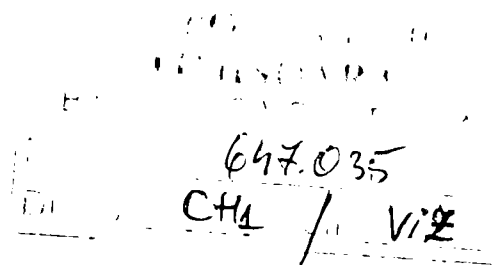


ING. VIZI ZSUZSÁNA

**„STUDII PRIVIND PROCESUL DE OBȚINERE A
ÎNGRĂȘĂMINTELOR COMPLEXE – NITROFOSFAȚI
STUDII ASUPRA STRATEGIEI DIDACTICE
FOLOSITE PENTRU DOBÂNDIREA ABILITĂȚILOR
ÎN CALCULUL CHIMIC”**



**CONDUCĂTOR:
PROF.DR.ING.IOVI AUREL**

2005

PARTEA I - A
STUDII PRIVIND PROCESUL DE OBȚINERE A ÎNGRĂȘĂMINTELOR
COMPLEXE - NITROFOSFAȚI

I. GENERALITĂȚI.....	5
II. PROCESUL DE OBȚINERE A NITROFOSFAȚI CU SEPARAREA EXCESULUI DE CALCIU PRIN RĂCIRE.....	7
1.Descompunerea rocilor fosfatice cu acid azotic.....	7
1.1. Chimismul procesului.....	7
1.2. Cinetica procesului de descompunere.....	9
1.2.1. Suprafața de contact.....	9
1.2.2. Consistența masei de reacție și concentrația reactanților.....	10
1.2.3. Agitarea masei de reacție.....	10
1.2.4. Concentrația acidului azotic.....	10
1.2.5. Excesul de acid azotic.....	10
1.2.6. Temperatura procesului.....	10
1.3. Gradul de solubilitate al P_2O_5	12
1.3.1. Concentrația acidului azotic.....	12
1.3.2. Raportul molar.....	13
1.3.3. Temperatura.....	13
1.3.4. Timpul de reacție.....	14
1.3.5. Spumarea masei de reacție.....	14
1.4. Formarea oxizilor de azot.....	15
1.5. Repartiția pe faze a compușilor cu fluor.....	16
1.6. Compoziția masei de reacție.....	17

2. Cristalizarea și separarea azotatului de calciu.....	18
2.1. Eliminarea excesului de calciu.....	18
2.1.1. Concentrația acidului azotic și temperatura de răcire.	19
2.1.2. Excesul de acid azotic.....	21
2.1.3. Cantitatea de soluție mămă recirculată.....	22
2.1.4. Durata de răcire a soluției.....	22
2.1.5. Adaosul de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sau H_3PO_4	23
2.2. Separarea azotatului de calciu.....	26
3. Neutralizarea cu amoniac a soluțiilor NP.....	26
3.1. Chimismul procesului.....	27
3.2. Gradul de solubilitate al P_2O_5	29
4. Concentrarea soluției NP și granulara masei de reacție.....	31
5. Prelucrarea azotatului de calciu.....	35
5.1. Obținerea azotatului de amoniu.....	35
5.2. Obținerea azotatului de potasiu.....	39
III. CONCLUZII.....	41

PARTEA A II - A

STUDII ASUPRA STRATEGIEI DIDACTICE FOLOSITE PENTRU DOBÂNDIREA ABILITĂȚILOR ÎN CALCULUL CHIMIC

INTRODUCERE	42
I. METODE PEDAGOGICE FOLOSITE ÎN STUDIUL EFECTUAT.....	43
1. Explicația.....	43
2. Conversația.....	43
3. Problematizarea.....	43
4. Metoda rezolvării exercițiilor și problemelor.....	43

II. PREZENTAREA EXPERIMENTULUI.....	4
Test 1	4
Test 2	4
Test 3	4
Test 4	4
III. REZULTATELE TESTELOR.....	5
IV. INTERPRETAREA REZULTATELOR.....	4
V. CONCLUZII	5
BIBLIOGRAFIE.....	5

„STUDII PRIVIND PROCESUL DE OBTINERE A ÎNGRĂȘĂMINTELOR COMPLEXE - NITROFOSFAȚI”

I. GENERALITĂȚI

Nitrofosfații sunt îngrășăminte complexe în care elementele nutritive sunt legate chimic. Procesul de obținere a nitrofosfaților constă în descompunerea fosfaților cu acid azotic și prelucrarea ulterioară a soluției obținute:

- îngrășăminte simple cu azot sau cu fosfor;
- îngrășăminte complexe duble – nitrofos;
- îngrășăminte complexe triple - nitrofosca.

Cel mai răspândit dintre aceste îngrășăminte este nitrofosca, deoarece are un conținut ridicat în elemente nutritive (36 – 50 %), eficacitate agrochimică mare, posibilitate largă de aplicare pe diferite soluri și la diferite culturi, proprietăți fizice bune și răspândire uniformă a componentelor în masa îngrășămintelor.

Nitrofosca are un conținut de fosfor solubil în citrat de amoniu, sau în apă, azot în formă nitrică, amoniacală sau amoniaco-nitrică și potasiu sub formă de clorură sau azotat.

În procesul de descompunere a rocilor fosfatice cu acid azotic rezultă o soluție în care raportul $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 \geq 1,32$ este același cu cel din fosfatul natural. La prelucrarea soluției cu amoniac rezultă produse ce conțin azotat de calciu (produs higroscopic) iar tot fosforul se găsește sub formă de fosfat dicalcic.

Pentru a obține îngrășăminte cu proprietăți agrochimice bune și cu conținut de P_2O_5 solubil în apă este necesar să se reducă conținutul de calciu al

acestei soluții până la un raport $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 < 0,79$, adică sub raportul corespunzător fosfatului dicalcic.

Excesul de calciu poate fi eliminat din sistem fie prin răcirea soluției , cu separare de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, fie prin legare sub formă de CaSO_4 , CaHPO_4 sau CaCO_3 .

Prin neutralizarea soluției cu amoniac se obține nitrofosul iar prin adaosul sărurilor de potasiu rezultă nitrofosca.

Metodele de obținere se clasifică după metoda de legare a excesului de calciu. La noi în țară se obțin nitrofosfații cu separarea excesului de calciu prin răcire.

II. PROCESUL DE OBTINERE A NITROFOSFAȚILOR CU SEPARAREA EXCESULUI DE CALCIU PRIN RĂCIRE

Procesul de obținere prin această metodă constă în următoarele faze:

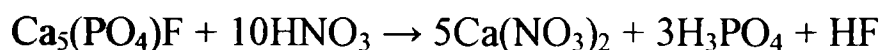
1. descompunerea rocii fosfatice cu acid azotic;
2. răcirea masei de reacție , când cristalizează parțial $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ separarea azotatului de calciu și obținerea soluției NP;
3. neutralizarea cu amoniac a soluțiilor NP;
4. concentrarea soluției NP și granulara topiturii;
5. prelucrarea azotatului de calciu în azotat de amoniu.

1. Descompunerea rocilor fosfatice cu acid azotic

1.1. Chimismul procesului

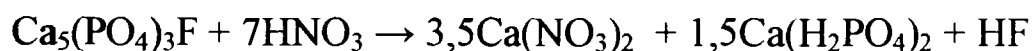
Procesul de descompunere a rocilor fosfatice se realizează cu acid azotic de 45 - 65 %.

Chimismul procesului depinde de raportul dintre acidul azotic și CaO, respectiv de norma de acid azotic. Norma de acid azotic reprezintă numărul de moli de HNO_3 la 1 mol de CaO din fosfat. La o normă $\text{HNO}_3 : \text{CaO} \geq 2$ procesul este redat de reacția :

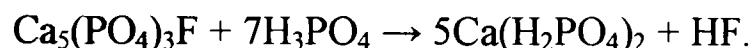


Reacția decurge cu o viteză destul de mare și fosfatul este descompus total.

La o normă $\text{HNO}_3 : \text{CaO} = 1,4$ procesul este redat de reacția :



Reacția decurge cu viteză redusă (câteva zile) , iar apatita rămasă nedescompusă reacționează cu acidul fosforic:

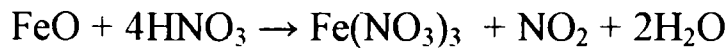
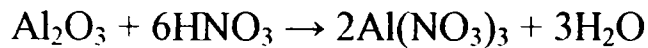
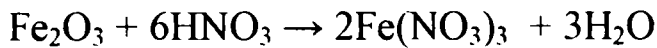


La o normă $\text{HNO}_3 : \text{CaO} = 0,8$ se formează fosfatul dicalcic:



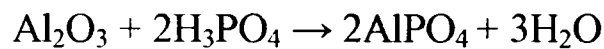
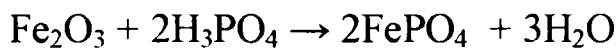
Reacția se desfășoară la temperatură înaltă, cu acid azotic diluat.

Apatita conține o serie de impurități care la rândul lor reacționează cu acidul azotic, formând azotați:



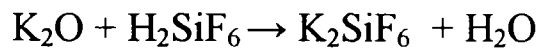
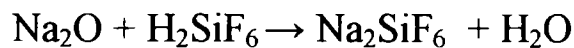
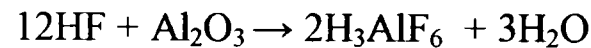
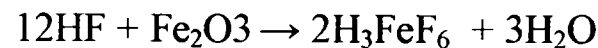
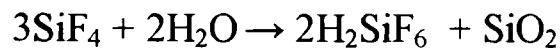
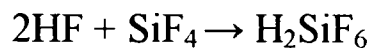
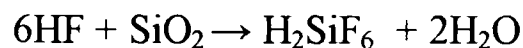
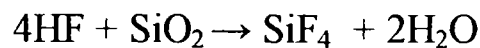
Acidul azotic are acțiuni de pasivare asupra mineralelor cu conținut de fier și aluminiu. Din acest motiv se pot prelucra și minereuri cu conținut mai mare de aluminiu Al_2O_3 și Fe_2O_3 , deoarece aceștia rămân în faza solidă.

Prezența oxizilor de fier și aluminiu îngreunează procesul tehnologic, deoarece aceștia reacționează cu acidul fosforic din soluție, formând fosfați insolubili, ceea ce duce la pierderi de P_2O_5 .



Din acest motiv fosfații cu conținut mai mare de 12 % Fe_2O_3 față de P_2O_5 se supun prelucrării numai după o îmbogățire prealabilă.

Acidul fluorhidric din soluție reacționează cu bioxidul de siliciu format din descompunerea cu acidul azotic al silicaților din apatită și cu oxizii de fier și aluminiu



Prin prelucrarea rocilor fosfatice o parte din fluor trece în reziduu (NaSiF_6 , K_2SiF_6), o parte trece în soluție (H_2SiF_6) iar o parte în fază gazoasă (HF , SiF_4).

Toate aceste reacții secundare duc la un consum suplimentar de acid azotic.

Norma de acid azotic se stabilește în funcție de conținutul de CaO din apatite, după conținutul de CaO și MgO din fosforite și de tipul de îngrășământ în care se prelucrează soluția obținută.

Practic se lucrează cu un exces de acid azotic de 20 – 50 %.

1.2. Cinetica procesului de descompunere

Din punct de vedere cinetic procesul de descompunere a rocilor fosfatice cu acid azotic este un proces eterogen de tip lichid solid.

Viteza procesului este influențată de următorii factori:

- 1 - suprafața de contact a reactanților;
- 2 - consistența masei de reacție și concentrația reactanților;
- 3 - agitarea masei de reacție;
- 4 - concentrația acidului azotic;
- 5 - excesul de acid azotic;
- 6 - temperatura.

1.2.1. Suprafața de contact

În general în procesele eterogene viteza de reacție este determinată în mare măsură de suprafața de contact a reactanților. Dacă suprafața este mare, viteza procesului este mare. Suprafața de contact crește cu creșterea gradului de mărunțire a materialului. Gradul de mărunțire se stabilește în așa fel încât durata procesului de descompunere să fie optimă, dar se ține cont și de energie. Datorită faptului că apatita se descompune greu, pentru a asigura o viteză de reacție corespunzătoare, apatita se macină fin.

1.2.2. Consistența masei de reacție și concentrația reactanților

Viteza procesului depinde de viteza de difuziune a reactanților. Consistența mare a masei de reactanți și concentrația ridicată influențează negativ viteza de difuziune, și implicit și viteza de reacție. Concentrația optimă a soluției este caracterizată prin densitatea de 1550 Kg/m^3 . Viteza procesului se poate menține la valori optime prin asigurarea dozării uniforme a reactanților.

1.2.3. Agitarea masei de reacție

Agitarea are scopul de a asigura o concentrație uniformă a masei de reacție și o viteză optimă a procesului. Prin aceasta se asigură condiții optime pentru difuzia acidului azotic către fosfat și se omogenizează soluția saturată de azotat de calciu și acid fosforic la suprafața de separare a fazelor.

1.2.4. Concentrația acidului azotic

Influența concentrației acidului azotic (50 – 65 %) este practic neînsemnată, ea duce la creșterea concentrației masei de reacție.

1.2.5. Excesul de acid azotic

În cazul utilizării unei cantități stochiometrice de acid azotic viteza de reacție se reduce treptat, deoarece se reduce aciditatea soluției. Un exces de 2 – 5 % ar putea asigura o viteză relativ constantă. În practică se lucrează cu un exces de 20 – 50 %, în funcție de tipul de îngrășământ ce se va obține din prelucrarea ulterioară.

1.2.6. Temperatura procesului

Viteza de reacție crește cu creșterea temperaturii. Temperatura optimă a procesului este cuprinsă între $50 - 60^\circ\text{C}$. Sub 50°C viteza procesului se micșorează. La temperaturi mai mari de 50°C se micșorează vâscozitatea soluției, condițiile de difuziune devin favorabile și crește viteza de descompunere. La temperaturi mai mari de 60°C crește coroziunea și rezultă

cantități mai mari de oxizi de azot și combinații de fluor care trec în faza gazoasă.

Relația cinetică a procesului de descompunere a apatitei și fosforitei cu acid azotic este :

$$-\ln(1 - \alpha) = k \cdot \tau$$

unde

α – gradul de descompunere a fosfaților sau gradul de solubilitate a P_2O_5 din fosfați, părți unitate;

k – constanta de viteză a procesului, s^{-1} ;

τ – timpul de reacție, s.

Energia de activare are valoare relativ mică ($16,7 \cdot 10^3$ kJ/kmol pentru fosforite) Viteza procesului este proporțională cu suprafața particulelor de apatită și concentrația ionilor de hidrogen. Pe baza acestei legături, în urma studiilor s-a stabilit că timpul de staționare al suspensiei în zona de reacție este dată de ecuația:

$$\tau = \frac{\alpha}{k \left[\frac{c}{0,1694c + 10 + b} \right]^{2/3} \cdot (1 - \alpha)^{2/3} \cdot (10 + b - 9,715\alpha)}$$

τ – timpul mediu de staționare a suspensiei în zona de reacție, min;

α – gradul de descompunere al apatitei, părți unitate;

k - constanta de viteză, min^{-1} ;

c - concentrația acidului azotic $g \cdot mol/l$;

b – excesul de acid azotic față de cantitatea stoichiometrică, moli/moli apatită.

Relația exprimă legătura dintre gradul de descompunere al apatitei și parametrii de bază ai procesului (timp de staționare în zona de reacție, concentrația și excesul de acid azotic).

Pentru a realiza o viteză mare a procesului de descompunere se recomandă conducerea procesului în două etape:

- Apatita se prelucrează cu soluția rezultată în faza a doua de descompunere - viteza crește datorită suprafeței mari de contact;

- Suspensia se filtrează , soluția se trimite la prelucrare, iar faza solidă se tratează cu acid azotic - viteza crește datorită concentrației acidului azotic.

1.3. Gradul de solubilizare al P_2O_5

Gradul de solubilizare al P_2O_5 reprezintă trecerea în soluție sub formă de acid fosforic al fosforului la prelucrarea cu acid azotic a fosfaților naturali. Acesta depinde de :

- concentrația acidului azotic;
- raportul molar HNO_3 : fosfat;
- temperatura;
- timpul de reacție;
- spumarea masei de reacție.

1.3.1. Concentrația acidului azotic

Gradul de solubilizare al P_2O_5 din fosfați depinde în măsură mică de concentrația acidului azotic

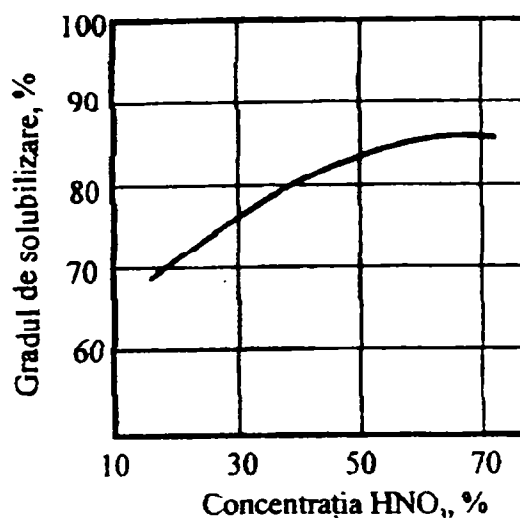


Figura 1. Dependența gradului de solubilizare a P_2O_5 din apatită de concentrația acidului azotic, la $25^{\circ}C$, raport HNO_3 : apatită = 12 : 1 și timp de reacție 15 minute

În condițiile industriale descompunerea se realizează cu un amestec de acid azotic și soluțiile tehnologice recirculate, care conțin acid azotic, acid fosforic, apă, azotat de calciu. Concentrația efectivă a acidului azotic trebuie să fie în limitele 45 - 55 %.

1.3.2. Raportul molar

La temperaturi mici (25°C) gradul de solubilizare practic nu este influențat de raportul molar.

La temperaturi mai mari (55°C) crește cu creșterea normei acidului azotic, iar la norma > 11 tinde către o valoare constantă.

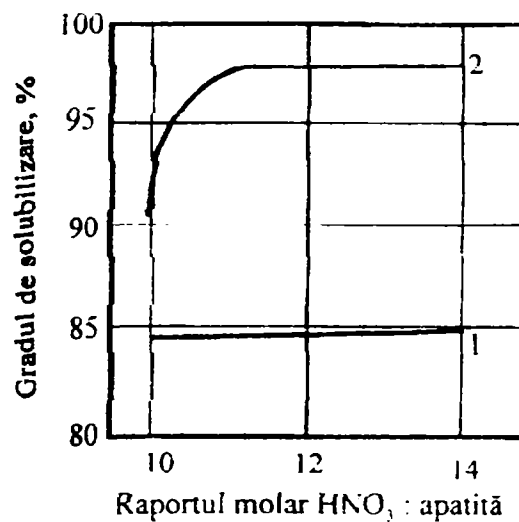


Figura 2. Dependența gradului de solubilizare al P_2O_5 de , raport HNO_3 : apatită , la concentrația acidului azotic de 56 %, timp de reacție 15 minute și diferite temperaturi

1 - la temperatura de 25°C

2 - la temperatura de 55°C

1.3.3. Temperatura

Creșterea temperaturii favorizează solubilizarea P_2O_5 . Temperatura optimă este de $50 - 60^{\circ}\text{C}$. Efectul temperaturii depinde și de concentrația acidului azotic.

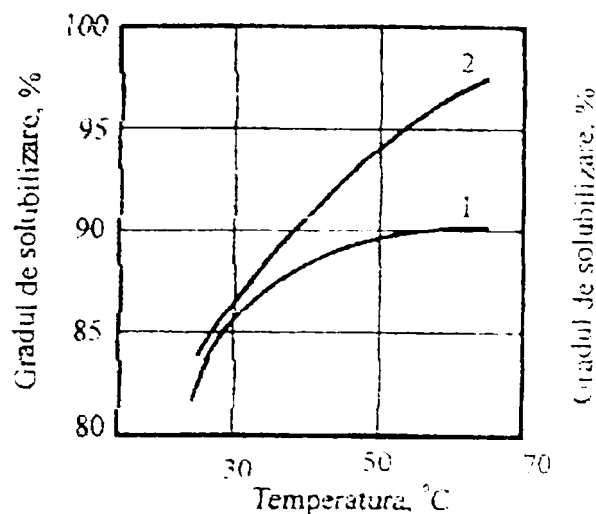


Figura.3 Dependența gradului de solubilizare a P_2O_5 de temperatură, la raportul molar HNO_3 : apatită = 12 : 1 și timp de reacție 15 minute, la concentrații diferite ale acidului azotic

1- acid azotic 50 %

2- acid azotic 56 %

1.3.4. Timpul de reacție

Timpul de reacție , temperatura și norma acidului azotic sunt într-o strânsă interdependență.

Gradul de solubilizare al P_2O_5 este mare la începutul reacției și tinde către o valoare constantă la creșterea timpului de reacție. Pentru a atinge un grad de solubilizare maxim într-un timp de reacție relativ mic trebuie să se lucreze la temperaturi mai ridicate și normă de acid mare.

1.3.5. Spumarea masei de reacție

Procesul de descompunere a rocilor fosfatice poate fi însoțit de formarea spumei, datorită degajării unor produși de reacție gazoși, cum ar fi bioxidul de carbon, acidul fluorhidric, oxizii de azot, vapori de apă. Spumarea este nedorită din următoarele motive:

a – deranjează desfășurarea procesului tehnologic în condiții optime, deoarece particulele de fosfat sunt antrenate de spumă și se reduce gradul de descompunere;

b – se reduce volumul util al reactorului și se micșorează productivitatea;

c – la un grad mare de spumare este necesară scoaterea spumei din spațiul de reacție, ceea ce duce la deranjamente de exploatare;

d – suspensiile și gazele nocive poluează mediul înconjurător.

Din aceste motive este foarte importantă evitarea spumării. Acesta se poate realiza prin utilizarea fosfaților naturali calcinați sau prin utilizarea antispumanților în proporție de 0,1 – 0,15 %. Ca antispumanți se folosesc amestecuri de esteri succinici:

În concluzie, pentru a conduce procesul de descompunere în condiții optime este necesar să se lucreze în următoarele condiții:

- temperatura de 50 - 60⁰C;
- concentrația acidului azotic de 55 - 60⁰C;
- raportul molecular HNO₃: fosfat = 11:1;
- timp de reacție de peste 30 minute;
- folosire de fosfați calcinați.

1.4. Formarea oxizilor de azot la descompunerea fosfaților cu acid azotic

În procesul de descompunere a rocilor fosfatice cu acid azotic se formează oxizi de azot care trec în fază gazoasă.

Acești oxizi de azot provin din :

a) reducerea acidului azotic de către substanțele reducătoare din fosfați (de exemplu fierul);

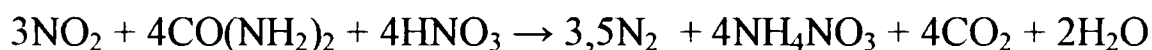
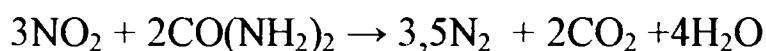
b) acidul azotic tehnic folosit care conține 0,1 % oxizi de azot dizolvați.

Cantitatea de oxizi de azot crește cu creșterea temperaturii și a concentrației acidului azotic.

Oxizii de azot sunt substanțe cu grad ridicat de toxicitate. Pentru a evita poluarea mediului gazele reziduale trebuie purificate. Aceste metode sunt foarte complexe și costisitoare. Din acest motiv trebuie evitată formarea lor și trecerea lor în fază gazoasă.

Pentru reducerea cantității de oxizi de azot se pot introduce în masa de reacție uree sau agenți oxidanți (H_2O_2 , KMnO_4 , MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

Ureea reacționează cu oxizii de azot, readucându-i la azot elementar



În urma acestor reacții cantitatea oxizilor de azot se reduce semnificativ, dar apare și un efect negativ care constă în mărirea fazei solide în masa de reacție.

Folosirea agenților oxidanți este mult mai eficientă deoarece înlătură practic sursele de formare a oxizilor de azot, dar sunt foarte costisitoare.

În procesul tehnologic se combină avantajele celor două metode și se folosesc concomitent ureea (2,5 kg/t, apatită) și bioxidul de mangan (1,5 kg/t, apatită). Astfel ureea îndepărtează oxizii de azot formați iar bioxidul de mangan distruge reducătorii.

Prin utilizarea acestei tehnologii se realizează protecția avansată a mediului înconjurător.

1.5. Repartiția pe faze a compușilor cu fluor

La descompunerea rocilor fosfatice fluorul apare în produși gazoși (HF , SiF_4), în soluție (H_2SiF_6) și în fază solidă (CaF_2 , CaSiF_6).

Faza gazoasă se supune procesului de purificare prin spălare cu soluție de hidroxid de sodiu, când se rețin compușii cu fluor și oxizii de azot.

Cea mai mare parte a compușilor cu fluor se găsesc în soluție sub formă de acid hexafluorosilicic. Prezența acestuia îngreunează prelucrarea soluțiilor NP, micșorează concentrația P_2O_5 , înrăutățește calitatea îngrășămintelor obținute și mărește coroziunea aparaturii.

Îndepărtarea acidului hexafluorosilicic este indicată datorită acestor inconveniente și a posibilității de prelucrare a combinațiilor fluorului.

Separarea fluorului din soluție se poate realiza prin tratarea cu azotat sau carbonat de sodiu.

Este recomandată utilizarea azotatului de sodiu deoarece carbonatul de sodiu prin degajarea bioxidului de carbon produce spumare.

Se pregătește soluția de azotat de sodiu din acid azotic și sodă și se introduce în soluția NP.

Din acest proces se obține hexafluorosilicatul de sodiu care este un subprodus valoros, ce se poate prelucra în fluorură de calciu, iar apoi în acid fluorhidric.

1.6. Compoziția masei de reacție

În urma descompunerii fosfaților naturali cu acid azotic se obține o masă de reacție ce se caracterizează printr-o fază solidă și una lichidă al căror raport solid : lichid = 1:40 – 1:50.

Faza solidă constă din reziduu insolubil în acid. Cantitatea fazei solide depinde de gradul de descompunere și de calitatea fosfatului natural. Se separă de faza lichidă prin decantare, filtrare sau centrifugare și constituie un deșeu.

Faza lichidă – soluția NP – conține acid fosforic, azotat de calciu, excesul de acid azotic și cantități mici de compuși cu fier, aluminiu, magneziu și de acid hexafluorosilicic.

Compoziția soluției NP depinde de concentrația și norma acidului azotic.

La descompunerea apatitei compoziția soluției se prezintă astfel:

Concentrația	Compoziția %				
HNO ₃ %	H ₃ PO ₄	Ca(NO ₃) ₂	H ₂ O	HNO ₃	H ₂ SiF ₆
N = 11					
50	15,4	42,7	36,7	3,6	1,05
52	15,9	44,0	34,9	3,7	1,09
54	16,3	45,2	33,1	3,8	1,12
56	16,6	46,4	31,3	3,9	1,15
58	17,2	47,5	29,5	4,0	1,17
N = 12					
50	14,4	39,9	37,6	6,6	0,99
52	14,8	41,1	35,6	6,8	1,02
54	15,3	42,3	33,9	7,0	1,05
56	15,7	43,5	32,1	7,2	1,07
58	16,1	44,6	30,3	7,3	1,11

2. Cristalizarea și separarea azotatului de calciu

2.1. Eliminarea excesului de calciu din soluția NP obținută în procesul de descompunere a rocilor fosfatice cu acid azotic se realizează prin cristalizarea parțială a azotatului de calciu sub formă de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ și separarea acestuia prin filtrare.

Această metodă se bazează pe solubilitatea sistemului $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{N}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$, respectiv pe micșorarea solubilității azotatului de calciu odată cu scăderea temperaturii. Gradul de cristalizare, respectiv gradul de separare a azotatului de calciu depinde de următorii factori :

- 1 – concentrația acidului azotic și temperatura de răcire;
- 2 – excesul sau norma de acid sulfuric;

- 3 – cantitatea de soluție mume reintrodusă la cristalizare;
- 4 – durata de răcire a soluției;
- 5 – impuritățile din soluție;
- 6 – adaosul de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sau H_3PO_4

2.1.1. Concentrația acidului azotic și temperatura de răcire

Acești factori au cea mai mare influență asupra gradului de separare a azotatului de calciu.

Folosind pentru descompunerea rocilor fosfatice un acid de concentrație mai mare se poate separa aceeași cantitate de azotat de calciu la o temperatură mai ridicată, respectiv la un consum mai mic de frig.

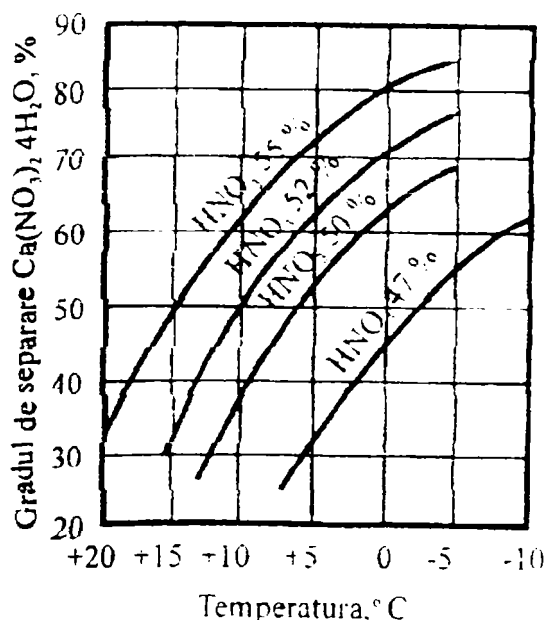


Figura 4. Dependența gradului de separare a $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de concentrația acidului azotic și temperatura soluției

Utilizarea acidului de concentrație mai ridicată permite realizarea unui raport corespunzător se $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ în soluție cu un consum mai redus de energie.

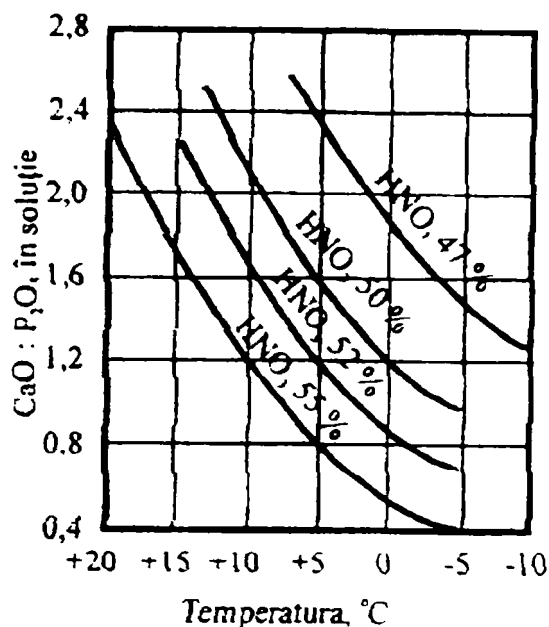


Figura 5. Dependenta raportului $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ In soluție de concentrația acidului azotic și temperatura de răcire

Între gradul de separare al azotatului de calciu, respectiv conținutul de P_2O_5 solubil în apă din produșii obținuți, concentrația acidului azotic și temperatură există o dependență bine definită.

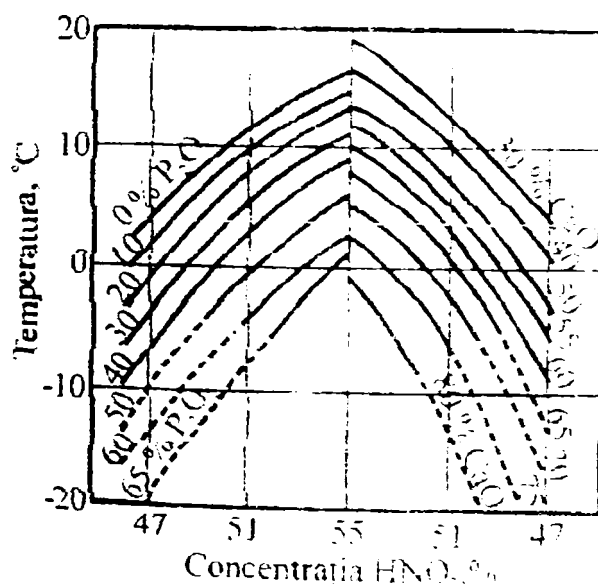


Figura 6. Dependenta cantității de CaO separat (dreapta) și a conținutului de P_2O_5 solubil în apă (stânga), corespunzător CaO separat, de concentrația acidului azotic și de temperatură

Această dependență permite să se stabilească condițiile optime ale procesului de separare a azotatului de calciu din sistem.

La răcirea soluției NP, primele cristale de azotat de calciu se formează la o temperatură mai mică decât cea corespunzătoare soluției saturate. Subrăcirea soluției depinde de viteza de răcire și concentrația acidului azotic. Dacă concentrația acidului este de 50 % și norma de 105 % temperatura de saturație este 18,8⁰C. Dacă concentrația acidului crește la 55 % temperatura de saturație devine 22,3⁰C.

În absența totală a fazei solide temperatura de subrăcire este de 15 – 20⁰C, iar în prezența fazei solide este de 3 – 7⁰C.

Micșorarea temperaturii la concentrații de peste 55 % se datorează mării concentrației azotatului de calciu în soluție, respectiv mării gradului de suprasaturație a soluției.

Un grad practic total de separare a azotatului de calciu se realizează la procesul de răcire în două trepte.

În acest proces o parte din azotatul de calciu se separă la 5 – 20⁰C. Soluția se răcește în continuare până la temperatura de –10⁰C.

Răcirea în două trepte are avantajul că se consumă mai puțină energie pentru răcire, gradul de separare este foarte ridicat și este împiedicată formarea unei pulpe de cristale greu filtrabile.

2.1.2. Excesul de acid azotic

Gradul de separare al azotatului de calciu depinde de norma acidului azotic.

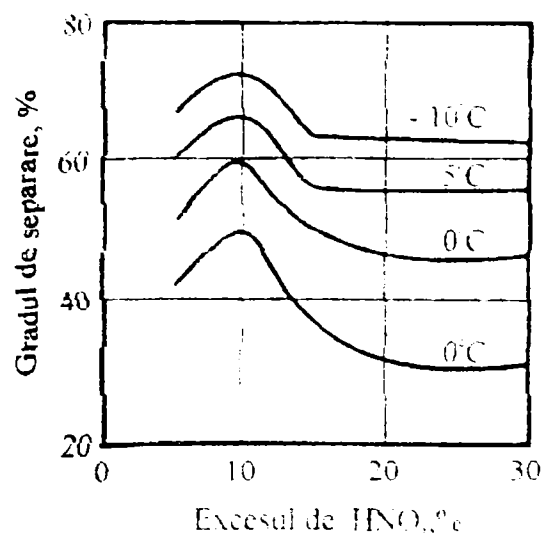


Figura.7. Dependența gradului de separare a azotatului de calciu de excesul de acid azotic 47 %, la diferite temperaturi de răcire

Gradul maxim de separare se realizează la un exces de 10 % indiferent de temperatura de răcire. Răcirea în continuare a excesului de acid determină o scădere a gradului de separare, deoarece se diluează masa de reacție.

2.1.3. Cantitatea de soluție mumă recirculată

Are influență asupra gradului de separare a azotatului de calciu la temperaturi sub 0°C.

Pentru a mări eficacitatea procesului de cristalizare se reintroduce soluție mumă. În cantitate de 10 – 30 % față de cantitatea de soluție trimisă la cristalizare.

2.1.4. Durata de răcire a soluției

Influența duratei de răcire asupra gradului de separare a azotatului de calciu la temperatura de – 10°C este nesemnificativă. Durata cristalizării influențează dimensiunile cristalelor formate. Pentru a obține cristale mari care se filtrează ușor răcirea soluției trebuie să aibă loc încet.

Temperatura, °C	Durata	Dimensiunile cristalelor, μm
-8	2 h 50 min.	175 x 175
-10	3 h 25 min.	350 x 360
- 18	5 – 6 h	875 x 875

Durata optimă de cristalizare este de 5 - 6 ore, și trebuie menținută indiferent de temperatura de cristalizare.

Răcirea soluției trebuie să se realizeze încet, deoarece la răcirea bruscă se formează cristale fine care la filtrare trec parțial în soluție mărind raportul de CaO : P₂O₅, rezultând astfel îngrășăminte cu un conținut redus de P₂O₅ solubil în apă.

Dimensiunile cristalelor sunt influențate și de raportul lichid : solid și de concentrația acidului azotic. Cu cât concentrația acidului azotic este mai mare, respectiv raportul lichid : solid este mai mic se obțin cristale mai mici. Pentru a menține raportul lichid : solid la valoare optimă se reintroduce soluție mămă.

La concentrații ale acidului azotic de 47 – 52 % se obțin cristale mari, fără recircularea soluției timpul de cristalizare este de 5 – 7 ore.

Impuritățile conținute în fosfații naturali care trec în soluție sub formă de azotați influențează gradul de separare al azotatului de calciu.

Aceste impurități sunt : Al₂O₃; MgO; Fe₂O₃.

Dacă în soluția suprasaturată aceste impurități se găsesc până la 1,5 % Al₂O₃, 1 % Fe₂O₃ , 2 %MgO, prezența lor mărește gradul de separare al azotatului de calciu. Dacă Fe₂O₃ se găsește în proporție mai mare de 1 % prezența lui poate determina formarea complexilor fierului cu acidul fosforic ceea ce poate duce la reducerea gradului de separare al azotului de calciu.

2.1.5. Adaosul de Ca(NO₃)₂ sau H₃PO₄

Calcululele arată că gradul de separare poate fi mărit prin adăugarea de azotat de calciu anhidru la soluția de NP. Cantitatea optimă de azotat de calciu

anhidru depinde de concentrația acidului azotic folosit la descompunerea fosfaților.

Concentrația HNO ₃	47	50	55
Cantitatea de Ca(NO ₃) ₂ moli/mol apatită	4,0	2,5	1,0

Prin adăugarea acidului fosforic la soluția NP crește concentrația acestuia, ceea ce duce la creșterea gradului de separare al azotului de calciu.

Soluții cu raportul CaO : P₂O₅ = 0,4 : 1, necesare obținerii îngrășămintelor cu 50 % P₂O₅ solubil în apă se obțin prin răcirea soluțiilor NP la care s-a adăugat 1,5 - 3 moli H₃PO₄ la 1 mol apatită, până la 3 – 9⁰C, iar durata de cristalizare se reduce până la 30 – 60 minute.

Gradul de separare al azotatului de calciu determină raportul Ca : P din îngrășămintele obținute din soluțiile NP.

În concluzie, pentru fiecare tip de îngrășământ este necesar să se realizeze un grad optim de separare, bine definit.

Răcirea soluției pentru cristalizarea azotatului de calciu se poate realiza:

- indirect – în cristalizarea prevăzute cu serpentine în care circulă agentul de răcire;
- direct – prin injectarea unui agent frigorigen în soluție.

Răcirea indirectă se poate realiza :

- într-o singură treaptă, la 10⁰C, obținându-se nitrofosfați cu 35 - 50 % P₂O₅ solubil în apă;
- în două trepte, până la - 5⁰C, obținându-se îngrășăminte cu 80 - 85 % P₂O₅ solubil în apă.

Ca agent de răcire se folosește o soluție amoniacală cu 20 % NH₃ răcită la – 20⁰C.

Acest tip de răcire prezintă dezavantajul că pe serpentine se depune un strat de cristale de azotat de calciu care împiedică circulația lichidului și înrăutățește transferul de căldură.

Procesul de depunerea azotatului de calciu pe serpentine poate fi încetinit, prin agitarea soluției și prin introducerea în serpentine din când în când a unui agent de încălzire, timp de 2 minute.

Crusta depusă poate fi îndepărtată cu o soluție de acid azotic de 5 % , la 70 – 90°C.

Răcirea directă se realizează prin introducerea unui agent frigorigen, nemiscibil cu soluția și care nu reacționează cu soluția, cum ar fi benzina, butanul, propanul, alcoolul, white-spiritul. Și în acest caz se poate face răcirea într-o singură treaptă sau în două trepte.

Prin introducerea benzinei de – 21°C se poate realiza un grad de separare al azotatului de calciu de 75 – 80 %. Răcirea în două trepte permite obținerea unui îngrășământ cu 95 % P₂O₅ solubil în apă.

Avantajele răcirii directe sunt:

- randament de răcire îmbunătățit;
- răcire constantă și stabilă;
- răcire avansată care permite un grad ridicat de separare al azotatului de calciu;
- lipsa crustei de azotat de calciu;
- volumul mai redus al aparaturii;
- funcționare continuă;
- obținerea unor cristale de azotat de calciu ușor de filtrat și spălat.

Dezavantajele metodei sunt:

- instalație suplimentară pentru răcirea și condensarea agentului frigorigen;
- separarea solventului din soluție este greoaie;
- apar pierderi de solvent.

2.2. Separarea azotatului de calciu

Cristalele de azotat de calciu se separă din soluția mămă NP prin filtrare.

Cristalele de azotat de calciu trebuie să aibă un conținut cât mai mic de fosfor (0,1 – 0,15 %) și acid azotic (sub 3 %) pentru a putea fi prelucrate în procesul de obținere al azotatului de amoniu. Acesta se poate realiza prin asigurarea condițiilor optime ale procesului de filtrare și spălare (grosimea corespunzătoare a stratului de cristale, vid corespunzător la filtru, dispersarea uniformă a suspensiei și agentului de spălare pe întreaga suprafață filtrantă.

Spălarea în prima fază se face cu acid azotic, pentru a înlătura soluția NP din masa de cristale, iar în a doua fază cu apă, pentru a reduce conținutul în acid azotic.

După filtrare soluția NP se trimite la neutralizare, soluțiile de spălare se recirculă la faza de descompunere a fosfaților, iar azotatul de calciu se prelucrează.

3. Neutralizarea cu amoniac a soluțiilor NP

Neutralizarea cu amoniac a soluțiilor NP este faza cea mai importantă a procesului de obținere a nitrofosfaților, deoarece acest proces determină compoziția produsului finit, raportul dintre elementele nutritive și calitatea produsului.

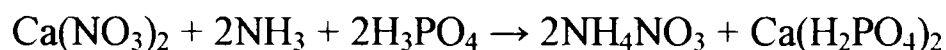
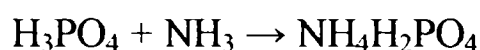
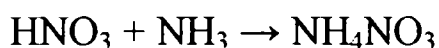
Compoziția soluțiilor NP obținute depinde de compoziția rocilor fosfatice, de condițiile de descompunere ale acestora cu acid azotic, de condițiile procesului de cristalizare și de gradul de separare a azotatului de calciu. Din acest motiv pentru fiecare compoziție de soluție NP este necesar să se cunoască condițiile optime de obținere a îngrășămintelor complexe, astfel încât produsul finit obținut să conțină suficiente elemente nutritive, cu solubilitate bună a P_2O_5 , cu conținut maxim de P_2O_5 .

În timpul procesului de neutralizare parametrul de bază este pH-ul masei de reacție.

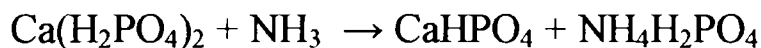
3.1. Chimismul procesului

Procesul de neutralizare este un proces complex. Chimismul procesului depinde de compoziția soluției NP și de pH-ul masei de reacție.

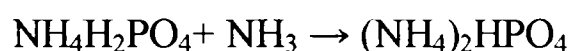
Până la $\text{pH} \approx 2$ are loc procesul de neutralizare al acidului azotic, de neutralizare parțială a acidului fosforic și de formare a fosfatului monocalcic:



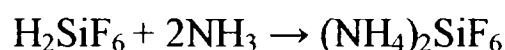
În domeniul de $\text{pH} \approx 2 - 4$ are loc neutralizarea totală a acidului fosforic la fosfat monoamoniacal și transformarea practic totală a fosfatului monocalcic în fosfat dicalcic.



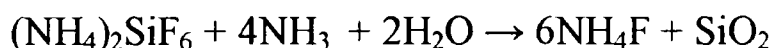
În domeniul de $\text{pH} \approx 4 - 6,5$ se formează fosfatului diamoniacal



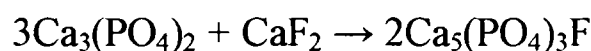
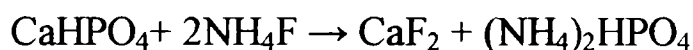
În domeniul de $\text{pH} \approx 5 - 5,5$ acidul fluorsilicic se transformă în fluorsilicat de amoniu



Iar la $\text{pH} > 6$ începe să hidrolizeze

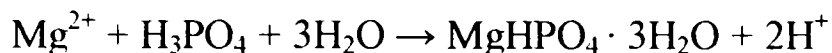


La $\text{pH} > 6,5$ se formează fosfatul tricalcic, iar la temperaturi mai mari fluorapatita, datorită prezenței compușilor fluorului, ceea ce duce la micșorarea cantităților de P_2O_5 solubil, asimilabil de către plante.

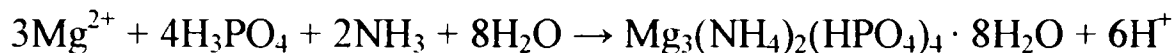


Legarea parțială a ionilor de calciu micșorează conținutul de P_2O_5 insolubil în apă și mărește conținutul de P_2O_5 solubil în apă.

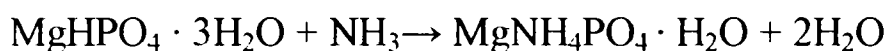
În cazul în care soluția NP conține ioni de magneziu în sistem pot apărea complecși de magneziu la $pH > 2$



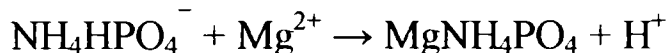
La $pH \approx 3,5 - 6$



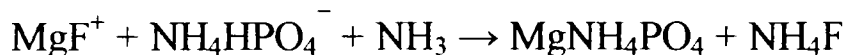
La $pH \approx 6$



Dacă conținutul magneziului depășește raportul $MgO : P_2O_5 > 1 : 100$ în sistem se stabilește un echilibru



iar prezența ionilor de magneziu favorizează formarea complexului MgF^+ . În cazul unui conținut mai redus de magneziu acest complex se descompune.



Magneziul trece total într-o formă insolubilă în apă iar fluorura de amoniu determină formarea fluoroapatitei, respectiv retrogradarea P_2O_5 .

Prezența fierului și a aluminiului în soluția NP nu deranjează procesul de obținere a îngrășămintelor, deoarece până la $pH \approx 4,5$ se formează fosfați complecși care sunt asimilabili de către plante. La $pH > 5,8$ se formează fosfați complecși care nu sunt asimilabili de către plante.

Pentru a evita retrogradarea P_2O_5 procesul de neutralizare trebuie condus la un $pH < 6,5$ în cazul soluțiilor cu conținut redus de fier și aluminiu (obținute din apatită) respectiv la $pH < 5,8$ în cazul soluțiilor obținute din prelucrarea fosforitei (cu conținut mai mare de fier și aluminiu).

În aceste condiții se obțin îngrășăminte cu conținut maxim de P_2O_5 asimilabil de către plante.

Pentru a evita retrogradarea P_2O_5 în timpul procesului de neutralizare se pot adăuga și stabilizatori în soluția NP, cum ar fi săruri de fier, aluminiu, săruri ale metalelor alcaline cu acizi slabi.

3.2. Gradul de solubilitate al P_2O_5

Gradul de solubilitate în apă al P_2O_5 din îngrășăminte depinde de pH-ul masei de reacție

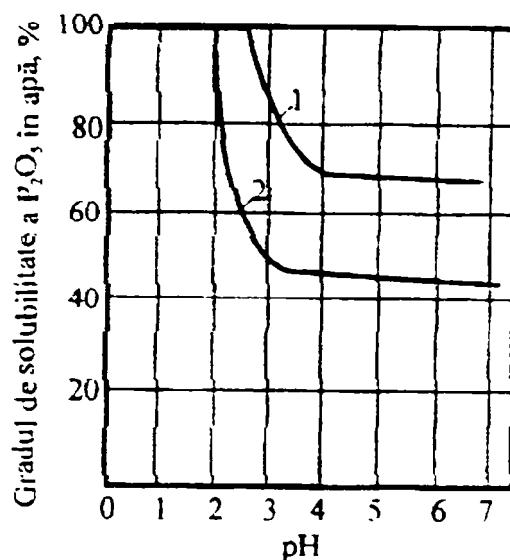


Figura 8. Dependența gradului de solubilitate în apă a P_2O_5 din îngrășăminte în funcție de pH-ul masei de reacție pentru soluțiile NP cu raport diferit Ca : P

1- 0,42

2 – 0,80

La valori de $pH > 2$ gradul de solubilitate în apă al P_2O_5 scade brusc, atingând o valoare minimă la $pH \approx 3,5$. Acest fenomen se explică prin faptul că ionii de Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} din sistem sunt legați sub formă de fosfat dicalcic, fosfați complecși de fier și aluminiu, substanțe care conțin P_2O_5 insolubil în apă, dar solubil în citrat de amoniu și asimilabil de către plante.

Micșorarea gradului de solubilitate în apă a P_2O_5 depinde de raportul Ca : P din soluție

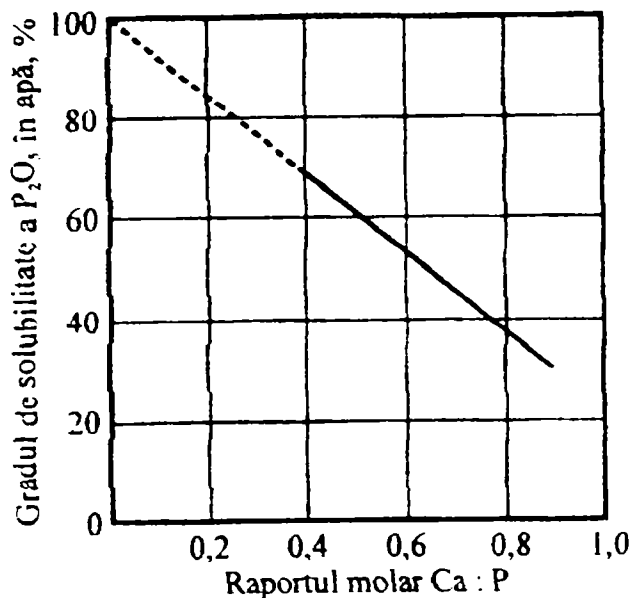


Figura 9. Dependența gradului de solubilitate a P_2O_5 în apă de raportul Ca : P (pH \approx 6).

Pentru o anumită valoare a pH-ului masei de reacție gradul de solubilitate al P_2O_5 este atât mai mic cu cât raportul Ca : P este mai mare.

Gradul de solubilitate al P_2O_5 în citrat de amoniu nu depinde de raportul Ca : P , ci numai de pH-ul masei de reacție. La prelucrarea soluțiilor NP provenite din descompunerea apatitei este de 100 % pentru pH-uri până la 5,8.

La valori mai mari de pH se formează fosfați neasimilabili de către plante.

În concluzie, dacă se lucrează la pH corespunzător, mărirea raportului Ca : P în soluția NP nu reduce conținutul de P_2O_5 asimilabil de către plante.

Valorile optime de pH pentru asigurarea unui conținut maxim de P_2O_5 asimilabil de către plante sunt : pH < 6,5 pentru soluțiile NP provenite din apatită și pH < 5,8 pentru soluțiile NP provenite din fosforită.

Condițiile de realizare a procesului de neutralizare sunt :

- neutralizare în două etape la pH = 3,5 – 3,8 și la pH = 6 – 6,3;
- neutralizare în trei etape la pH = 1,8 ; pH = 3,5 – 3,8 și pH = 6;
- temperatura procesului de neutralizare este de 110 – 130⁰C (obținută din procesul exoterm);
- corectarea raportului N : P de aproximativ 0,7 : 1 prin adaos

suplimentar de azot.

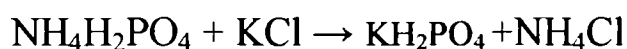
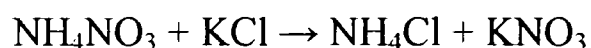
4. Concentrarea soluției NP și granulara masei de reacție

Procesul de concentrare se realizează prin evaporarea apei din masa de reacție. Aceasta se poate realiza printr-o singură treaptă pentru pulpe cu umiditate mai mică sau în două trepte pentru pulpe cu umiditate mai mare. Procesul are loc la temperaturi până la 180⁰C și se realizează reducerea umidității masei de reacție până la 0,5%. Nitrofosfații care au umiditate de 0,5 % sunt stabili termic. La creșterea conținutului de umiditate scade stabilitatea termică. Dacă la concentrare temperatura depășește 180⁰C se accelerează procesul de descompunere a azotatului de amoniu și a fosfaților de amoniu, ceea ce duce la pierderi de azot.

Topitura NP obținută în urma concentrării se granulează și rezultă îngrășăminte NP. Pentru obținerea îngrășămintelor NPK, la topitură, înainte de granulare se adaugă clorură de potasiu sau sulfat de potasiu.

Adăugarea clorurii de potasiu reduce umiditatea masei de reacție și vâscozitatea acesteia, și duce la o granulare mai eficientă.

Prezența clorurii de potasiu duce la desfășurarea următoarelor reacții:



Creșterea umidității masei de reacție, a temperaturii și a timpului de contact favorizează desfășurarea acestor reacții. Pentru a evita aceste reacții este necesar ca timpul de contact al topiturii cu clorura de potasiu să fie minim, iar temperatura să fie menținută la valori optime.

Procesul de granulare poate fi înrăutățit de descompunerea clorurii de amoniu, care duce și la pierderi de amoniac.



Acest proces este favorizat de creșterea conținutului de clorură de potasiu.

Pentru a evita acest lucru este necesar să se lucreze cu raport bine definit de $K_2O : P_2O_5$, care depinde de raportul $N : P_2O_5$

$N : P_2O_5$	0,7	1,0	1,5	2,0
$K_2O : P_2O_5$	1,7	2,3	3,3	4,4

Procesul de retrogradare a P_2O_5 poate continua și în timpul procesului de concentrare și granulare dacă temperatura este prea ridicată.

Granularea se poate realiza:

- în turnuri de răcire – prin cristalizarea topiturii pe suprafața particulelor solide recirculate;
- în amestecătoare – cu agitatoare axiale orizontale;
- în tambur rotativ – folosind ca agent de răcire aerul ($30 - 40^{\circ}C$);
- centrifugarea la $65^{\circ}C$ a granulelor formate prin introducerea topiturii într-un amestec de ulei și parafină (8 : 1).

Produsul granulat se răcește, se sortează și se pudrează.

În timpul păstrării îngrășămintelor NPK se produce o interacțiune între clorura de potasiu și azotatul de amoniu. În urma acestei reacții se formează niște punți aciculare de azotat de potasiu.

Pe măsura păstrării are loc o migrare a azotatului de potasiu pe suprafața granulelor, ceea ce duce la formarea unor punți de legătură și la aglomerarea produsului.

Conținutul ridicat de umiditate favorizează acest proces.

Pentru a reduce higroscopicitatea nitrofosfaților și a mări rezistența granulelor se pot utiliza:

- substanțe tensioactive de acoperire (ex. octadecilamină, alchilbenzensulfonat de sodiu);

- amine alifatică ($C_{11} - C_{24}$) fixate prin chemosorbție pe suprafața granulelor;
- topitură de polifosfați de amoniu;
- soluție de azotat de calciu neutralizată la $pH = 6,5$, aplicată prin stropire.

Pentru a asigura o eficiență mare în protejarea granulelor acoperirea se face în mai multe straturi.

Schema procesului de obținere a nitrofosfaților

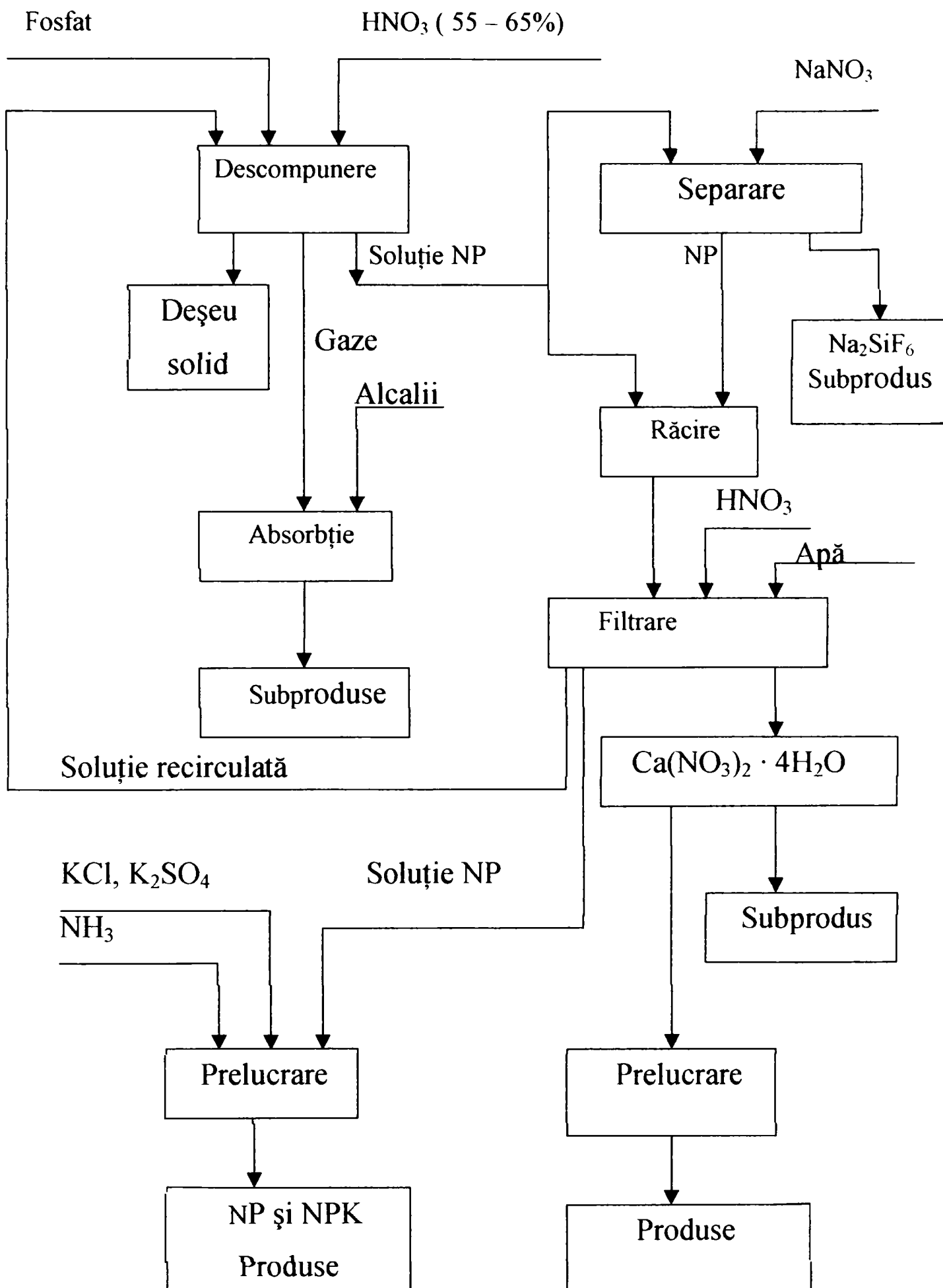


Figura 10. Schema procesului de obținere a nitrofosfaților

5. Prelucrarea azotatului de calciu

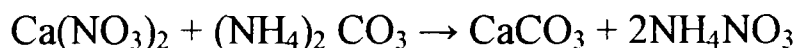
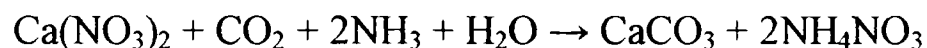
Azotatul de calciu separat se poate prelucra în :

- azotat de calciu – produs finit cu conținut de 11 % N;
- azotat de amoniu;
- nitrocalcar;
- azotat de calciu și fosfat dicalcic, furaje;
- sare dublă $5 \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ cu conținut de 15,5 % N;
- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - cu conținut de 35 % N;
- CaO și oxizi de azot prelucrându-se în acid azotic folosit.

Industrial , pe scară largă, azotatul de calciu se prelucrează în azotat de amoniu sau în azotat de potasiu.

5.1. Obținerea azotatului de amoniu

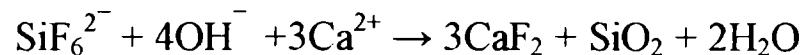
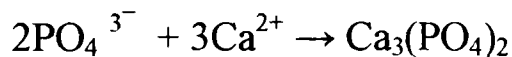
Prelucrarea azotatului de calciu în azotat de amoniu are la baza reacțiilor:

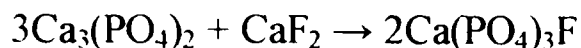


Prelucrarea azotatului de calciu se poate realiza prin:

- conversie gazoasă – utilizând amoniac și bioxid de carbon (deșeu);
- conversie lichidă – utilizând soluție de carbonat de amoniu.

Azotatul de calciu separat mai conține impurități sub formă de acid azotic, combinații ale fosforului, fluorului care se separă sub formă de compuși insolubili:





Condițiile optime ale procesului de prelucrare a azotatului de calciu trebuie să asigure transformarea totală a calciului în carbonat de calciu și obținerea unor cristale de carbonat de calciu ușor de separat prin filtrare.

Gradul de conversie al azotatului de calciu depinde de o serie de factori cum ar fi: temperatura, concentrația soluției de azotat de calciu, presiunea, timpul de reacție etc.

Temperatura optimă este cuprinsă între 50 – 70 °C. Practic se lucrează la cca. 60 °C.

Concentrația soluției de azotat de calciu influențează puțin gradul de conversie al azotatului de calciu, acesta fiind cuprins între 98,5 – 99,8 % pentru concentrații mai mici de 60 % și prezintă scădere doar la concentrații mari.

În cazul conversiei gazoase presiunea favorizează desfășurarea procesului și influențează gradul de conversie.

Soluția de azotat de amoniu trebuie să fie practic lipsită de Ca^{2+} , ceea ce înseamnă că concentrația ionilor de calciu să fie mai mică de 0,01 %. Pentru a realiza aceasta procesul de conversie trebuie să aibă loc în mediu slab alcalin ($\text{pH} < 8$).

La procesul de prelucrare cu amoniac și bioxid de carbon , pentru a realiza un grad de transformare ridicat (99,9 %) este necesar un timp de reacție de peste 80 minute și un consum de reactanți de peste 120 % față de necesarul stoichiometric.

Folosirea carbonatului de amoniu reduce timpul de reacție, dar determină o diluare a soluției de azotat de amoniu. Pentru a evita această situație soluția de carbonat de amoniu se obține prin absorbția bioxidului de carbon și a amoniacului în soluția de azotat de amoniu rezultată în proces.

Procesul se poate realiza în două faze :

- în prima fază cu amoniac și bioxid de carbon gazoși;
- în a doua fază cu soluție de carbonat de amoniu.

În aceste condiții timpul de reacție se reduce la 40 minute, consumul

de reactivi la amoniac este de 107 % iar la bioxid de carbon de 111% față de stochiometrie. Rezultă o soluție de 50 % de azotat de amoniu și un grad de conversie de peste 99,9 %.

Mentținerea condițiilor optime de reacție determină o transformare practic totală a azotatului de calciu în azotat de amoniu și obținerea unor cristale de carbonat de calciu ușor de filtrat.

Carbonatul de calciu se separă de soluția de azotat de amoniu prin filtrare. După spălare se trimite la haldă ca deșeu sau se supune uscării. Produsul uscat se poate folosi ca amendament sau la obținerea nitrocalcarului.

Soluția de azotat de amoniu:

- se prelucrează în produs finit;
- se recirculă pentru a asigura un raport N : P₂O₅ mai ridicat;
- se trimite la absorbția bioxidului de carbon și amoniacului pentru obținerea soluției de carbonat de amoniu.

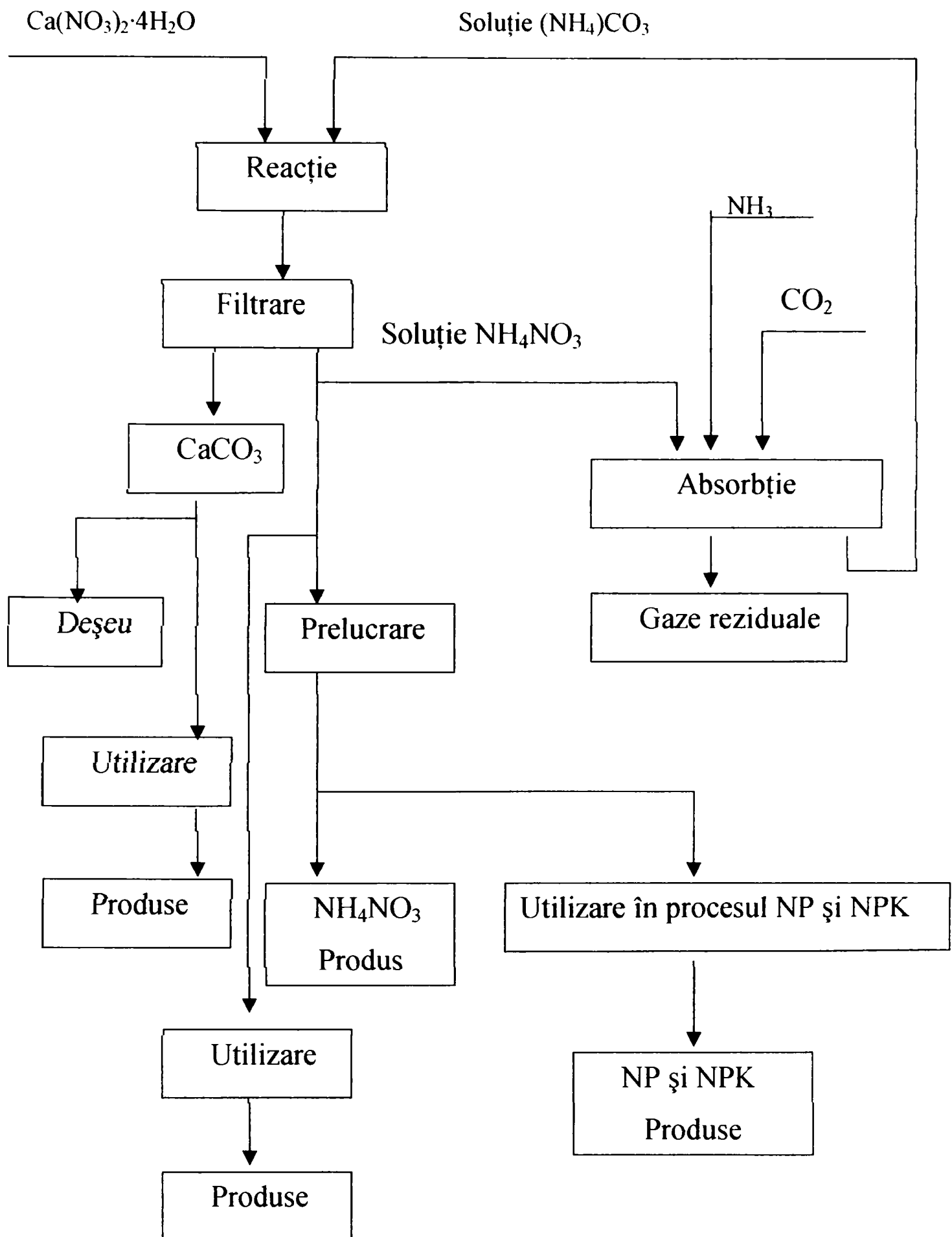


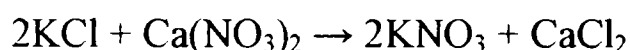
Figura 11. Schema procesului de prelucrare a azotatului de calciu în azotat de amoniu

5.2. Obținerea azotatului de potasiu

Azotatul de potasiu este produsul cu cea mai mare higroscopicitate dintre toți azotații folosiți ca îngrășăminte. Poate fi folosit direct ca îngrășământ, ca aditiv la stabilizarea azotatului de amoniu sau intră în componența îngrășămintelor mixte sau complexe.

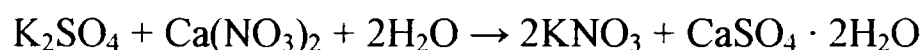
Se poate obține din azotat de calciu prin reacția acestuia cu clorura de potasiu, sulfatul de potasiu sau carbonatul de potasiu.

Obținerea azotatului de potasiu din azotat de calciu și clorură de potasiu are la bază reacția



Procesul se desfășoară în trei faze. Azotatul de calciu, clorura de potasiu, sarea dublă separată într-o fază ulterioară și apa se introduc în reactor. Se răcește masa de reacție la -10°C și -20°C , cristalizează azotatul de potasiu și se separă. Soluția rămasă este evaporată (la 45 – 60 %) și din ea, prin răcire la 20°C cristalizează sarea dublă $\text{KNO}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Aceasta după filtrare se recirculă, iar din soluția rămasă prin răcire se poate cristaliza $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Obținerea azotatului de potasiu din azotat de calciu și sulfat de potasiu are la bază reacția :

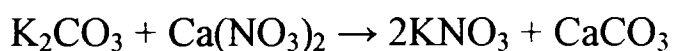


În proces se poate forma sarea dublă $\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ceea ce ar duce la pierderi mari de potasiu. Pentru a evita pierderile de potasiu este necesar să se lucreze cu un exces de azotat de calciu și la temperaturi mai mari.

Azotatul de potasiu obținut are o puritate de 99,9 % fără recristalizare.

Ca deșeu rezultă ghipsul, care poate fi prelucrat în sulfat de amoniu.

Obținerea azotatului de potasiu din azotat de calciu și carbonat de potasiu are la bază reacția:



Soluția de azotat de calciu se tratează cu carbonat de potasiu. Procesul are loc la temperatura de $65 - 80^{\circ}\text{C}$, timp de 60 minute. Precipitatul de carbonat de calciu se filtrează iar soluția de azotat de potasiu se prelucrează în produs finit.

Carbonatul de calciu, considerat deșeu în acest proces poate fi utilizat în alte procese tehnologice.

III. CONCLUZII

Din procesul tehnologic de obținere a îngrășămintelor complexe – nitrofosfați condus la parametrii optimi rezultă îngrășăminte complexe de calitate superioară, cu conținut ridicat de elemente nutritive și eficacitate agrochimică mare.

În funcție de condițiile procesului tehnologic se pot obține îngrășăminte în care raportul $N : P_2O_5 : K_2O$ este bine stabilit.

Din acest proces rezultă cantități însemnate de azotat de calciu care se separă prin răcirea masei de reacție, cristalizare și filtrare.

Acest produs se consideră un deșeu important în acest proces tehnologic. Este un produs foarte higroscopic, cu un conținut redus de azot. Din acest motiv folosirea lui ca îngrășământ este recomandată doar în cazul în care nu necesită transport și doar pentru soluri sărace în calciu.

Țehnologiile moderne permit prelucrarea acestui deșeu în produse utile cum ar fi azotatul de amoniu și azotatul de potasiu care se pot folosi ca atare sau intra în componența unor îngrășăminte complexe.

Prelucrarea ulterioară a acestui deșeu urmărește atât îmbunătățirea indicatorilor tehnico-economici precum și protecția mediului înconjurător.

STUDII ASUPRA STRATEGIEI DIDACTICE FOLOSITE PENTRU DOBÂNDIREA ABILITĂȚILOR ÎN CALCULUL CHIMIC

INTRODUCERE

În condițiile în care știința devine tot mai strâns legată de practică, învățământul nu poate să rămână la nivelul de acumulare a unor cunoștințe și reproducerea noțiunilor memorate. El trebuie să determine aplicarea cunoștințelor teoretice în activități practice. Metodele prin care se realizează acest transfer pot fi metode simple de exersare și aplicare a unor cunoștințe teoretice, metode care implică aplicarea algoritmilor de calcul, lucrări practice, elaborare de proiecte.

Calculul chimic este o metodă frecvent utilizată în predarea chimiei și a disciplinelor tehnice în scopul de a favoriza înțelegerea unor noțiuni și pentru a forma deprinderea elevilor de a raționa. Calculul chimic este parte integrantă a rezolvării exercițiilor și problemelor. Are ca scop formarea, consolidarea și dezvoltarea deprinderilor motorii și a celor intelectuale.

În învățământul tradițional principalul scop al exercițiilor și problemelor îl constituie consolidarea cunoștințelor, accentul căzând cu preponderență asupra exercițiilor și problemelor de calcul urmărind un rezultat cantitativ. În general se favoriza utilizarea preponderentă a formulelor de calcul.

În învățământul modern rezolvarea de probleme are rolul de formare intelectuală prin gradul mai complex de problematizare. Urmărește formarea capacității de a corela anumite noțiuni, de a formula ipoteze, de a stabili concluzii, dezvoltarea unui sistem de gândire chimică și înțelegerea relațiilor dintre noțiunile fizice, chimice și matematice.

Dobândirea abilităților în calculul chimic necesită folosirea mai multor metode de învățământ cum ar fi : explicația, conversația, problematizarea, metoda rezolvării exercițiilor și problemelor.

I.METODE PEDAGOGICE FOLOSITE ÎN STUDIUL EFECTUAT

1. Explicația

Explicația reprezintă dezvăluirea unor date noi, definiții, reguli, principii, urmate de analiza exemplilor și interpretările posibile. Reprezintă activitatea profesorului, prin care elevul este introdus în investigarea fenomenelor, le cunoaște și le explică.

2. Conversația

Are drept scop mobilizarea cunoștințelor elevilor și conducerea lor la noi descoperiri.

Întrebările formulate de profesor trebuie să fie clare, fără ambiguități și trebuie să se adreseze gândirii elevilor, nu memoriei lor.

3. Problematizarea

Este o metodă care constă în crearea unei stări conflictuale, unei contradicții între cunoștințele elevilor și cerințele unei probleme care li se propune pentru rezolvare. Crearea situațiilor problematice se poate realiza cu ajutorul întrebărilor probleme, exerciții probleme sau cu un material experimental.

4. Metoda rezolvării exercițiilor și problemelor

Această metodă constă în efectuarea repetată, sistematică a unor operații și activități fie pentru formarea și dezvoltarea unor priceperi și deprinderi, fie pentru consolidarea lor. Utilizând în modalități identice și în

moduri diferite operativitatea gândirii, provocând elevii la „exerciții” de gândire se poate ajunge la formarea unor priceperi și deprinderi intelectuale cum ar fi deprinderile de calcul, priceperi de a rezolva probleme.

Metoda exercițiului constă în repetarea conștientă a unei acțiuni. Elevul trebuie să încerce să facă, să refacă, să repete până când această acțiune devine o deprindere.

Această metodă se poate aplica foarte bine la calculele chimice simple (calculul concentrației soluțiilor) sau la alte calcule unde se aplică formule de calcul (calculul regimurilor de curgere).

Efectuarea unor exerciții simple contribuie la înțelegerea noțiunilor, regulilor, teoriilor învățate prin aplicarea lor la situații relativ noi.

Exercițiile trebuie să aibă o succesiune progresivă, respectând creșterea gradată a complexității și dificultății.

Este necesar să crească treptat gradul de independență al elevilor în rezolvarea exercițiilor. Pentru evitarea eșecului școlar se lucrează diferențiat în funcție de gradul de pregătire al elevilor.

Dobândirea abilităților în calculul chimic se poate realiza și prin rezolvări de probleme. Prin rezolvări de probleme elevii demonstrează că sunt capabili să utilizeze achizițiile proprii în situații noi. Gradul de dificultate al problemelor trebuie să concorde cu nivelul de cunoștințe al elevilor, cu nivelul dezvoltării intelectuale și cu experiența lor cognitivă. Va trebui să depășească posibilitățile de rezolvare din punct de vedere al complexității modului de rezolvare.

Pentru ca efortul intelectual depus de elevi să fie eficient trebuie să se utilizeze succesiuni de probleme cu grade de dificultate alternante.

Pentru a rezolva problema elevul trebuie să analizeze toate datele problemei, să-și actualizeze cunoștințele pentru conceperea unei scheme de rezolvare a problemei, să obțină prin calcul un rezultat final și să verifice rezultatul obținut.

Rezultatul se verifică din punct de vedere:

- a) chimic – rezultatul corespunde cunoștințelor științifice, legilor, principiilor chimiei;
- b) logic – rezultatul trebuie să fie plauzibil și argumentat logic;
- c) matematic – rezultatul trebuie să fie calculat corect;
- d) dimensional – trebuie să se respecte unitățile de măsură ale mărimilor chimice.

II. Prezentarea experimentului

Experimentul pentru studiul strategiei didactice folosite pentru dobândirea abilităților în calculul chimic s-a efectuat la clasa a XI-a, având specialitatea de protecția mediului, la Colegiul Agricol din Târgu Mureș în anul școlar 2004 – 2005.

La nivelul acestei clase se predau două discipline tehnice de specialitate „Tehnici de laborator” și „Procese și utilaje în industria chimică”.

Pe parcursul investigației s-a utilizat metoda observației directe. Pentru a colecta date corecte observația a fost orientată către următoarele obiective:

a) obiective referitoare la activitatea elevilor:

- stabilirea nivelului de pregătire al elevilor în efectuarea calculelor chimice;
- aprecierea interesului și motivației elevilor prin studierea comportamentului lor;
- identificarea elevilor cu abilități deosebite în calculul chimic.

b) obiective referitoare la activitatea profesorului:

- stabilirea stilului de activitate;
- stabilirea ritmicității intervenției profesorului în rezolvarea problemelor.

Evoluția elevilor s-a urmărit obiectiv prin probe de evaluare scrisă. Pentru fiecare item s-a stabilit punctajul în funcție de gradul de dificultate.

Testele de evaluare s-au aplicat sub formă de teste de evaluare inițială, curentă sau finală (la sfârșitul parcurgerii unității de învățare).

Luând în considerare că în teste s-a urmărit doar formarea abilităților de calcul chimic dintre itemii obiectivi cu alegere duală am folosit cu alegere multiplă și itemi subiectivi – rezolvare de probleme.

La disciplina „Tehnici de laborator” testarea s-a efectuat la unitatea de învățare: Concentrația soluțiilor.

Testul 1 – test de evaluare inițială – a avut ca temă : Calcule de concentrații procentuale, temă studiată de elevi în clasa a IX-a la chimie.

Testul 2 – test de evaluare curentă – a avut ca temă : Calcule de concentrații molare și normale – temă studiată și exersată la orele de specialitate în clasa a XI-a.

Testul 3 – test de evaluare finală – a avut ca scop verificarea cunoștințelor după parcurgerea capitolului : „Concentrația soluțiilor”.

A disciplina „Procese și utilaje”, programa școlară prevede aplicații de calcul chimic doar la capitolul „Operații hidrodinamice”.

Testul 4 – cuprinde un set de probleme referitoare la comportarea fluidelor, statica și dinamica fluidelor.

În vederea rezolvării testelor 1, 2, 3 elevii au fost pregătiți, rezolvând timp de 12 ore probleme de calculul concentrațiilor fie cu ajutorul formulelor, fie prin alte metode de calcul. Exerciții și probleme asemănătoare cu cele făcute în clasă au avut și ca temă de casă.

Testele au avut timpul alocat de 30 minute.

În vederea rezolvării fiecare elev a primit un exemplar din testul respectiv.

Testele sunt notate cu 90 de puncte și 10 puncte din oficiu.

Pentru testul 4 elevii s-au pregătit timp de 6 ore, având și teme de casă cu probleme asemănătoare.

Timpul alocat acestui test a fost de 50 minute, notarea făcându-se asemănător cu celelalte teste.

Numărul de elevi testați este 26.

Testul nr.1

Concentrația procentuală a soluțiilor

Timp acordat: 30 minute

1. Ce cantitate de apă și ce cantitate de NaOH sunt necesare pentru a prepara 200 g soluție 30 % ?

10 puncte

2. Calculați cantitatea de HCl 37 % ($d = 1,18 \text{ g/cm}^3$) necesară preparării a 150 g soluție de HCl 20 % ?

20 puncte

3. Concentrația procentuală a unei soluții rezultate prin amestecarea a 300 g soluție 40 % cu 500 g soluție 20 % și 200 g H_2O este :

a) 30 %

b) 22 %

c) 60 %.

30 puncte

4. Calculați cantitățile de soluții de HNO_3 30 % și HNO_3 65 % necesare preparării a 500 g soluții HNO_3 60 %.

30 puncte

Se acordă 10 puncte din oficiu.

Testul nr. 2

Concentrația molară și normală

Timp acordat: 30 minute

1. Concentrația molară a unei soluții care conține 4,9 g H_2SO_4 în 200 ml soluție este:

- a) 0,25 M
- b) 24,5 M
- c) 0,5 M

10 puncte

2. Calculați cantitatea de H_2SO_4 necesară preparării a 125 cm^3 soluție 0,3 n.

20 puncte

3. Concentrația molară a unei soluții H_2SO_4 98 % și $d = 1,84 \text{ kg/l}$ este:

- a) 1 M
- b) 1,84 M
- c) 18,4 M

30 puncte

4. 250 cm^3 soluție NaOH 2n se diluează cu apă până ce se obține un volum de 2 l. Calculați concentrația normală a soluției obținute.

30 puncte

Se acordă 10 puncte din oficiu.

Se dau următoarele mase atomice:

$M_{\text{H}} = 1$; $M_{\text{O}} = 16$, $M_{\text{S}} = 32$, $M_{\text{Na}} = 23$.

Testul nr. 3

Concentrația soluțiilor

Timp acordat: 50 minute

1. La următoarele afirmații răspundeți cu „A” dacă afirmația considerați corectă sau cu „F” dacă o considerați incorectă :

a) Concentrația normală reprezintă numărul de echivalenți – gram dizolvați în 100 g apă

b) Concentrația procentuală se poate calcula cu formula:

$$C = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100$$

c) 0,1 l soluție HCl de concentrație 0,1 molar conține 3,65 g HCl

15 puncte

2. Ce concentrație de substanță este necesară pentru obținerea a 200 g soluție NaOH 15 %

15 puncte

3. Se amestecă 300 g soluție HCl 15% cu o soluție HCl 30 %. Să se determine cantitatea de soluție de HCl 30 % necesară obținerii unei soluții de 25%.

20 puncte

4. Se amestecă 200 ml soluție H₂SO₄ 10 % (d = 1,12 g/cm³) cu 300 ml soluție 0,2 n (d = 1,20 g/cm³). Să se determine:

a) concentrația procentuală

b) concentrația molară

c) concentrația normală

a soluției obținute.

40 puncte

Se acordă 10 puncte din oficiu.

Se dau următoarele mase atomice:

M_H = 1; M_O = 16, M_S = 32, M_{Cl} = 35,5.

Testul nr. 4
Operații hidrodinamice

Timp acordat: 50 minute

1. Un gaz are masa moleculară 44. Să se afle densitatea gazului în condiții normale. Ce densitate va avea gazul la temperatura de 77°C și presiunea de $20 \cdot 10^5 \text{ Pa}$?

20 puncte

2. Într-un vas se află un lichid cu densitatea de 1100 kg/m^3 . Care este înălțimea lichidului în vas știind că presiunea exercitată la suprafața lichidului este de $25 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ și presiunea la fundul vasului este de $25,8 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

20 puncte

3. Printr-o conductă cu diametrul $d = 0,3 \text{ m}$ curge un fluid cu densitatea $S = 1200 \text{ kg/m}^3$ și vâscozitatea dinamică $\eta = 0,032 \text{ Pa} \cdot \text{s}$. În 20 s prin conductă curg 1800 dm^3 . Să se calculeze :

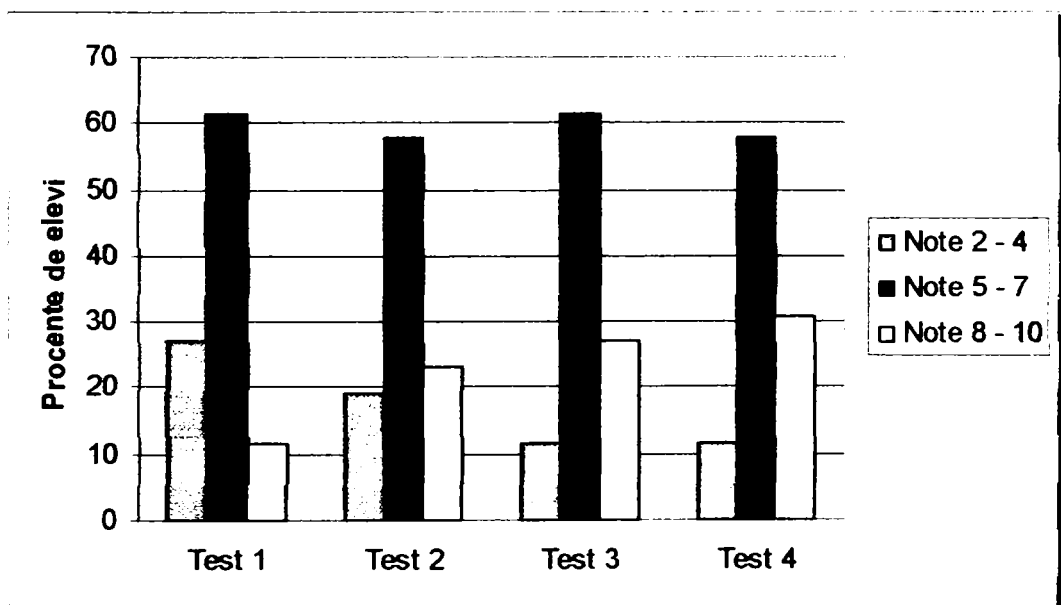
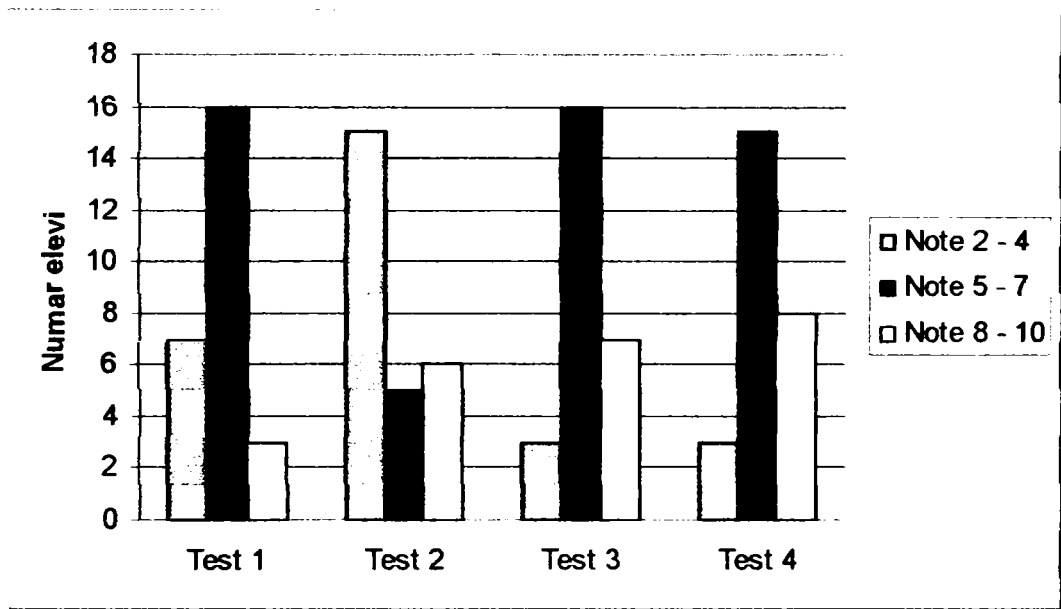
- a) debitul volumetric
- b) viteza medie de curgere
- c) debitul masic
- d) să se stabilească natura regimului de curgere
- e) să se calculeze căderea de presiune pe o porțiune de conductă de 200 m, știind că coeficientul de frecare $\lambda = 0,0217$.

50 puncte

Se acordă 10 puncte din oficiu.

III. Rezultatele testelor

Nr. Test	Nr. Elevi	Note : 2 - 4		Note : 5 - 7		Note : 8 - 10	
		Nr.elevi	%	Nr.elevi	%	Nr.elevi	%
1	26	7	26,92	16	61,54	3	11,54
2	26	5	19,23	15	57,69	6	23,08
3	26	3	11,54	16	61,54	7	26,92
4	26	3	11,54	15	57,69	8	30,77



IV. INTERPRETAREA REZULTATELOR

Rezultatele testelor 1, 2, 3 la capitolul concentrația soluțiilor arată următoarele:

- Ponderea notelor de 2, 3, 4 prezintă o scădere semnificativă, de la 26,92 % până la 11,54 % de la testul inițial la testul final, ceea ce înseamnă că în perioada celor 12 ore de rezolvări de probleme o parte din elevi au reușit să-și dobândească abilități de calcul.
- Numărul notelor de 5, 6, 7 rămâne aproximativ constant, ceea ce arată că o mare parte a elevilor (57,69 % - 61,54 %) reușesc să rezolve doar exercițiile simple, care în marea lor majoritate se bazează pe aplicarea formulelor de calcul.
- Numărul notelor de 8, 9, 10 prezintă o creștere semnificativă de la 11,54 % la 26,92 %), ceea ce înseamnă că un număr de 3 – 7 elevi din clasă stăpânesc bine calculul chimic și reușesc să rezolve chiar și probleme mai complexe, care depășesc nivelul aplicării formulelor de calcul.

Rezultatul testul 4 capitolul „Operații hidrodinamice” arată că elevii s-au familiarizat destul de ușor cu noțiunile noi, și-au dobândit relativ ușor abilitățile de calcul (8 elevi au note de 8, 9, 10).

V. CONCLUZII

În urma experimentului făcut, a activității mele didactice de 11 ani și a colaborării cu colegii care predau chimie rezultă următoarele concluzii:

- După cum rezultă din testul inițial elevii întâmpină greutăți în calculele chimice. Acest fapt se datorează numărului redus de ore de chimie (1 oră/săptămână în clasa a IX-a). Datorită faptului că materia prevăzută este foarte încărcată, pentru inițierea elevilor în calculele chimice rămân practic două – trei ore la dispoziție, ceea ce este insuficient.
- Formarea abilităților în calculul chimic este sarcina profesorului de specialitate. Elevii fiind obișnuiți din clasele anterioare cu aplicarea formulelor de calcul, este destul de dificil să-i obișnuim să facă deducții logice, să rezolve probleme mai complexe, care nu se încadrează în tiparele obișnuite.
- Munca perseverentă la clasă în cadrul orelor de curs, precum și temele date îi învață pe elevi să-și formeze o gândire logică, să nu se bazeze doar pe formule memorate.
- Analizând rezultatele testelor pot trage concluzia că strategia didactică folosită pentru dobândirea abilităților în calculul chimic este eficientă, deoarece am reușit să formez un „nucleu” de 7 – 8 elevi care stăpânesc bine calculul chimic și 2 – 3 sunt chiar pasionați de rezolvări de probleme solicitând chiar teme suplimentare.

În același timp a scăzut și numărul elevilor care au avut rezultate foarte slabe.

Rezultatele obținute pot fi îmbunătățite în următorii ani, diversificând metodele folosite pentru formarea abilităților în calculul chimic. Pentru a realiza o îmbunătățire îmi propun să lucrez în continuare bazându-mă mai mult pe

metoda problematizării care duce la dezvoltarea spiritului de inițiativă, a capacității de analiză și antrenează în mai mare măsură participarea elevilor la ore.

BIBLIOGRAFIE

1. Iovi A., Iovi C., Negrea P. – Chimia și tehnologia îngrășămintelor complexe, Editura Politehnică, Timișoara, 1999
2. Pode R., Iovi A. – Tehnologii ecologice – tehnologii de valorificare a deșeurilor anorganice, *Ed. Politehnică, Timișoara, 2002*
3. Iovi A. – Tehnologia îngrășămintelor minerale, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1977
4. Gropsian Z., Kohn D., Medeleanu M. – Fenomene de transfer și utilaje în industria chimică, 1979
5. Crăciun I., Hascsi Z., Stan C. – Operații și utilaje în industria chimică, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1982
6. Pastor C.F. – Procese și aparate în ingineria chimică, Editura Tehnică, București, 1981
7. Croitoru V., Cismaș R. – Chimie analitică, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1983
8. Radu J.T. – Teorie și practică în evaluarea eficienței învățământului, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1981
9. Cerghit I., Neacșu I. – Prelegeri pedagogice, Editura Polirom, 2001
10. Bocoș M. – Metode euristice în studiul chimiei, Editura Presa Universitară Clujeană, 1997
11. Fătu Sanda – Didactica chimiei, Editura Corint, București, 2002
12. Ghid metodologic – aria curriculară- științe ale naturii