap. l:s	Timp (min.)	C_{Ca} (g/l)	C_{Mg} (g/l)	C_{Fe} (g/l)	C_{Mn} (g/l)
4:1	5	11,19	7,65	13,46	7,65
	10	21,55	7,80	14,79	8,90
	15	21,55	8,75	16,43	9,52
	30	24,14	8,80	17,13	9,60
5:1	5	18,11	5,98	11,55	8,43
	10	18,83	6,31	13,28	8,50
	15	19,92	6,42	14,34	8,56
	30	20,62	7,03	14,34	8,98
6:1	5	15,38	4,94	12,98	7,30
	10	15,45	5,30	14,72	7,21
	15	16,00	5,70	16,76	8,31
	30	17,94	6,40	17,82	9,32
8:1	5	13,36	4,72	12,21	7,59
	10	13,82	4,75	13,17	8,23
	15	14,72	5,03	14,44	8,70
	30	15,87	5,43	16,21	8,71
10:1	5	19,15	4,79	11,30	7,00
	10	20,24	4,64	12,21	7,28
	15	21,25	5,49	13,12	7,30
	30	21,12	5,62	13,35	7,62

a. Dependența gradului de extragere al calciului (α_{Ca}) din zgura de cuptor de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Valorile calculate pentru gradul de extragere al calciului din zgura de cuptor, la diferite raporturi lichid:solid și timpi de extracție, sunt prezentate în tabelul 89 și figura 96.

Tabelul 89

Dependența gradului de extragere al calciului din zgura de cuptor, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Timp (min.)	Raportul de extracție l:s				
	4:1	5:1	6:1	8:1	10:1
0	0	0	0	0	0
5	35,00	41,44	42,27	48,95	87,86
10	39,48	43,10	42,45	50,61	93,83
15	39,48	45,59	43,95	53,93	97,48
30	44,21	47,19	49,28	58,14	96,90

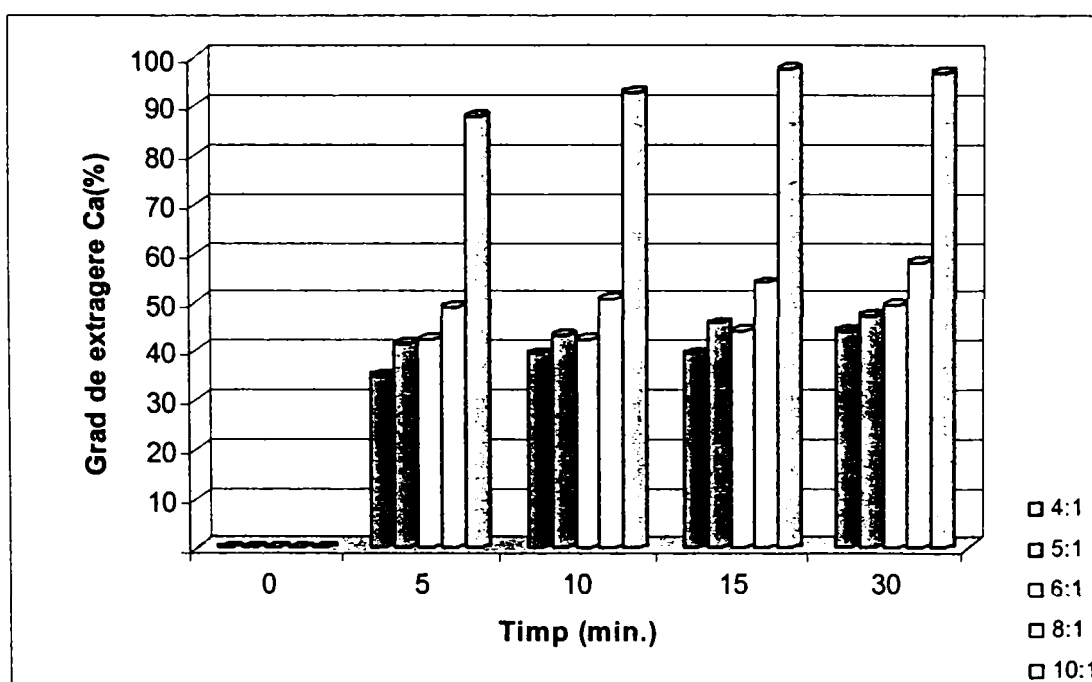


Figura 96. Dependența gradului de extragere al calciului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Gradul de extragere al calciului din zgura de cuptor (fracțiunea $<90\mu\text{m}$), prin extracție în acid azotic 54%, variază în domeniul 35÷97%, pentru valori ale timpului de extracție cuprinse în intervalul 5-30 minute.

În general se observă o tendință crescătoare a gradului de extragere al calciului, atât odată cu creșterea timpului de extracție, cât și cu creșterea raportului de extracție l:s.

Analizând graficul prezentat în figura 96, se observă un salt brusc al α_{Ca} , la valori de peste 87%, în cazul realizării extracției al un raport l:s = 10:1, chiar și pentru valori scăzute ale timpului de extracție (5 minute).

Cele mai mari valori $\alpha_{\text{Ca}} = 97,48\%$, respectiv $\alpha_{\text{Ca}} = 96,90\%$, au fost calculate pentru valori ale timpului de extracție de 15, respectiv 30 minute, la o valoare a raportului de extracție l:s = 10:1.

Concentrația Ca^{2+} din soluția extractantă are valori cuprinse în domeniul 13,3÷22,1 g/l. Cele mai mari valori au fost determinate pentru un raport de extracție l:s = 4:1 și timp de 10; 15 respectiv 30 minute.

Curbele de răspuns ale variației gradului de extragere al calciului din zgura de cuptor, calculate ca funcții ale raportului l:s la diferite valori ale timpului de extracție, sunt redată în figura 97 și prin următoarele expresii matematice:

l:s = 4:1	$y = 3,0214 \ln x + 21,285$	$r = 0,993$
l:s = 5:1	$y = 3,3476 \ln x + 23,352$	$r = 0,967$
l:s = 6:1	$y = 3,5257 \ln x + 24,331$	$r = 0,998$
l:s = 8:1	$y = 3,7332 \ln x + 25,566$	$r = 0,996$
l:s = 10:1	$y = 4,2784 \ln x + 29,634$	$r = 0,997$

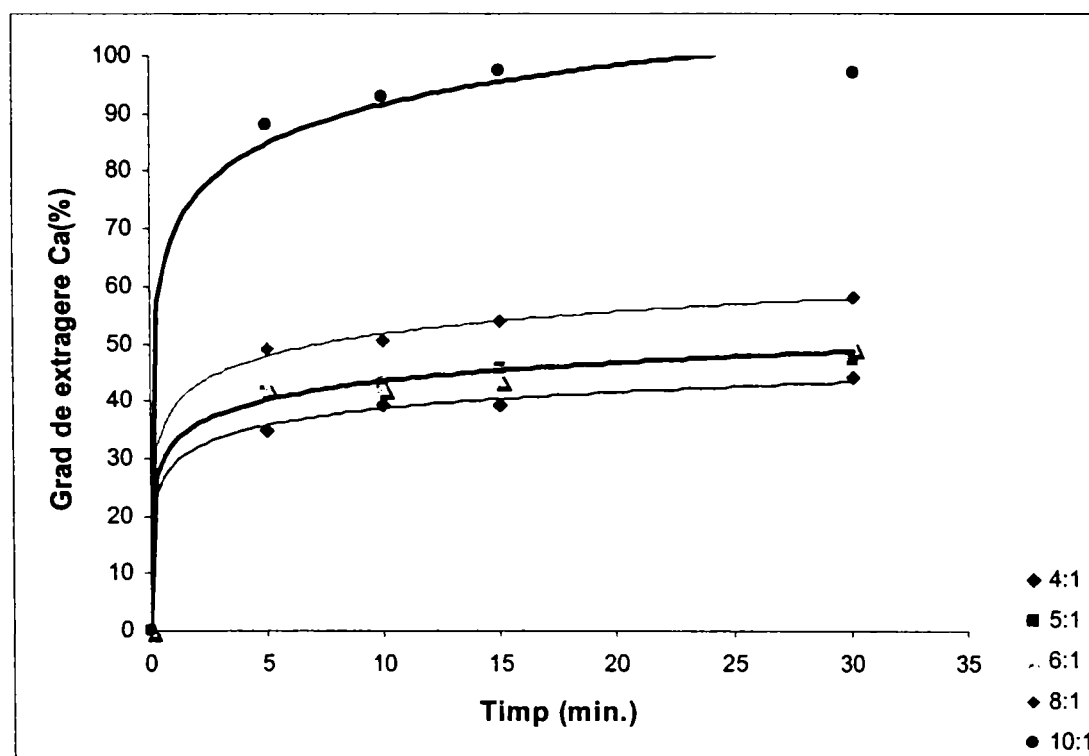


Figura 97. Dependența gradului de extragere al calciului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

b. Dependența gradului de extragere al magneziului (α_{Mg}) din zgura de cuptor de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Valorile calculate pentru gradul de extragere al magneziului din zgura de cuptor, la diferite rapoarte lichid:solid și timpi de extracție, sunt prezentate în tabelul 90 și figura 98.

Tabelul 90

Dependența gradului de extragere al magneziului din zgura de cuptor, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Timp (min.)	Raportul de extracție l:s				
	4:1	5:1	6:1	8:1	10:1
0	0	0	0	0	0
5	38,28	37,37	37,14	47,25	59,88
10	38,97	39,42	39,82	47,48	58,05
15	43,77	40,14	42,82	50,28	68,68
30	44,00	43,96	48,15	54,32	70,31

Gradul de extragere al magneziului din zgura de cuptor, prin extracție în acid azotic 54%, are valori cuprinse în domeniul 38,28÷70,13%, pentru valori ale timpului de extracție de 5-30 minute.

Pentru valori ale timpului de extracție de 5, 10, 15 și 30 minute, creșterea raportului de extracție l:s în intervalul 4:1-6:1, nu aduce modificări semnificative ale gradului de extragere.

Și în acest caz, se evidențiază α_{Mg} calculat pentru raportul de extracție l.s = 10:1, care atinge cele mai mari valori $\alpha_{Mg} = 68,68\%$, respectiv $\alpha_{Mg} = 70,13\%$, pentru timp de extracție de 15, respectiv 30 minute.

Variația concentrației Mg^{2+} din soluția extractantă de acid azotic 54% prezintă o tendință descrescătoare pe măsură ce crește raportul de extracție l:s. Are valori cuprinse într-un domeniu relativ restrâns: 4,9÷8,8 g/l.

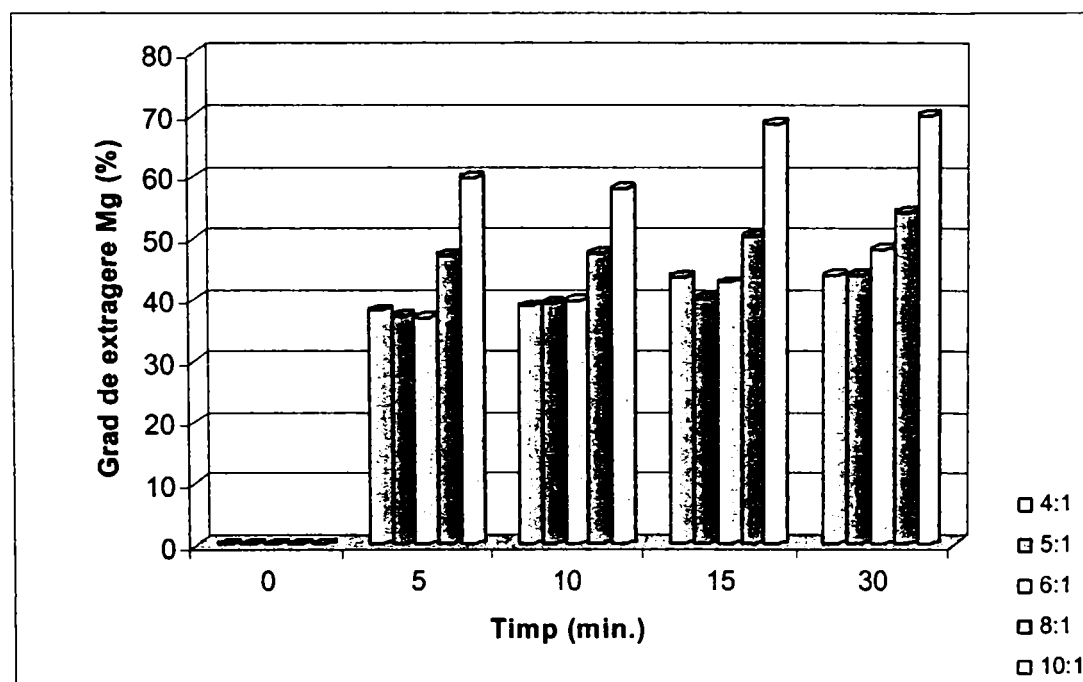


Figura 98. Dependența gradului de extragere al magneziului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Curbele de răspuns ale variației gradului de extragere al magneziului din zgura de cuptor, calculate ca funcții ale raportului l:s la diferite valori ale timpului de extracție, sunt redată în figura 99 și prin următoarele expresii matematice:

$$\begin{array}{lll}
 \text{l:s} = 4:1 & y = 4,3647 \ln x + 30,286 & r = 0,997 \\
 \text{l:s} = 5:1 & y = 4,2572 \ln x + 29,529 & r = 0,998 \\
 \text{l:s} = 6:1 & y = 4,5005 \ln x + 30,784 & r = 0,997 \\
 \text{l:s} = 8:1 & y = 5,2659 \ln x + 36,587 & r = 0,997 \\
 \text{l:s} = 10:1 & y = 6,8163 \ln x + 47,104 & r = 0,994
 \end{array}$$

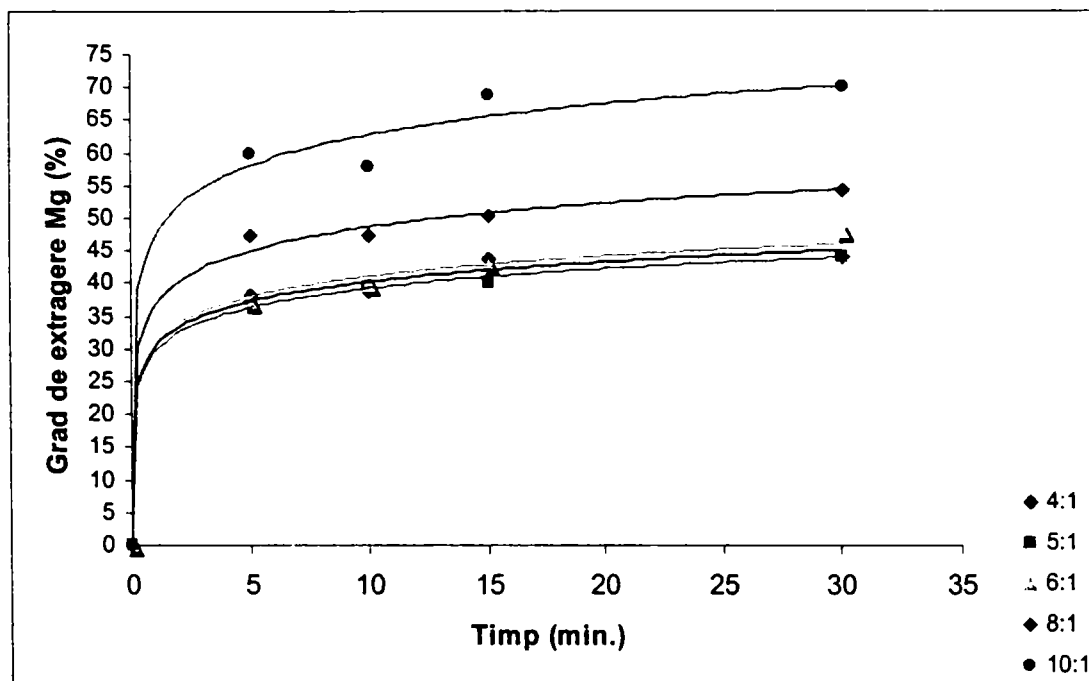


Figura 99. Dependența gradului de extragere al magneziului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

c. Dependența gradului de extragere al fierului (α_F) din zgura de cuptor de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Valorile calculate pentru gradul de extragere al fierului din zgura de cuptor, la diferite raporturi lichid:solid și timpi de extracție, sunt prezentate în tabelul 91 și figura 100.

Tabelul 91

Dependența gradului de extragere al fierului din zgura de cuptor, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Timp (min.)	Raportul de extracție l:s				
	4:1	5:1	6:1	8:1	10:1
0	0	0	0	0	0
5	28,76	30,80	41,62	52,19	60,45
10	31,60	35,41	47,19	56,31	65,28
15	35,12	38,25	53,71	61,70	70,15
30	36,61	38,25	57,13	69,26	71,38

Gradul de extragere al fierului din zgura de cuptor (fracțiunea $<90\mu\text{m}$) în acid azotic 54%, are valori cuprinse în intervalul 28,76÷71,38% (pentru timp de extracție de 5÷30 minute).

Analizând graficul prezentat în figura 100, se observă că gradul de extragere al fierului (l:s = 4:1, respectiv 5:1) are valori minime (la valori ale timpului de extracție de 5; 10; 15 și 30 minute).

Cele mai mari valori ale gradului de separare al fierului sunt: $\alpha_{\text{Fe}} = 69,26\%$ (calculat pentru raportul de extracție l:s = 8:1 și t = 30 minute); $\alpha_{\text{Fe}} = 70,15\%$ (calculat pentru raportul de extracție l:s = 10:1 și t = 15 minute) și $\alpha_{\text{Fe}} = 71,38\%$ (determinat pentru raportul de extracție l:s = 10:1 și t = 30 minute).

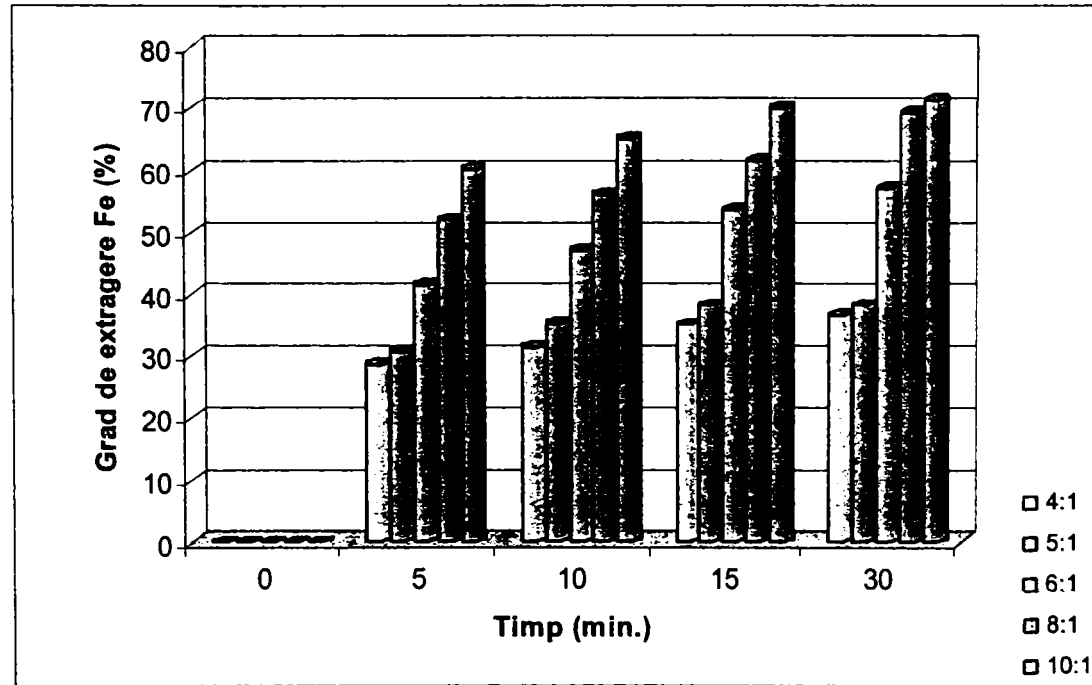


Figura 100. Dependența gradului de extragere al fierului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Concentrația Fe^{3+} în soluția extractantă de acid azotic are valori cuprinse în intervalul 11,3÷17,8 g/l. Cele mai ridicate valori, de 16,76 g/l, respectiv 17,82 g/l au fost determinate la un raport l:s = 6:1, și un timp de 15, respectiv 30 minute.

Curbele de răspuns ale variației gradului de extragere al fierului din zgura de cuptor, prin extracție în acid azotic 54%, calculate ca funcții ale raportului de extracție l:s, la diferite valori ale timpului de extracție, sunt prezentate în figura 101 și redată prin următoarele expresii logaritmice:

l:s = 4:1	$y = 2,2334 \ln x + 15,625$	$r = 0,995$
l:s = 5:1	$y = 2,6099 \ln x + 18,043$	$r = 0,998$
l:s = 6:1	$y = 2,8398 \ln x + 19,356$	$r = 0,992$
l:s = 8:1	$y = 3,1908 \ln x + 22,117$	$r = 0,996$
l:s = 10:1	$y = 3,7806 \ln x + 26,012$	$r = 0,996$

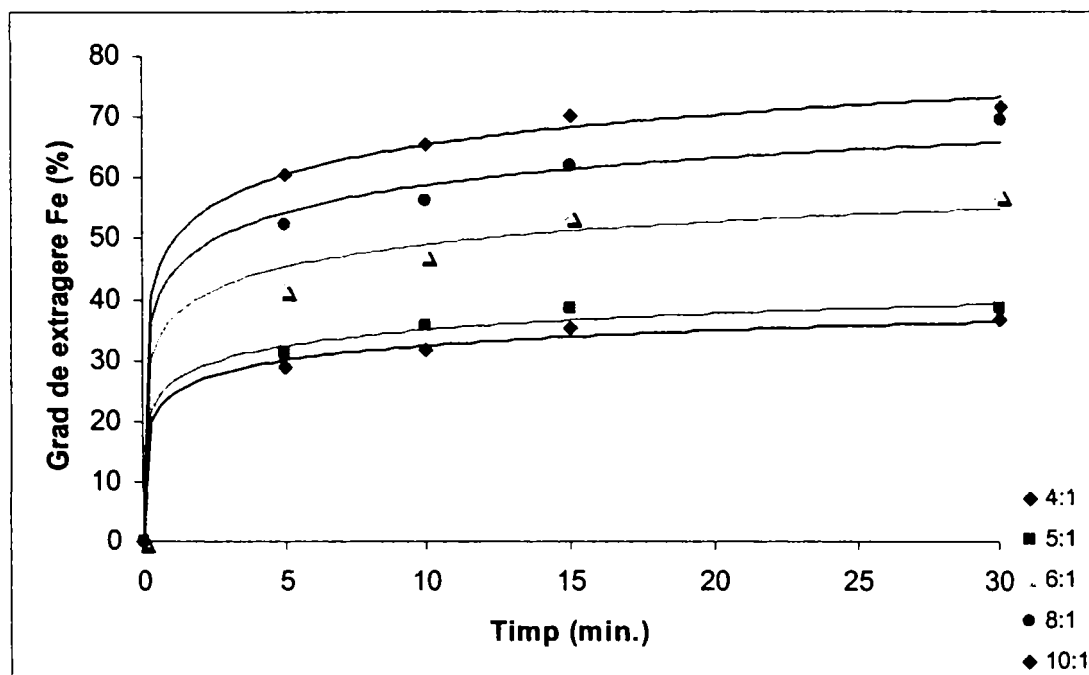


Figura 101. Dependența gradului de extragere al fierului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

d. Dependența gradului de extragere al manganului (α_{Mn}) din zgura de cuptor de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Valorile determinate pentru gradul de extragere al manganului din zgura de cuptor, la diferite rapoarturi lichid:solid și timpi de extracție, sunt prezentate în tabelul 92 și figura 102.

Tabelul 92

Dependența gradului de extragere al manganului din zgura de cuptor, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Timp (min.)	Raportul de extracție l:s				
	4:1	5:1	6:1	8:1	10:1
0	0	0	0	0	0
5	30,26	41,54	43,18	60,26	69,20
10	35,19	41,90	48,64	65,31	72,14
15	37,64	42,16	49,20	69,00	72,18
30	37,91	44,25	55,18	69,15	75,46

Gradul de extragere al manganului din zgura de cuptor (fracțiunea $<90\mu\text{m}$), prin extracție în acid azotic 54%, variază în domeniul 30,26÷75,46%, calculat pentru valori ale timpului de extracție de 5÷30 minute.

Și variația α_{Mn} păstrează aceeași tendință crescătoare odată cu creșterea raportului de extracție l:s precum și a timpului de extracție.

Cele mai mari valori ale α_{Mn} , ce depășesc 72%, au fost calculate pentru raportul de extracție l:s = 10:1 și valori ale timpului de extracție de 10; 15 și 30 minute ($\alpha_{Mn} = 72,14\%$, respectiv $\alpha_{Mn} = 72,18\%$), iar valoarea maximă $\alpha_{Mn} = 75,46\%$.

Concentrația Mn^{2+} din soluția extractantă are valori cuprinse într-un domeniu foarte restrâns: 7,00÷9,6g/l, fiind foarte puțin influențată atât de raportul de extracție l:s cât și de timpul de extracție.

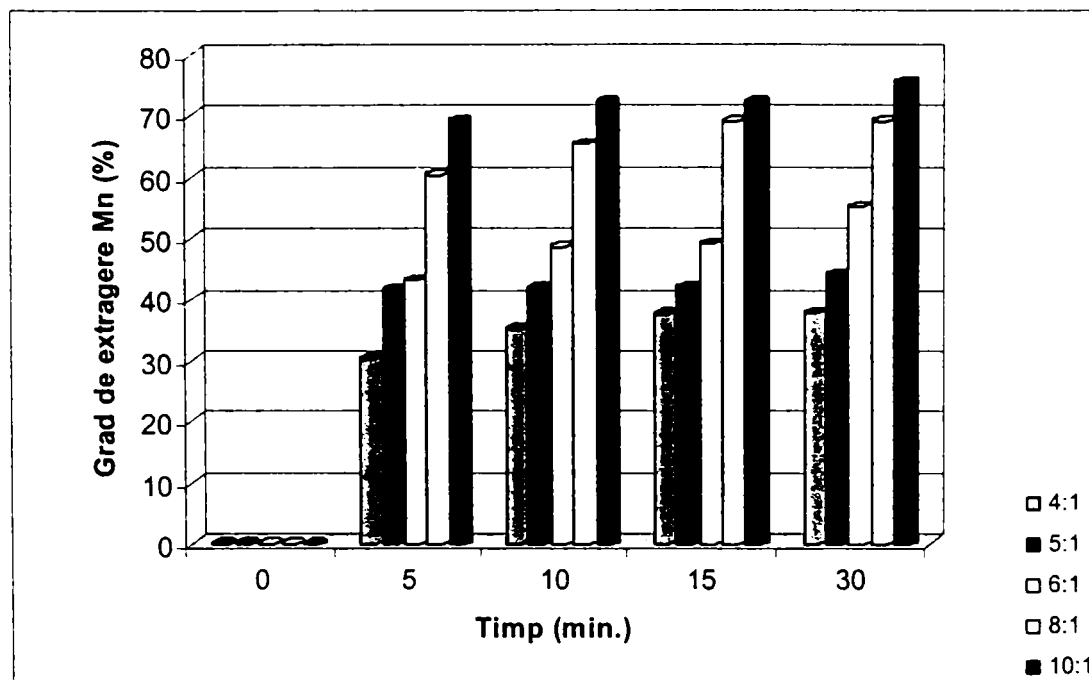


Figura 102. Dependența gradului de extragere al manganului, funcție de raportul lichid:solid și timpul de extracție

Curbele de răspuns ale variației gradului de extragere al manganului din zgura de cuptor, prin extracție în acid azotic 54%, calculate ca funcții ale raportului de extracție l:s, la diferite valori ale timpului de extracție, sunt prezentate în figura 103 și redată prin următoarele expresii logaritmice:

l:s = 4:1	$y = 3,7589 \ln x + 25,860$	$r = 0,996$
l:s = 5:1	$y = 4,4402 \ln x + 31,205$	$r = 0,998$
l:s = 6:1	$y = 5,2393 \ln x + 35,978$	$r = 0,998$
l:s = 8:1	$y = 6,9612 \ln x + 48,409$	$r = 0,997$
l:s = 10:1	$y = 7,5738 \ln x + 53,080$	$r = 0,995$

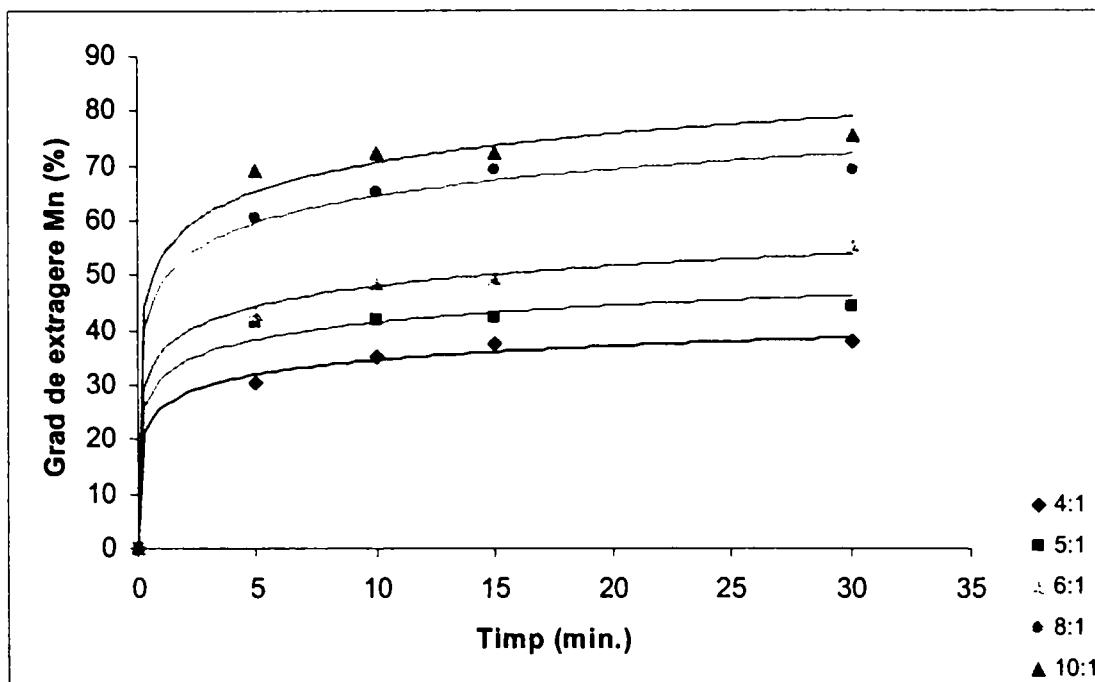


Figura 103. Dependenta gradului de extragere al manganului, functie de raportul lichid:solid și timpul de extragere

Concluzii

Analizând datele prezentate anterior, se observă că, în cazul separării metalelor din zgura de cuptor (fracțiunea $<90\mu\text{m}$) prin extragere în acid azotic 25%, gradele de extragere au valori medii, ce nu depășesc 62%.

În general, gradul de extragere α (%), calculat ca o funcție de timp, la diferite valori l:s, are o tendință crescătoare, atât odată cu creșterea timpului de extragere, cât și cu creșterea raportului l:s.

Cele mai mari valori ale gradului de extragere, independent de natura metalului extras, au fost calculate pentru un raport de separare l:s = 10:1 și un timp de extragere de 30 minute.

Curbele de răspuns ale gradului de extragere al metalelor din zgura de cuptor, calculat ca funcție al raportului l:s la diferite valori ale timpului de extragere, au o variație logaritmică, fiind caracterizate de coeficienți de corelație $r = 0,99$ (în toate cazurile).

Raportat la natura metalului separat, cele mai mari valori ale gradului de extragere au fost determinate pentru magneziu (cuprinse în intervalul $15,21 \div 61,12\%$), iar cele mai scăzute valori ale gradului de extragere au fost determinate pentru fier (valori ce nu depășesc 38,05%).

Gradul de extragere al metalelor din zgura de cuptor (fracțiunea $<90\mu\text{m}$), în acid azotic 54%, are valori mari, ce depășesc în unele cazuri 90%.

Și în această situație, gradul de extragere, calculat ca o funcție de raportul l:s, la diferite valori ale timpului de extracție, are o tendință crescătoare.

Valorile gradului de extragere al metalelor (calciu, magneziu, fier, mangan) extrase în acid azotic 54% variază într-un interval mare: 28-97,48% (pentru valori ale timpului de extracție de 5-30 minute).

Cele mai mari valori ale gradului de extragere (independent de natura metalului extras), au fost calculate pentru raportul l:s = 10:1 și un timp de extracție de 30 minute.

Valorile maxime ale α_{Ca} au depășit pragul de 90%, iar cele ale α_{Mg} , α_{Fe} și α_{Mn} , s-au situat în intervalul 70-76%.

Curbele de răspuns ale gradului de extragere al metalelor din zgura de cuptor, calculat ca funcție a raportului l:s la diferite valori ale timpului de extracție, au o variație logaritmică, fiind caracterizate de coeficienți de corelație cu valori $r = 0,99$, în toate cazurile studiate.

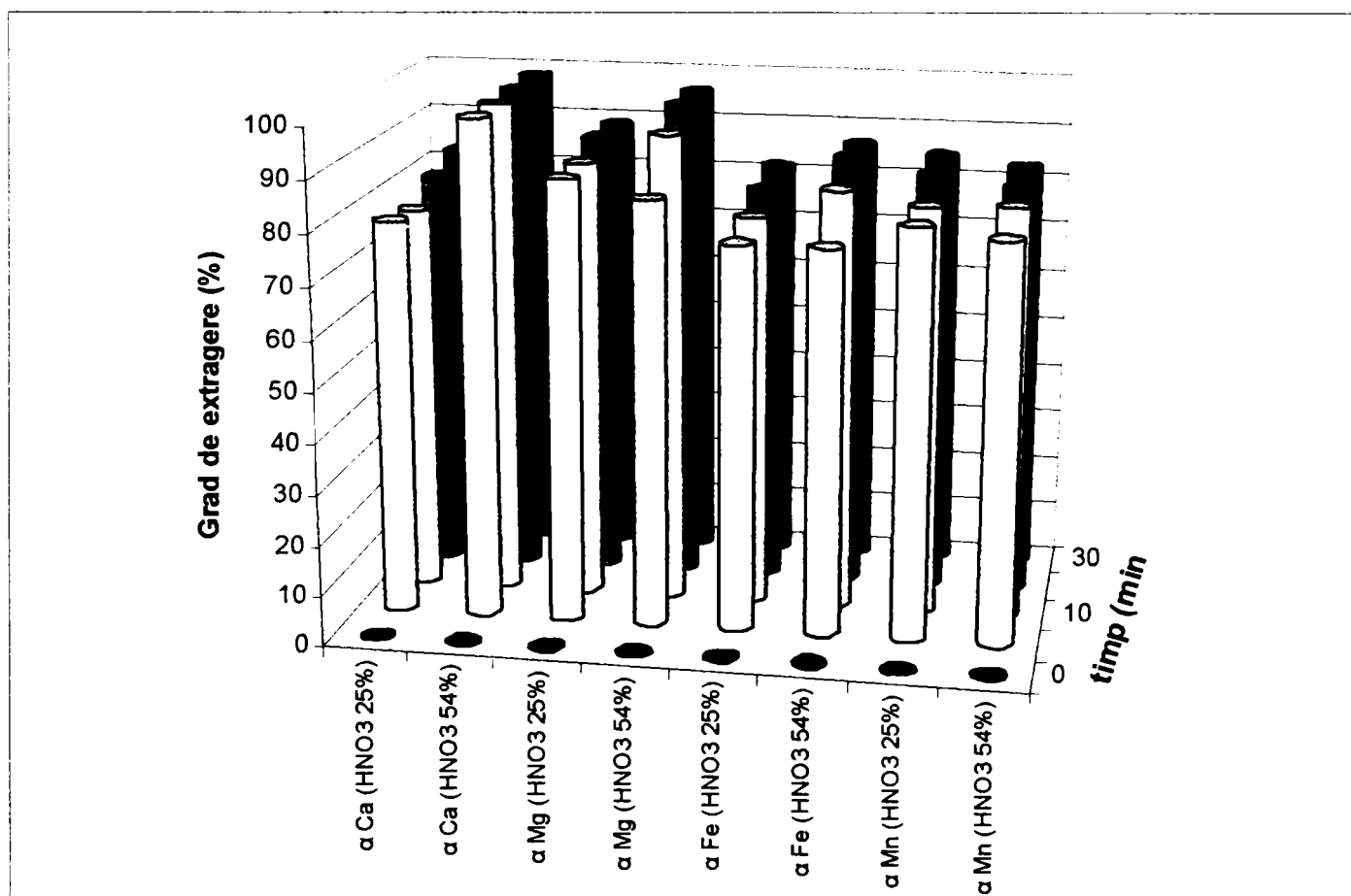


Figura 104. Dependența gradului de extragere al metalelor din zgura de cuptor la raport lichid:solid = 10:1, funcție de timpul de extracție și concentrația acidului azotic folosit la extracție, pentru fracțiunea $<90\mu\text{m}$

Condițiile optime de extragere a metalelor din zgura de cuptor (fracțiunea < 90 μ m), în acid azotic sunt redate în tabelul 93:

Tabelul 93
Condițiile optime de extragere a metalelor din zgura de cuptor pentru fracțiunea <90 μ m, în acid azotic

Metal	C HNO₃ (%)	Raport l:s	Timp (min.)	α optim
Ca	54	10:1	10	92,83
Mg	54	10:1	15	68,68
Fe	54	10:1	15	70,15
Mn	54	10:1	10	72,14

CONCLUZII GENERALE REFERITOARE LA STUDIUL PROCESULUI DE EXTRAGERE A METALELOR DIN ZGURA DE CUPTOR REZULTATĂ ÎN URMA PROCESULUI DE OBTINERE A OȚELULUI ÎN CUPTOARE SIEMENS-MARTIN

Valorile gradului de extragere al calciului determinate la aceleași valori ale raportului lichid:solid = 10:1, sunt redată în tabelul 94 și figura 105:

Tabelul 94

Dependența gradului de extragere al calciului din zgura de cuptor, în funcție de granulație, acidul folosit la extracție și timpul de extracție, la un raport de extracție lichid:solid = 10:1

Parametrii	Timp (min.)			
	5	10	15	30
α_{Ca} (HCl 15%; fracț. 90-250 μ m)	62,20	64,17	65,31	65,31
α_{Ca} (HCl 32%; fracț. 90-250 μ m)	91,65	92,18	92,20	93,02
α_{Ca} (HNO ₃ 25%; fracț. 90-250 μ m)	42,65	43,30	43,28	43,38
α_{Ca} (HNO ₃ 54%; fracț. 90-250 μ m)	90,81	92,03	92,19	90,00
α_{Ca} (HCl 15%; fracț. <90 μ m)	78,00	76,20	80,15	82,41
α_{Ca} (HCl 32%; fracț. <90 μ m)	98,40	98,31	98,50	98,65
α_{Ca} (HNO ₃ 25%; fracț. <90 μ m)	42,36	47,26	53,19	54,61
α_{Ca} (HNO ₃ 54%; fracț. <90 μ m)	87,86	92,83	97,48	96,90

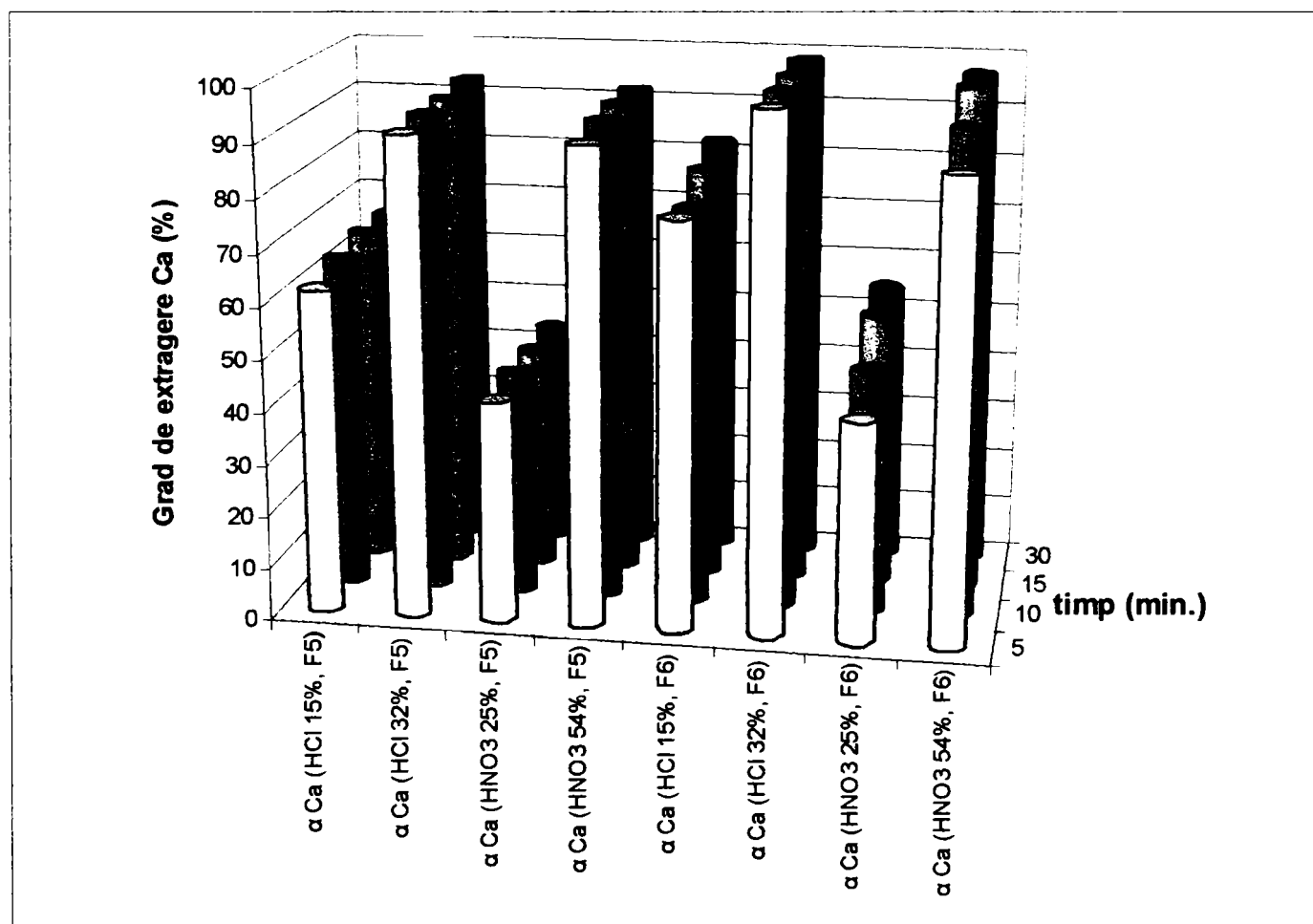


Figura 105. Dependența gradului de extragere al calciului, din zgura de cuptor, funcție de granulație, acidul folosit la extracție și timpul de extracție, la un raport de extracție l:s : 10:1

Analizând datele prezentate în tabelul 94 și figura 105, se observă că, la un raport de extracție l:s = 10:1, gradul de extragere al calciului – α_{Ca} , are valori ce depășesc 40% în toate cazurile studiate.

Se constată că, în separării Ca^{2+} din fracțiunea de zgură <90 μ m, α_{Ca} are valori ușor superioare celor obținute în cazul utilizării fracțiunii de zgură cu dimensiuni cuprinse în intervalul 90÷250 μ m. Aceste valori nu justifică însă, eventualele costuri suplimentare introduse de procesul de sortare.

Cele mai mari valori ale α_{Ca} , cuprinse în intervalul 87-97%, au fost calculate în cazul extracției în acid clorhidric 32% și acid azotic 54%.

Valorile gradului de extragere al magneziului determinate la aceleași valori ale raportului lichid:solid = 10:1, sunt redate în tabelul 95 și figura 106:

Tabelul 95

Dependența gradului de extragere al magneziului din zgura de cuptor, în funcție de granulație, acidul folosit la extracție și timpul de extracție, la un raport de extracție lichid:solid = 10:1

Parametrii	Timp (min.)			
	5	10	15	30
α_{Mg} (HCl 15%; fract. 90-250 μ m)	82,36	85,16	85,28	86,07
α_{Mg} (HCl 32%; fract. 90-250 μ m)	96,32	96,52	96,90	96,90
α_{Mg} (HNO ₃ 25%; fract. 90-250 μ m)	44,28	46,15	47,03	47,10
α_{Mg} (HNO ₃ 54%; fract. 90-250 μ m)	89,32	91,56	94,18	94,80
α_{Mg} (HCl 15%; fract. <90 μ m)	87,42	87,20	89,14	89,00
α_{Mg} (HCl 32%; fract. <90 μ m)	84,11	93,37	96,20	96,20
α_{Mg} (HNO ₃ 25%; fract. <90 μ m)	48,20	53,19	58,46	61,12
α_{Mg} (HNO ₃ 54%; fract. <90 μ m)	59,88	58,05	68,68	70,31

Cele mai mari valori, de peste 96% ale gradului de extragere al magneziului, au fost calculate în cazul extracției în acid clorhidric 32%, din fracțiunea de zgură, cu dimensiunile cuprinse în intervalul 90÷250 μ m, chiarși la valori reduse ale timpului de extracție (5 minute).

Diferențele dintre α_{Mg} (HCl 32%) și α_{Mg} (HCl 15%) calculate în urma extracției din fracțiunea de zgură 90÷250 μ m, sunt de cca.11%, ceea ce, în aceste condiții nu justifică utilizarea la extracție a unui acid concentrat. Aceeași observație se poate face și în cazul α_{Mg} (HCl 32%) și α_{Mg} (HCl 15%), calculate în urma extracției din fracțiunea de zgură cu dimensiuni mai mici de 90 μ m, în acest caz, diferențele fiind de cca.7,5%.

Utilizarea la extracție a acidului azotic 25%, duce la valori relativ scăzute ale gradului de extragere al magneziului, cuprinse în domeniul α_{Mg} = 44-61%, ușor superioare în cazul utilizării fracțiunii de zgură cu dimensiuni mai mici de 90 μ m.

În cazul extracției în acidului azotic 54%, valorile α_{Mg} calculate în urma extracției din fracțiunea de zgură cu dimensiunile particulelor cuprinse în intervalul 90-250 μ m, depășesc pragul de 90% și sunt cu cca.26% mai mari decât cele calculate în urma extracției din fracțiunea de zgură cu dimensiunile particulelor mai mici de 90 μ m.

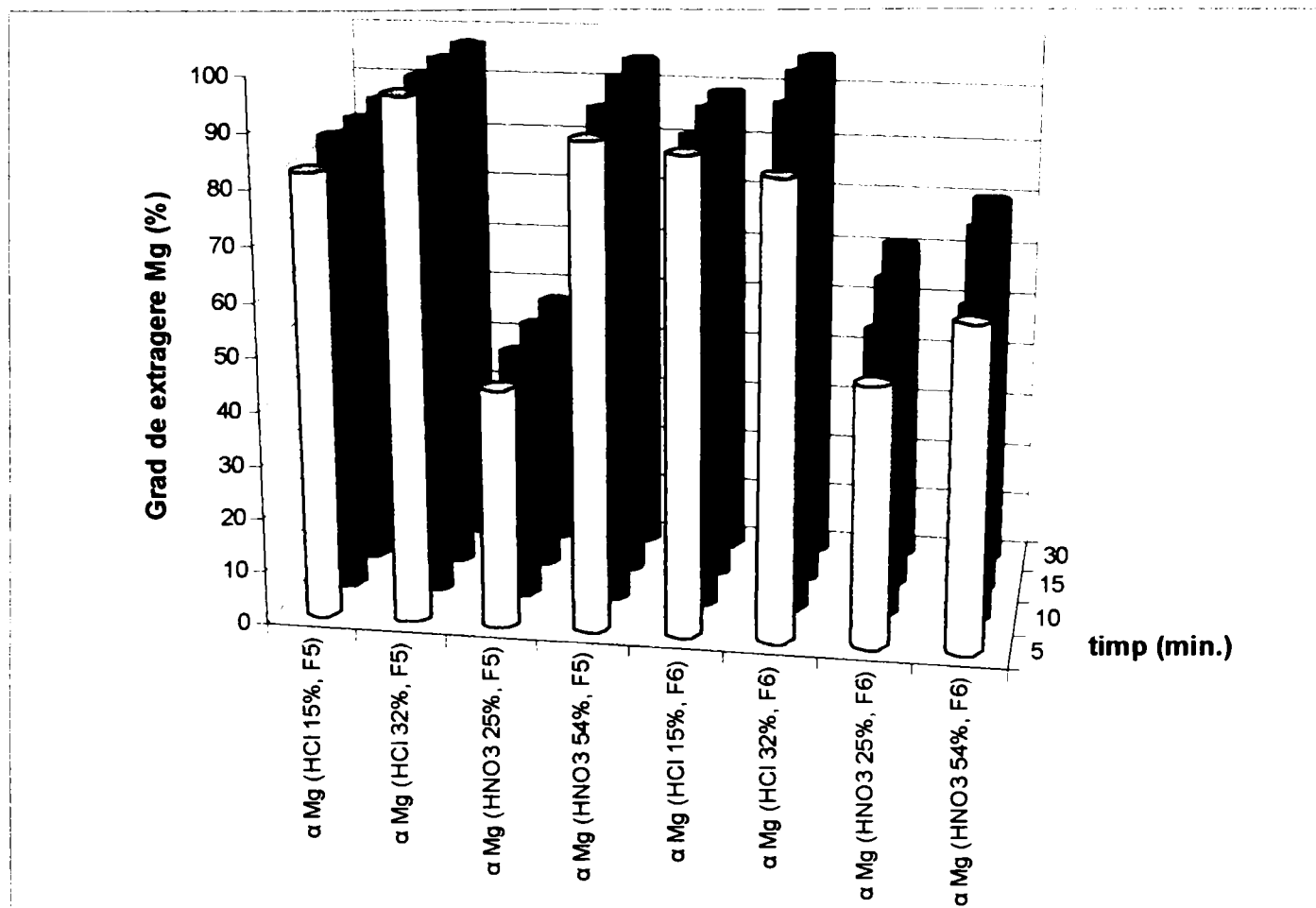


Figura 106. Dependența gradului de extragere al magneziului, din zgura de cuptor, funcție de granulație, acidul folosit la extracție și timpul de extracție, la un raport de extracție l:s : 10:1

Valorile gradului de extragere al fierului determinate la aceleași valori ale raportului lichid:solid = 10:1, sunt redate în tabelul 96 și figura 107:

Tabelul 96
Dependența gradului de extragere al fierului din zgura de cuptor, în funcție de granulație, acidul folosit la extracție și timpul de extracție, la un raport de extracție lichid:solid = 10:1

Parametrii	Timp (min.)			
	5	10	15	30
α_{Fe} (HCl 15%; fracț. 90-250 μ m)	68,24	68,38	69,03	69,12
α_{Fe} (HCl 32%; fracț. 90-250 μ m)	91,64	91,62	92,86	93,00
α_{Fe} (HNO ₃ 25%; fracț. 90-250 μ m)	29,16	31,42	33,29	34,01
α_{Fe} (HNO ₃ 54%; fracț. 90-250 μ m)	71,15	72,39	73,28	73,26
α_{Fe} (HCl 15%; fracț. <90 μ m)	77,26	77,87	80,00	81,50
α_{Fe} (HCl 32%; fracț. <90 μ m)	76,26	83,73	86,86	86,60
α_{Fe} (HNO ₃ 25%; fracț. <90 μ m)	30,46	35,97	38,05	38,05
α_{Fe} (HNO ₃ 54%; fracț. <90 μ m)	60,45	65,28	70,15	71,38

Analizând datele prezentate în tabelul 96 și figura 107, se observă că cele mai mari valori ale α_{Fe} au fost calculate în cazul extracției din zgura de cuptor (fracțiunea 90-250 μ m) în acid clorhidric 32%. În acest caz, gradul de separare al fierului are valori cuprinse în domeniul 91,64-93%.

Utilizarea acidului clorhidric 15% determină valori ale α_{Fe} de peste 83% (începând cu valori ale timpului de extracție de 10 minute), în cazul extracției din fracțiunea de zgură cu dimensiuni mai mici de 90 μ m.

Valorile α_{Fe} calculate în cazul extracției în acid azotic 25% (cuprinse în intervalul 29,16÷34,01% pentru fracțiunea de zgură 90-250 μ m), respectiv în intervalul 30,45-38,05%, pentru fracțiunea de zgură <90 μ m, nu recomandă utilizarea acidului azotic la extracția fierului din zgura de cuptor.

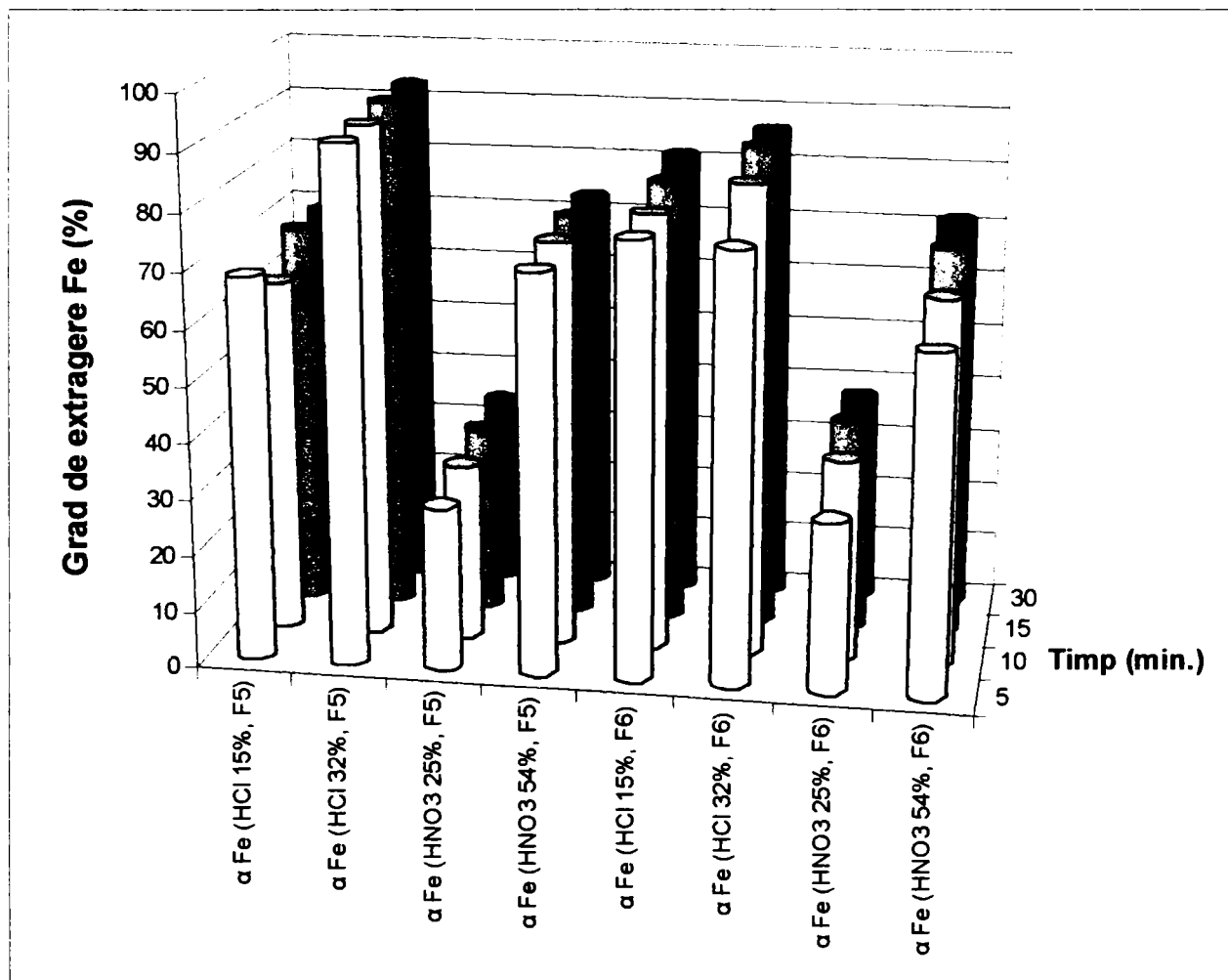


Figura 107. Dependența gradului de extragere al fierului, din zgura de cuptor, funcție de granulație, acidul folosit la extracție și timpul de extracție, la un raport de extracție l:s : 10:1

Valorile gradului de extragere al manganului determinate la aceleași valori ale raportului lichid:solid = 10:1, sunt redată în tabelul 97 și figura 108:

Tabelul 97

Dependența gradului de extragere al manganului din zgura de cuptor, în funcție de granulație, acidul folosit la extracție și timpul de extracție, la un raport de extracție lichid:solid = 10:1

Parametrii	Timp (min.)			
	5	10	15	30
α_{Mn} (HCl 15%; fract. 90-250 μ m)	82,36	85,16	85,28	86,07
α_{Mn} (HCl 32%; fract. 90-250 μ m)	96,32	96,52	96,90	96,90
α_{Mn} (HNO ₃ 25%; fract. 90-250 μ m)	44,28	46,15	47,03	47,10
α_{Mn} (HNO ₃ 54%; fract. 90-250 μ m)	89,32	91,56	94,18	94,80
α_{Mn} (HCl 15%; fract. <90 μ m)	87,42	87,20	89,14	89,00
α_{Mn} (HCl 32%; fract. <90 μ m)	84,11	93,37	96,20	96,20
α_{Mn} (HNO ₃ 25%; fract. <90 μ m)	48,20	53,19	58,46	61,12
α_{Mn} (HNO ₃ 54%; fract. <90 μ m)	59,88	58,05	68,68	70,31

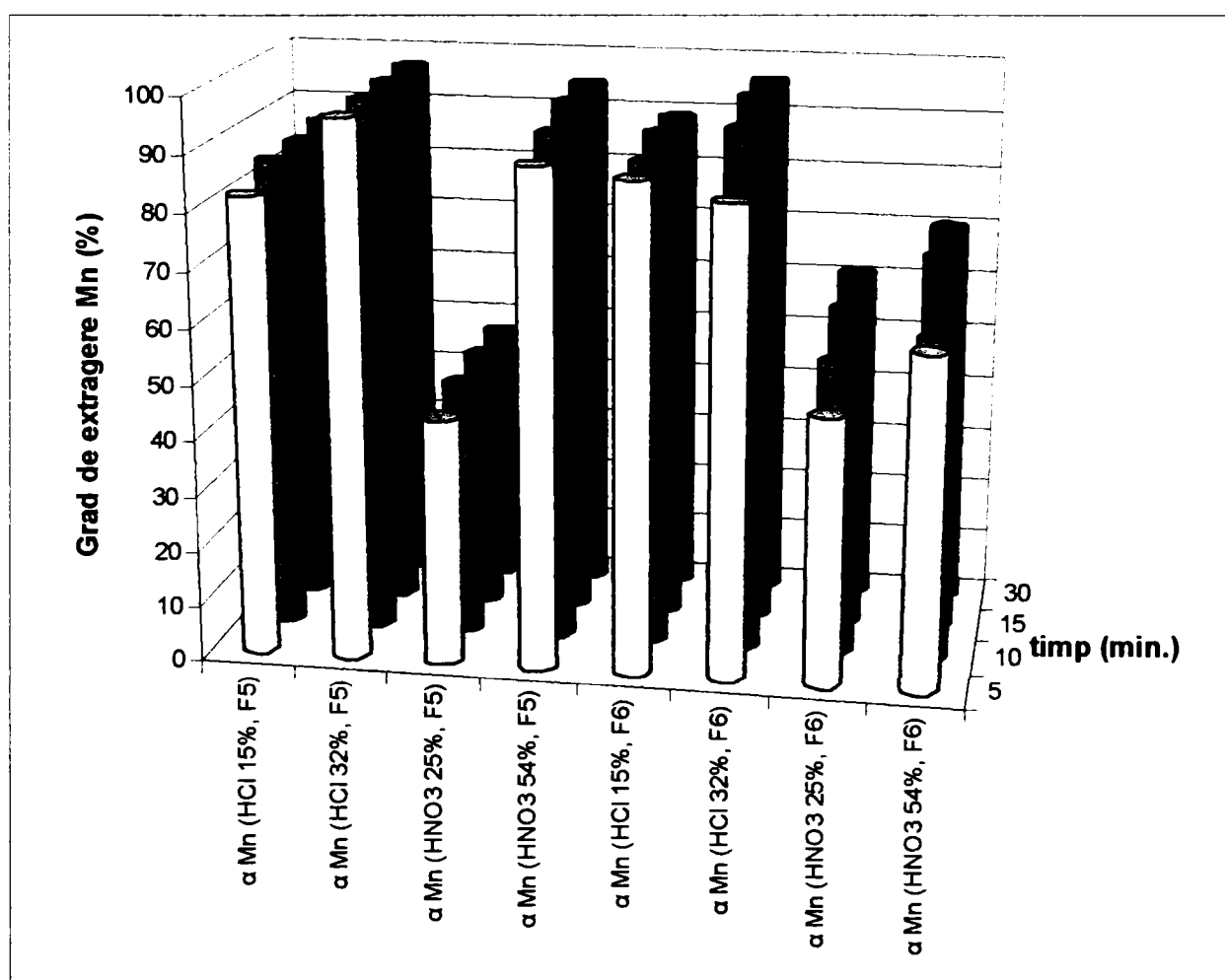


Figura 108. Dependența gradului de extragere al manganului, din zgura de cuptor, funcție de granulație, acidul folosit la extracție și timpul de extracție, la un raport de extracție l:s : 10:1

Cele mai mari valori ale gradului de extragere al manganului din zgura de cuptor, cuprinse în intervalul 89,12-92,18%, au fost calculate la extracția din zgura de cuptor (fracțiunea 90-250 μ m) cu

acid clorhidric 32%. Aceste valori au fost obținute chiar și la timp de extracție relativ scăzut (5; 10 minute).

Extracția în acid clorhidric 32% a zgurii de cuptor (cu dimensiunile particulelor mai mici de $90\mu\text{m}$) aduce valori ale α_{Mn} cuprinse în domeniul 79,01-83,00%.

Extracția manganului din zgura de cuptor (fracțiunea $<90\mu\text{m}$) în acid clorhidric 15%, conduce la valori ale α_{Mn} de 80,98-84,76%, comparative cu cele obținute în cazul extracției în acid clorhidric 32%. În acest caz, nu se justifică utilizarea la extracția manganului din zgura de cuptor (atât din fracțiunea 90-250 μm , cât și din fracțiunea $<90\mu\text{m}$), nu are rezultate satisfăcătoare, α_{Mn} având valori cuprinse în domeniul 38-45%.

În cazul extracției în acid azotic 54%, α_{Mn} are valori cuprinse în domeniul 69-75%. În această situație, dimensiunea particulelor zgurii, nu influențează valoarea gradului de separare.

Capitolul VII

STUDII ASUPRA OBTINERII FOSFAȚILOR DE AMONIU CU CONȚINUT DE MANGAN, CU RECUPERAREA MANGANULUI DIN ZGURA DE CUPTOR**VII.1. Modul de lucru**

Fosfatul de amoniu cu conținut de mangan, a fost obținut prin neutralizarea acidului fosforic cu adaos de mangan, cu amoniac soluție. pH-ul masei de reacție fiind parametrul de control al procesului, a fost studiată dependența acestuia de raportul $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ (masic și molar).

Produsul finit, după uscare la 80°C , a fost supus analizei chimice, analizei termice diferențiale, și difracției de raze X.

Concentrația acidului fosforic și a amoniacului, a fost determinată prin metoda titrimetrică [125, 127].

pH-ul masei de reacție a fost determinat cu un pH-metru Mettler Delta.

Conținutul de azot total a fost determinat prin metoda Kjeldahl, pe o instalație Velp Scientific [128, 129].

Conținutul de fosfor total a fost determinat spectrofotometric, prin metoda cu vanadomolibdat, la lungimea de undă $\lambda = 420 \text{ nm}$, pe un spectrofotometru UV-VIS Able Jasco 530V [124, 137].

Conținutul în azot amoniacal a fost determinat prin metoda titrimetrică. [130, 125, 132].

Conținutul în azot nitric, a fost determinat spectrofotometric, prin metoda cu acid fenoldisulfonic, la lungimea de undă $\lambda = 550 \text{ nm}$, pe un spectrofotometru UV-VIS Able Jasco 530V [124, 149, 150].

Conținutul în mangan, fier, calciu și magneziu a fost determinat prin metoda spectroscopiei de absorbție atomică, pe un spectrofotometru Varian Spectra AA 110, în condițiile specificate în paragraful VI.2.

Derivatograma fosfatului de amoniu cu conținut de mangan (curbele TG, DTG și DTA) au fost înregistrate pe un Derivatograph C MOM. Determinările au fost efectuate în regim neizoterm, în atmosferă statică (aer), în intervalul de temperatură $20 - 1000^\circ\text{C}$ [138, 139].

Spectrul de difracție de raze X, au fost înregistrate cu un difractometru DRON 3, utilizând radiația $\text{Cu} - \text{K}\alpha$, în următoarele condiții: $\lambda_{\text{Cu}} = 1,54\text{\AA}$; $U = 40 \text{ kV}$; $I = 30 \text{ mA}$; $v_d = 2^\circ/\text{min}$.

Reprezentarea grafică a rezultatelor experimentale, precum și analiza corelației dintre factorii studiați, a fost realizată prin programul Microsoft Excel.

Extractul de zgură de cuptor în acid azotic, obținut în condiții optime și utilizat ca sursă de mangan pentru obținerea fosfatului de amoniu cu conținut de mangan are următoarea compoziție chimică prezentată în tabelul 98:

Tabelul 98

Compoziția chimică a extractului de zgură în acid azotic, obținut în condiții optime

Concentrația (g/l)				
HNO ₃	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
504	7,28	12,21	20,24	4,64

VII.2 Neutralizarea cu amoniac a acidului fosforic cu adaos de mangan

Într-un volum bine determinat de acid fosforic, de concentrație 844 g/l, a fost adăugat un volum de extract acid de zgură, obținut în condiții optime, corespunzător unui conținut de 0,2% Mn în produsul finit. Amestecul a fost supus neutralizării cu amoniac soluție 25%. Deoarece pH-ul masei de reacție este parametrul de control al procesului, a fost studiată dependența acestuia de raportul NH₃:H₃PO₄ (masic și molar).

Datele experimentale privind dependența pH-ului masei de reacție de raportul NH₃:H₃PO₄, sunt prezentate în tabelul 99 și figura 109.

Tabelul 99

Dependența pH-ului masei de reacție, la neutralizarea acidului fosforic cu adaos de extract acid de zgură cu amoniac soluție, în funcție de raportul NH₃:H₃PO₄ (molar și masic) la temperatura de 25°C

Nr.crt.	pH	NH ₃ :H ₃ PO ₄		Nr.crt.	pH	NH ₃ :H ₃ PO ₄	
		molar	masic			molar	Masic
1	1,64	0,068	0,0117	13	3,06	0,884	0,152
2	1,52	0,136	0,0234	14	3,37	0,952	0,164
3	1,42	0,204	0,0351	15	3,75	1,020	0,175
4	1,41	0,272	0,0467	16	4,23	1,088	0,187
5	1,52	0,340	0,0545	17	4,85	1,156	0,198
6	1,64	0,408	0,0702	18	5,33	1,224	0,210
7	1,82	0,476	0,0819	19	5,67	1,292	0,222
8	2,00	0,544	0,0935	20	5,95	1,360	0,234
9	2,16	0,612	0,105	21	6,30	1,428	0,245
10	2,36	0,68	0,117	22	6,50	1,496	0,257
11	2,57	0,748	0,128	23	6,75	1,564	0,269
12	2,80	0,816	0,140	24	7,00	1,632	0,281

În cazul titrării acidului fosforic cu adaos de extract de zgură în acid azotic, variația pH-ului cu raportul NH₃:H₃PO₄, prezintă 2 paliere. Primul este situat în domeniul de variație a raportului molar NH₃:H₃PO₄ = 0,068-0,884, când pH-ul se modifică cu aproximativ 1 unitate, pe fondul unei creșteri mari a raportului molar. Cel de-al doilea palier este situat în domeniul de variație al raportului molar NH₃:H₃PO₄ = 1,496-1,700, când pH-ul se modifică cu 0,7 unități. În zona corespunzătoare variației raportului molar de la 0,952 la 1,428, se înregistrează o creștere

considerabilă a pH-ului cu 3,5 unități. Această zonă este caracterizată de formarea fosfatului de amoniu cu conținut de mangan, fier, calciu și magneziu.

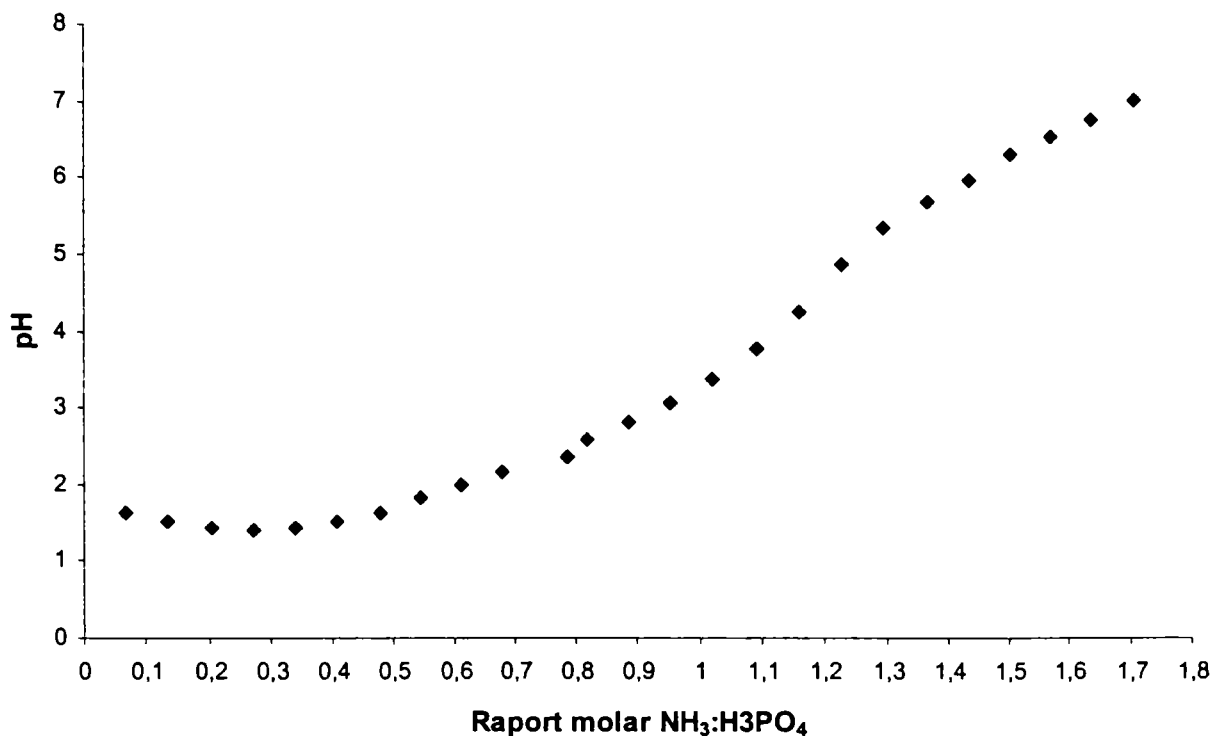


Fig.109 Dependența pH-ului masei de reacție, în funcție de raportul NH₃:H₃PO₄, la neutralizarea cu amoniac a acidului fosforic cu adaos de mangan, fier, calciu și magneziu

VII.3. Analiza chimică produsului obținut

Produsul obținut în urma neutralizării, a fost supus analizei chimice. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 100.

Tabelul 100

Compoziția chimică a produsului obținut în urma neutralizării cu amoniac a acidului fosforic cu adaos de mangan, obținut în condiții optime

N:P ₂ O ₅ Rap.masic	pH	N total (%)		P ₂ O ₅ total (%)	Mn (%)	Fe (%)	Ca (%)	Mg (%)
		N-NH ₄ ⁺	N-NO ₃ ⁻					
1:2	7,00	19,2	5,2	49,2	0,19	0,31	0,54	0,12

VII.4. Analiza termogravimetrică

Analizând derivatograma produsului obținut, prezentată în figura 110, se constată următoarele:

- produsul obținut este stabil termic până la temperatura de 170°C;

- descompunerea produsului începe la temperatura de 170°C. Produsul suferă o pierdere de masă în două etape, cu viteze maxime la temperaturile de 200°C (când are loc topirea $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), când se înregistrează o pierdere de masă de 0,87%, respectiv 233°C, când pierderea de masă este de 3,04%. Această pierdere de masă este însoțită de un efect puternic endoterm, reprezentat pe curba DTA printr-un pic cu maximul la 216°C.

- următoarea pierdere de masă are loc în intervalul de temperatură 425÷625°C, într-o singură etapă, cu viteza maximă la 533°C. Această pierdere de masă este însoțită de un efect endoterm, la temperatura de 542°C. Pierderea de masă înregistrată în această etapă este de aproximativ 29,5%.

- la încălzire peste 625°C, are loc cea de-a treia pierdere de masă ce se realizează în două etape, cu viteze maxime la temperaturile de 808°C, respectiv 825°C și este însoțită de un efect endoterm, figurat pe curba DTA printr-un pic cu maximul la 808°C. Pierderea de masă înregistrată este de aproximativ 57%. La 975°C, reziduul este de aproximativ 6%.

Comparând aceste observații cu datele din literatură referitoare la comportarea la încălzire a fosfatului mono și diamoniacal [144, 145, 146, 147], se poate concluziona că produsul obținut este un amestec de fosfat mono și diamoniacal (amofos).

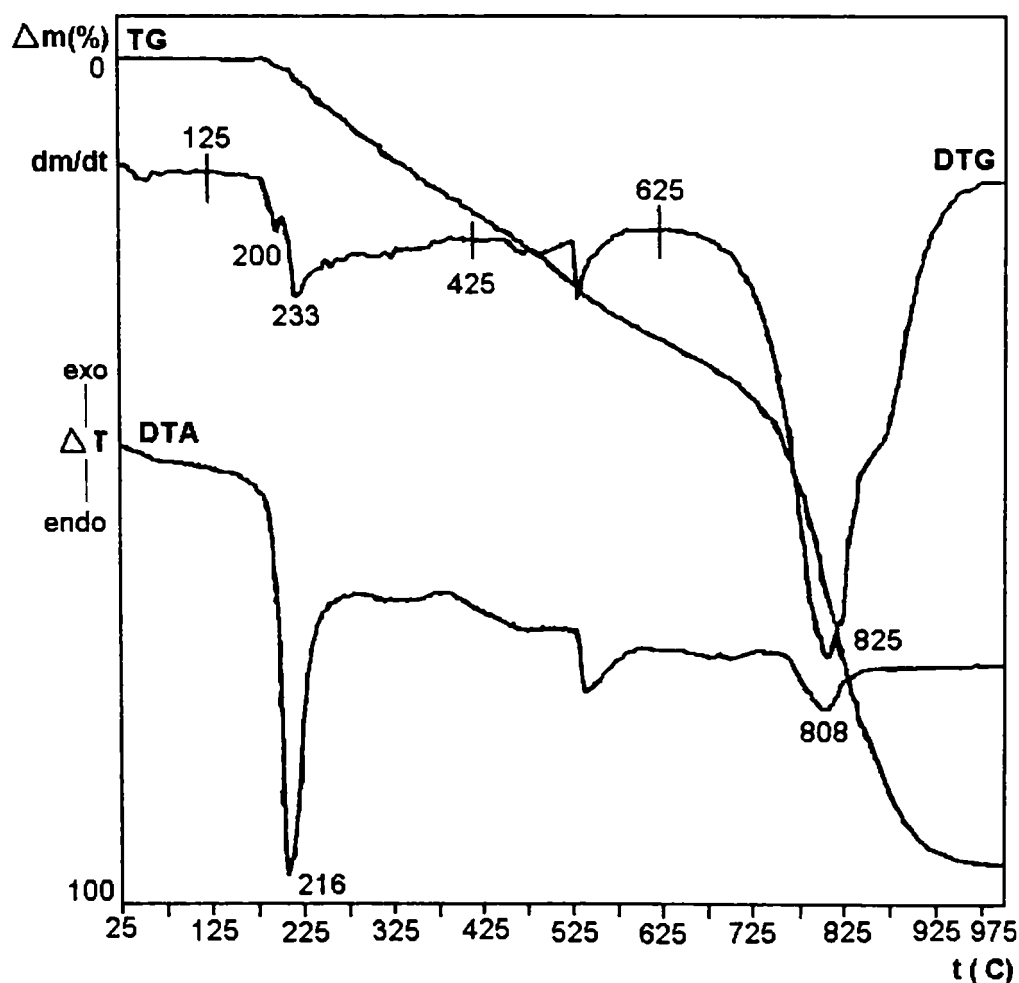


Figura 110. Derivatogramă produsului obținut în urma neutralizării cu amoniac a acidului fosforic cu adaos de mangan, fier, calciu și magneziu

VII.5. Difrakția de raze X

Spectrul de difracție de raze X al produsului obținut este prezentat în figura 111.

Din spectrul de difracție de radiații X al produsului obținut în urma neutralizării acidului fosforic cu amoniac, în prezența extrasului de zgură de cuptor obținut în condiții optime, s-au identificat următoarele faze: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ monoclinic; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ tetragonal; NH_4NO_3 ortorombic și $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [154-158].

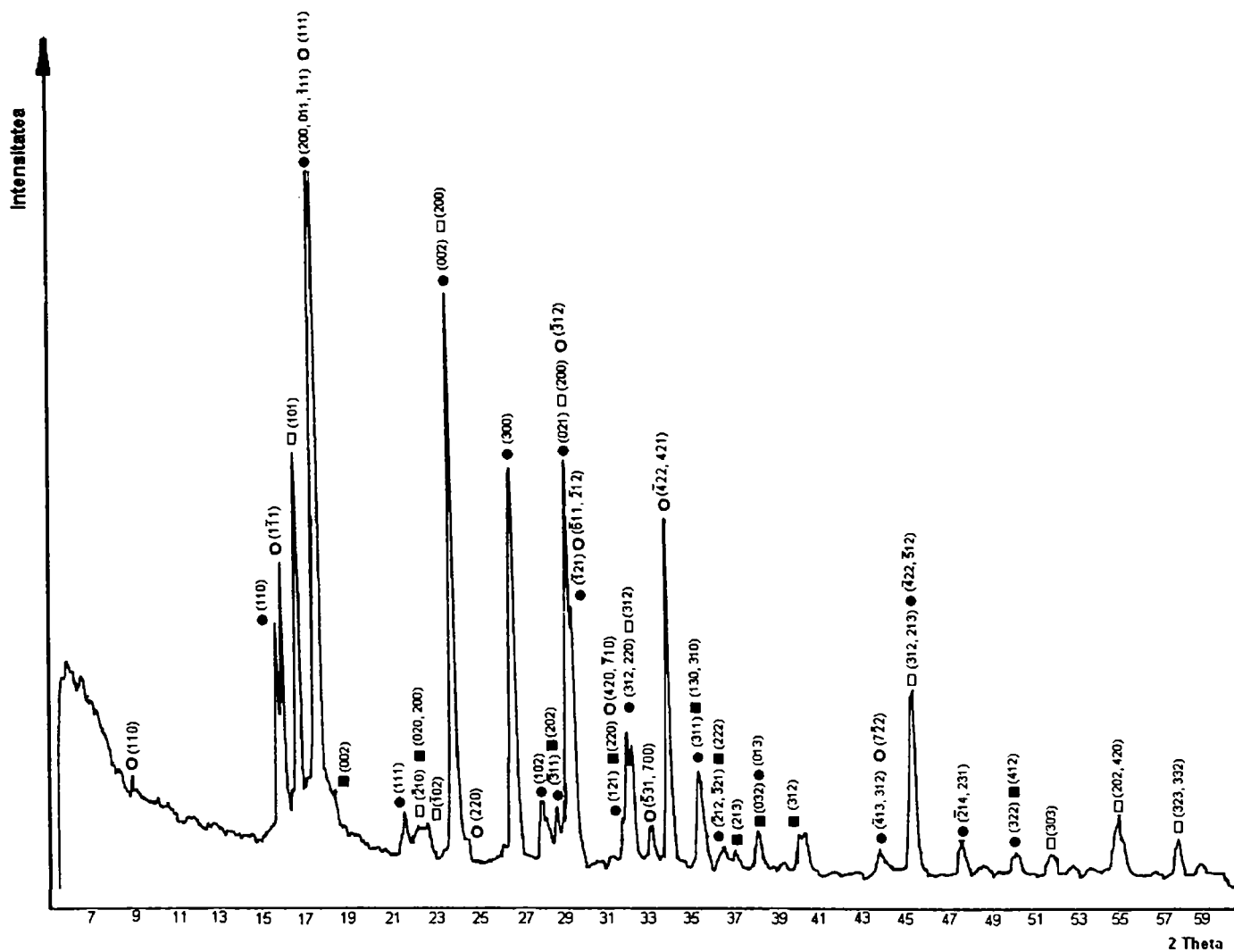


Figura 111. Spectrul de difracție de radiații X al produsului obținut

- $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ □ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
- NH_4NO_3 ○ $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Concluzii

În urma analizei rezultatelor prezentate mai sus, se constată următoarele:

- În procesul de neutralizare al acidului fosforic cu adaos de mangan (sub forma unui extras de zgură de cuptor în acid azotic), variația pH-ului masei de reacție cu raportul $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$, prezintă 2 paliere și o zonă de modificare bruscă a pH-ului, corespunzătoare formării fosfaților de amoniu cu conținut de fier, mangan, calciu și magneziu.
- Analiza chimică indică faptul că produsul obținut în condițiile specificate la pct. VII.2, are un pH neutru și conține macroelementele azot (atât sub formă amoniacală cât și sub formă nitrică) și fosfor, în raport masic $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5 = 1:2$, și microelementele mangan și fier.
- În urma comparării derivatogramei produsului obținut cu cele corespunzătoare fosfatului monoamoniacal și a fosfatului diamoniacal, se constată că, acesta este un amestec de fosfat mono și diamoniacal. Prezența manganului, fierului, calciului și magneziului, în concentrațiile determinate la pct.VII.3, nu modifică comportamentul la încălzire al fosfatului mono și diamoniacal, transformările care au loc fiind aceleași, dar unele dintre ele se desfășoară în alte intervale de temperatură.
- Difracția de raze X a pus în evidență existența a patru faze cristaline, și anume: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NH_4NO_3 și $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Prezența manganului, fierului, calciului și magneziului nu influențează fazele cristaline.

Capitolul VIII

CONCLUZII FINALE

Tematica studiată în cadrul acestei lucrări este de mare actualitate practică, vizând o problemă deosebit de importantă, și anume valorificarea unor reziduuri industriale pentru obținerea îngrășămintelor cu microelemente, în condițiile actuale ale crizei de energie și de materii prime.

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

În procesul de fabricare al îngrășămintelor de tip fosfat de amoniu cu microelemente, în faza de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac, este necesar cunoașterea dependenței pH-ului masei de reacție de raportul $N:P_2O_5$, deoarece, în faza de neutralizare, pH-ul este parametrul de control. Studiile efectuate au urmărit această dependență și eventuala influență a unor microelemente (cupru, zinc, mangan, cobalt, molibden, bor).

Introducerea în sistem a microelementelor sub formă de săruri, în concentrațiile specificate la pct.V.2.2, nu produce variații mari ale valorilor pH-ului, față de cele înregistrate la neutralizarea acidului fosforic cu amoniac, în absența microelementelor.

Pentru a determina natura produșilor ce rezultă în urma neutralizării acidului fosforic (cu și fără adaos de microelemente) cu amoniac, la anumite valori ale raportului masic $N:P_2O_5$ și ale pH-ului masei de reacție, aceștia au fost supuși unui studiu complex: analiză chimică, analiză termică, difracție de raze X.

Analiza chimică a pus în evidență faptul că, produșii rezultați conțin în principal azot și fosfor, în raport masic $N:P_2O_5 = 1:2,8-3$. Introducerea microelementelor în masa de reacție nu a influențat în mod semnificativ acest raport masic.

Analiza termică a indicat faptul că produsele obținute sunt stabile până la temperatura de 170°C. Unii produși suferă pierderi de masă relativ scăzute, la temperaturi mai mici de 100°C, datorate pierderii umidității. Principalele etape de descompunere se înregistrează în următoarele intervale de temperatură:

- 170-325°C – pierderile de masă se datorează descompunerii fosfatului diamoniacal precum și topirii fosfatului monoamoniacal. Acest fenomen este evidențiat pe curba DTA printr-un pic endoterm, cu maximumul în intervalul de temperatură 208-209°C.
- În intervalul 325-625°C, au loc diverse transformări însoțite de pierderi de masă, care însă nu pot fi separate.
- În intervalul 625-975°C, pentaoxidul de fosfor format în etapele anterioare sublimază, proces evidențiat printr-un efect endoterm, ce apare pe curba DTA sub forma unui pic, cu maximumul cuprins între 750-810°. În acest interval au loc importante pierderi de masă (cca.50%).

În urma difracției de raze X, pe lângă compușii amorfi, au fost puși în evidență fosfatul monoamoniacal și fosfatul diamoniacal.

În concluzie, în urma neutralizării acidului fosforic (cu și fără adaos de microelemente sub formă de săruri, în concentrațiile specificate) cu amoniac, se obține un amestec de fosfat mono și diamoniacal cu conținut de microelemente. Prezența microelementelor nu influențează comportamentul la încălzire al fosfaților de amoniu. Fenomenele care au loc sunt aceleași ca în cazul încălzirii fosfatului monoamoniacal respectiv fosfatului diamoniacal, dar unele dintre ele se desfășoară în alte intervale de temperatură. De asemenea, analizând difractogramele prezentate în figura 10 și figura 31, se constată că prezența microelementelor nu influențează fazele cristaline.

Zgura de cuptor, rezultată în procesul de obținere a oțelului în instalații Siemen-Martin, reprezintă, datorită compoziției chimice, o potențială sursă de microelemente pentru industria îngrășămintelor minerale.

Separarea metalelor din zgura de cuptor, s-a realizat prin extracție în acid clorhidric și acid azotic.

Pentru stabilirea condițiilor optime de extracție, testele de laborator au fost efectuate cu acid clorhidric 15%, respectiv 32% și cu acid azotic 25% respectiv 54%, la diferite valori ale raportului de extracție lichid (volumul de acid luat în lucru):solid (cantitatea de zgură supusă extracției), și diferite intervale de timp.

Din zgura de cuptor au fost extrase sub formă de săruri, următoarele elemente: calciu, magneziu, fier și mangan. Pentru industria îngrășămintelor cu microelemente, prezintă interes manganul și fierul. În acest sens au fost stabilite condițiile optime de separare a acestora.

În cazul extragerii fierului în acid clorhidric, nu s-au constatat o creștere semnificativă a gradului de extragere odată cu creșterea concentrației acidului. Utilizarea unui acid concentrat nu se justifică în aceste condiții. Valorile scăzute ale gradului de separare al fierului prin extracție în acid azotic (independent de concentrația acestuia), nu recomandă utilizarea acestuia la separarea fierului din zgura de cuptor.

În cazul extragerii manganului prin extracție în acid clorhidric, se constată aceeași tendință a variației gradului de extragere odată cu creșterea concentrației acidului clorhidric. Nici în acest caz nu se justifică utilizarea unui acid concentrat.

Valorile relativ scăzute ale gradului de extragere al manganului prin extracție în acid azotic 25%, de cca.38-45%, nu recomandă utilizarea acestuia la separarea manganului din zgura de cuptor. În cazul utilizării acidului azotic concentrat, valorile gradului de extragere al manganului sunt cuprinse în intervalul 69-75%.

Extractul acid cu conținut de mangan, fier, calciu și magneziu, a fost folosit ca sursă de mangan în obținerea fosfaților de amoniu cu microelemente. Produsul obținut în urma neutralizării acidului fosforic cu adaos de extract acid, cu amoniac, a fost supus analizei chimice, termice și difracției de raze X.

În urma acestei analize, s-a constatat că produsul obținut este un amestec de fosfat mono și doamoniacal, cu conținut de mangan, fier, calciu și magneziu.

Prezența ionilor metalici în produs, în concentrația determinată la pct.VII.3. nu influențează comportamentul la încălzire al fosfatului mono și diamoniacal.

Difracția de raze X a indicat prezența a patru faze cristaline:

- $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ și $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ rezultate în urma reacției de neutralizare a acidului fosforic cu amoniac;
- NH_4NO_3 rezultat ca urmare a reacției dintre acidul azotic utilizat la extracția manganului și amoniac;
- $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, format ca urmare a prezenței în sistem a ionilor de calciu, în concentrație mai mare în comparație cu ceilalți ioni.

BIBLIOGRAFIE

1. xxx, „*The Fertilizer Industry, World Food Supplies and the Environment*”, United Nation Environment Programme, Paris, France, Nov., 1998.
2. J. Aloisi de Larderel, Unep. Division of Technology Industry and Economics, Paris, France , Dec., 1998,.
3. A. Dorneanu, „*Dirijarea fertilității solului*”, Ed. Ceres, București, 1976.
4. xxx, „*Agriculture – Toward 2000*”, Fertilizers Organization Association, 1981.
5. V. Smill, „*Global Population and Nitrogen Cycle*”, Scientific America, USA, July, 1997.
6. xxx, „*Fertilizer Strategies*”, Food and Agriculture Organization of the United Nation International Fertilizer Industry Association, Rome, Italy, 1999.
7. xxx, „*Sustainable Agriculture Systems for the Twenty First Century. The Role of Mineral Fertilizers*”, IFA International Fertilizer Association,
8. xxx, „*Fertilizer Strategies*”, Food and Agriculture Organization of the United Nation International Fertilizer Industry Association, Rome, Italy, 2000.
9. Gh. Budoii, „*Agrochimia vol.II, Îngrășămintele*”, Ed.Didactică și Pedagogică, București, 2002.
10. xxx, „*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*”, Ed. 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.Cuvaradic, Nutrient Cycling in Agroecosystems, Vol.54, nr.1, pg.49-56,
15. xxx, „*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, vol.XXIX, pg.1-6, Ed.Agroprint, Timișoara, 1997.
17. M.Goian, H.Rădulescu C.Ban, **A.Berbecea**, I.Radulov, Lucrări Științifice, Seria Agricultură, vol.XXXI, pg.17-20, Ed. Agroprint, Timișoara, 1999.
18. M.Goian, F.Sala, **A.Berbecea**, I.Radulov, C.Gherban, Al doilea Simpozion ecologic „ECOTIM 2000” pg.247-254, Timișoara, 2000.
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.Simniceanu, O.Popa, „*Tehnologia îngrășămintelor minerale*”, vol.II, Ed.Tehnică, București, 1984.
21. I.Borza, M.Goian, F.Sala, H.Rădulescu, C.Ban, **A.Berbecea**, Lucrări Științifice, Seria Agricultură, vol.XXIX, pg.97-102, Ed.Agroprint, Timișoara, 1997.
22. G.Konshang, „*Energy Consumption and Green House Gass Emission in Fertilizers Production*”, IFA Technical Conference, Marrachech, Maroc, Sept. 1998.

23. Gh.Budoï, „*Agrochimia I – Solul și planta*”, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 2002.
24. xxx, Incitec Fertilizers, IFA International Fertilizer Industry Association, pg.1-2, Paris, France, 2000.
25. xxx, Technical Report Nr.26, Part I, pg.4, IFA IFA International Fertilizer Industry Association, Paris, France, 2000.
26. C.Ban, M.Goian, I.Borza, F.Sala, A.Berbercea, *Lucrări Științifice, Seria Agricultură*, vol.XXX, pg.47-54, Ed.Agroprint, Timișoara, 1998.
27. M.Goian, F.Sala, A.Berbercea, I.Radulov, C.Gherban, *Lucrări Științifice, Seria Agricultură*, vol.XXXII, pg.4-7, Ed.Agroprint, Timișoara, 2000.
28. M.Goian, F.Sala, A.Berbercea, I.Radulov, C.Gherban, *Lucrări Științifice, Seria Agricultură*, vol.XXXIII, pg.9-11, Ed.Agroprint, Timișoara, 2001.
29. Gh.Lixandru, L.Calancea, N.Marin, C.Caramete, M.Goian, Z.Borlan, C.Hera, C.Răuță, „*Agrochimie*”, Ed.Didactică și Pedagogică, București, 1990.
30. D.Davidescu, V.Davidescu, „*Agrochimia modernă*”, Ed.Academiei RSR, București, 1981.
31. M.Goian, „*Agrochimie*”, Ed.Marineasa, Timișoara, 2000.
32. xxx, „*Comparative Analysis of Fertilizers*”, Chapter IV, pg.56-61, IFA International Fertilizer Industry Association, Paris, France, 2001.
33. D.Davidescu, Z.Borlan, V.Davidescu Cr.Hera, „*Fosforul în agricultură*”, Ed. Academiei RSR, București, 1974.
34. xxx, „*Fertilizers and their Use*”, IFA International Fertilizer Industry Association, Paris, France, 2000.
35. S.Mercik, J.Łabetowicz, W.Stepien, B.Rutkowska, M.Kark, *Archives of Agronomy and Soil Science*, vol.48, nr.5, pg.451-458.
36. xxx, „*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 Minesota, 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. xxx, EPA – Environmental Protection Association 530F – 97, USA, Nov.1997.
42. R.Kumar Rattan, P.D.Sharma, IFA International Symposium of Micronutrients, pg.3-4, New Delhi, India, 23-25 Feb.2004.
43. A.Gransee, IFA International Symposium of Micronutrients, pg.3-4, New Delhi, India, 23-25 Feb.2004.
44. L.Pülschen, IFA International Symposium of Micronutrients, pg.3-4, New Delhi, India, 23-25 Feb.2004.
45. R.W.Bell, IFA International Symposium of Micronutrients, pg.3-4, New Delhi, India, 23-25 Feb.2004.
46. R.J.Reid, *Australian Journal of Plant Physiology*, 28 (7), pg.661-668, Australia, 2004.
47. A.Iovi, C.Iovi, P.Negrea, „*Chimia și tehnologia îngrășămintelor complexe*”, Ed.Politehnica, Timișoara 1999.
48. A.Iovi, „*Tehnologia fosfaților tehnici*”, Lit.I.P.T.V.Timișoara, 1986.
49. A. Iovi, „*Tehnologia îngrășămintelor minerale*”, Ed.Didactică și Pedagogică, București, 1977.
50. M.Antti, „*Practical Aspects of Fertilizer Production and Environmental Care*”, IFA Technical Subcommittee and Committee Meeting, 12pg, Novgorod, Russia, 15-17 Sept. 1999.

51. V.Granquist, „*The Role of Coating and Additives in Improveing the Performance of Fertilizer Products of the Nufarm Group*”, IFA Technical Subcommittee and Committee Meeting, Novgorod, Russia, 15-17 Sept. 1999.
52. A.Iovi, C.Iovi, „*Tehnologii ecologice– Chimia și tehnologia fosfaților tehnici*”, Ed.Politehnica, Timișoara, 2004.
53. A.Iovi, C.Iovi, P.Negrea, „*Tehnologii ecologice– Chimia și tehnologia îngrășămintelor cu microelemente*”, Ed.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, Ed.Mirton, Timișoara, mai 1995, 57.
56. A.Iovi, C.Iovi, P.Negrea, Zilele Academice Timișene, Ed.a V-a, 22-24 mai 1997, Centrul de multiplicare Univ. „Politehnica” Timișoara, 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. „Politehnica” Univ. Timișoara, 42 (56), 1997, 150.
60. A. Iovi, C. Iovi, P. Negrea, Chem. Bull. „Politehnica” Univ. Timișoara, 41 (55), 1996, 149.
61. P. Negrea, C. Iovi, A. Iovi, Zilele Academice Timișene, Ed.a V-a, 22-24 mai 1997, Centrul de multiplicare Univ. „Politehnica” Timișoara, 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, Rev. Chim.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.URSS, nr.1527148, 07.12.1989.
66. V. Constantinescu, R. Orban, D. Topan, I. Constantinescu, G. Moica, A doua Conferință națională de metalurgie, Publ. Cluj-Napoca, 1983.
67. A. Angelescu, V Ciobotaru, Economia 2/2003, pg.41-45, București, 2003.
68. xxx, Fertilizer International, pg.17, nr.259, March. 1988.
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. xxx, 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 nr.2, București, 2004.
75. L. Lazic, D. Stefanovic, I. Seknlik, Tehnika Belgrade, pg.40, Belgrade, RSFYugoslavia, 1985.
76. xxx, „*Steel slag*” National Slag Association
77. F. Oprea, R. Murgulescu, Șt. Fillitis, Metalurgia (36), nr.9, București, 1984.
78. J.J. Emery, Extending Aggregate Rsources 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., pg.13, Kiev, URSS, 1988.
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, Bul. Șt. Și Tehn. I.P.T.V. Timișoara, Seria Chimie, 33 (47), nr.1, 23, 1988.
86. A. Nimară, A. Iovi, C. Mateescu, E. Princz, L. Martony, Revista Chimie, 44, nr.8, 178, 1993.
87. M.S.Alesmanov, F.V. Karmyakov, N.B. Agaev, R.J. 19, nr.16; 16L120, 1986; Khim. Prom_st, pg.214-216, Moscova, URSS, 1986 (6).
88. D. Davidescu, V. Davidescu, R. Lăcătușu, „Microelementele în agricultură”, Ed.Academiei R.S.R. București, 1988.
89. R. Schultze-Rettner, T. Yawari, Ger.Offen.DE; 3; 732, 896, Deutschland, 25 Aug. 1988.
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. A. Iovi, „Tehnologia îngrășămintelor minerale”, Lito.I.P.T.V.Timișoara, 1986.
94. S. Matoba, Pat. JP6384428B1, 15.04.1988.
95. D.D. Uspenskii, L.Y. Kruglogva, L.V. Makhaeva, V.N. Kalinina, Khim. Technol., 31-4, Kiev, URSS, 1988 (2).
96. M.N. Nabiev, S. Tuchtaev, N. Usmanov, Pat.SU140585, 1988.
97. E. Cristurean, D. Marinescu, A. Antoniu, R. Olar, M. Badea, „Chimia metalelor – lucrări practice de laborator”, Ed.Universitară, București, 1998.
98. T. Wolski, I. Dechnik, I. Glinski, Pat. PL0135964B1, 31.01.1986.
99. V. Khakimova, I. Tuchtaev, Pat.URSS, nr.4823115, URSS, 04.05.1990.
100. N.F. Vovkotrub, Y.N. Shevchenko, S.A. Ivanitskaya, Khim. Technol., pg.10-13, 1987 (3), Kiev, URSS, 1987.
101. O.S. Fedun, L.V. Smirnova, A.M. Kranitskaya, Pat. SU1375625B1, 23.02.1988.
102. T. Yamaguchi, K. Fuji, S. Aso, Eng. Div. Noth. Inst. Environ, Japan, 1987.
103. E.N. Ciulkova, G.N. Latonina, J.pricl.him., 62, nr.10, pg.2353, URSS, 1989.
104. E.N. Ciulkova, L.I. Tereșcenko, Pat. SU1572992A1, 23.06.1990.
105. A.I. Cudreațev, E.D. Djuba, J.pricl.him., 62, nr.11, pg. 2613, URSS, 1989.
106. V. Khakimova, I. Tuchtaev, V. Saidakhol, From.Izobretenyia, (20), 90-1, URSS, 1992.
107. 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.
108. 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, pp.23, University of Kentucky, USA, 1999.
109. F.A. Rustanov, M. O. Gumbatov, A.G. Kuliev, M.G. Muradova, R.J. 19, nr.13, 13L20P, 1990, Azerb. Technol, in-t, nr.418409, pg.26-31, URSS, 1987.
110. L. Dobrescu, A. Socolescu, S. Vișan, Gr. Iordănescu, Metalurgia, 36, nr.7, București, 1984.
111. A. Iovi, „Tehnologia îngrășămintelor cu microelemente”, Lito. I.P.T.V. Timișoara, 1986.
112. V. K. Gumberez, Journ. Prikl. Him., 5, pg.1138, URSS, 1988.
113. V. G. Moshkova, N.N. Malakhova, From. Izobretenyia, 84 (18), URSS, 1992.
114. G. G. Anastasov, I.V. Vasilieva, B. Stoianov, B.D. Constantinov, Pat. BG0034814A1, 15.12.1983.
115. A. Richmova, S. Jirkova, K. Ruzicka, Pat.CS220802B1, 15.01.1986.
116. K.N. Ovkimkova, V. D. Arkhipkina, B.F. Fedyushkin, Khim. Technol. Kiev, pg.15-18, (2), URSS, 1988.
117. M. Negulescu, „Epurarea apelor uzate industriale”, vol.I, Ed. Tehnică, București, 1987.
118. P. Szakal, L. Nagy, G. Mihaly, Hung. Teljes, 42, 417, Hungary, 1987.

119. A. Iovi, Chem. Bull. Tech. Univ. Timișoara, 37 (51), pg.1-9, Timișoara, 1992.
120. G.R. Naik, Journal of Plant Nutrition, pg.1451-8, 1988.
121. V. Coheci, G. Burtică, E. Lorinczi, S. Herman, R. Pode, Buletin Științific și Tehnic al I.P.T.V. Timișoara, 1981.
122. P. Negrea, A. Iovi, Zilele Academice Timișene, Ed. A IV-a, 22-24 mai, Centrul de multipl. Univ. „Politehnica” Timișoara, 1995.
123. T. Ionescu, M. Boltuș-Goruneanu, S. Constantinescu, M. Moțoc, „Ape industriale reziduale”, Ed. Tehnică, București, 1964.
124. Ct. Gh. Macarovici, „Analiză chimică cantitativă anorganică”, Ed. Academiei R.S.R., 1979.
125. D. Oprescu, V. Chiriac, M. Stoica, C. Muntean, „Analiză chimică titrimetrică”, Ed. Politehnica Timișoara, 2001.
126. D. Oprescu, M. Ștefănescu, M. Stoica, C. Muntean, „Analiză chimică cantitativă. Principii și aplicații”, Ed. Politehnica, Timișoara, 2002.
127. D.J. Pietrzyk, C.W. Frank, „Chimie analitică”, Ed. Tehnică, București, 1989.
128. M. Goian, F. Sala, C. Ban, A. Berbecea, I. Radulov, „Agrochimia – lucrări practice”, Ed. Agroprint, Timișoara, 1999.
129. AOAC 958.01, „Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists”, the 15th Edition, Arlington SUA, 1990, 12.
130. AOAC 920.03, „Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists”, the 15th Edition, Arlington SUA, 1990, 19.
131. Z. Borlan, Cr. Hera, M. Handra, „Metode de analiză a îngrășămintelor și amendamentelor”, I.S.C.P. București, 1973.
132. SR ISO 5314, 1994.
133. AOAC 975.02, „Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists”, the 15th Edition, Arlington SUA, 1990, 32.
134. AOAC 975.01, „Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists”, the 15th Edition, Arlington SUA, 1990, 31.
135. AOAC 975.03, „Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists”, the 15th Edition, Arlington SUA, 1990, 33.
136. AOAC 965.11, „Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists”, the 15th Edition, Arlington SUA, 1990, 30.
137. AOAC 982.01. „Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists”, the 15th Edition, Arlington SUA, 1990, 29.
138. P.G. Jeffry, „Metode chimice de analiză a rocilor”, Ed. Tehnică, București, 1983.
139. I. Lupu, F. Grigorescu, L.Lupu, „Analiză instrumentală în metalurgie și construcții de mașini”, Ed. Tehnică, București, 1986.
140. L.Stoica, I. Constantinescu, „Chimie generală și analize tehnice”, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1991.
141. G.O. Piloian, „Introducere în teoria analizei termice”, Ed. Nauka, URSS, 1964.
142. L.Literat, „Chimie generală”, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1975.
143. L.Savici, „Aparate de analiză fizico-chimică”, Ed. Tehnică, București, 1979.
144. D. Todor, „Analiza termică a mineralelor”, Ed. Tehnică, București, 1972.
145. L. Filipescu, „Proprietățile fizico-chimice ale îngrășămintelor granulate” Editată de Ministerul Industriei Chimice, București, 1985.
146. C. Muntean, „Studii asupra comportamentului termic al îngrășămintelor complexe de tipul NP cu microelemente”, Teză de doctorat, Timișoara, 2003.
147. P. Negrea, A. Iovi, C. Iovi, R. Radoveț, Chem. Bull. Tech. Univ. Timișoara, 45 (59), 2002, 52.

148. L. Roman, „*Teste analitice rapide*”, Ed. Tehnică, București, 1994.
149. A. Iovi, P. Negrea, „*Tehnologia îngrășămintelor minerale – îndrumător de laborator*”, Ed. I.P. Timișoara, 1997.
150. S. Mănescu, „*Chimia sanitară a mediului*”, Ed. Medicală, București, 1994.
151. **A. Berbecea**, A. Iovi, P. Negrea, Chem. Bull.of „Politehnica” University of Timisoara, Romania, 50 (64), Fascicula 1-2, 2005.
152. **A. Berbecea**, A. Iovi, P. Negrea, Chem. Bull.of „Politehnica” University of Timisoara, Romania, 50 (64), Fascicula 1-2, 2005.
153. **A. Berbecea**, A. Iovi, P. Negrea, Chem. Bull.of „Politehnica” University of Timisoara, Romania, 50 (64), Fascicula 1-2, 2005.
154. Fișă JCPDS – International Centre for Diffraction Data 20-0089.
155. Fișă JCPDS – International Centre for Diffraction Data 37-1479.
156. Fișă JCPDS – International Centre for Diffraction Data 29-0111.
157. Fișă JCPDS – International Centre for Diffraction Data 43-1431.
158. Fișă JCPDS – International Centre for Diffraction Data 22-0035.