

615.658
111 5

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

ing. NEGREA PETRU

**CONTRIBUȚII LA STUDIUL PROCESELOR
DE OBTINERE A ÎNGRĂȘĂMINTELOR
PRIMARE CU MICROELEMENTE**

TEZĂ DE DOCTORAT

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

Conducător științific,
Prof. dr. ing. AUREL IOVI

TIMIȘOARA

1995

INTRODUCERE

Protecția mediului înconjurător constituie o problemă de interes major, în scopul păstrării echilibrului ecologic, menținerii și îmbunătățirii calității factorilor naturali și asigurării unor condiții de viață și de muncă, corespunzătoare pentru generațiile actuale și viitoare.

Dezvoltarea diferitelor ramuri industriale (industria chimică, metalurgică, minieră etc.) determină adesea impurificarea mediului înconjurător cu deșeuri de fabricație.

În prezent perfecționarea tehnologiilor urmărește, nu numai indicii tehnico-economici, ci și încadrarea în sistemul ecologic al zonei geografice respective. Se acordă o deosebită atenție re tehnologizării proceselor în scopul folosirii totale și complexe a materiilor prime și a deșeurilor industriale. Se implementează procese tehnologice cu ciclul închis, care exclud sau reduc la minimum deșeurile. Se dezvoltă tehnologii nepoluante și se folosesc o multitudine de metode de protecție a mediului înconjurător.

Stadiul actual de dezvoltare a agriculturii impune o atenție deosebită folosirii îngrășămintelor cu microelemente pentru obținerea unor producții agricole superioare cantitativ și calitativ, respectiv asigurarea necesarului de hrană pentru întreaga populație a globului.

Deșeurile industriale (solide, soluții, ape reziduale etc.) cu conținut de ioni metalici pot fi valorificate într-o gamă diversificată de produse, respectiv pot constitui surse de microelemente pentru industria îngrășămintelor. Recuperarea și valorificarea acestor deșeuri au efecte benefice, atât economice, cât și de protecția mediului înconjurător.

Având în vedere aceste aspecte cercetările efectuate au urmărit obținerea îngrășămintelor primare cu microelemente de tipul clorurilor de zinc-amoniac, fosfaților de zinc și carbonaților de zinc, folosind ca sursă de microelemente soluțiile reziduale de clorură de zinc, provenite din industria metalurgică și de la valorificarea deșeurilor de zinc.

PARTEA I

ÎNGRĂȘĂMINTE CU MICROELEMENTE

CAPITOLUL I

GENERALITĂȚI

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

Ultimele 14 elemente minerale nutritive se împart în:

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

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

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

1. Clasificarea îngrășămintelor cu microelemente [1]

Îngrășămintele cu microelemente se pot clasifica după mai multe criterii:

a. după starea de agregare

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

b. după modul de obținere și utilizare

-îngrășăminte primare cu microelemente;

-îngrășăminte de bază cu microelemente

(microelementele sunt încorporate în îngrășămintele de bază).

c. după numărul microelementelor conținute

-îngrășăminte cu un singur microelement;

-îngrășăminte cu mai multe microelemente sau polimicroelemente.

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

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

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

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

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

a. Borul [1,5]

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

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

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

b. Zincul [1,5,6]

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

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

c. Manganul [1,5,7]

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

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

d. Fierul [1,5,6]

Plantele asimilează fierul sub formă de Fe^{2+} . El este un activator al unor enzime ca: aldolaza, arginaza, dipeptidaza. Are rol în formarea precursorilor clorofilei: catalaza, citocromul a, b, c, ferodoxina, peroxidaza, succinic-dehidrogenaza. Are rol în metabolismul acizilor nucleici, în respirație, în procesele de oxido-reducere, în fixarea simbiotică a azotului molecular.

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

e. Cuprul [1,5,6]

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

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

f. Molibdenul [1,5,6]

Plantele asimilează molibdenul sub formă de MoO_4^{2-} . Este component al unor enzime ca: aldehydoxidaza, xantinoxidaza, nitrogenaza, nitratreductaza. Intensifică activitatea enzimelor din grupa dehidrogenazei. Joacă un rol important în fixarea azotului molecular de către plantele leguminoase.

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

g. Cobaltul [1,4]

Plantele asimilează cobaltul sub formă de Co^{2+} . El activează unele enzime ca: enolaza și ribonucleaza. Mărește intensitatea fotosintezei și conținutul în amidon. Este un component al vitaminei B₁₂.

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

CAPITOLUL II

ÎNGRĂȘĂMINTE PRIMARE CU MICROELEMENTE

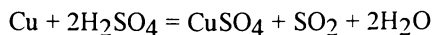
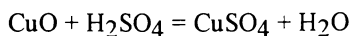
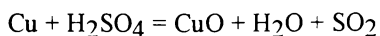
1. Sulfăți

a. Sulfatul de cupru [8]

Sulfatul de cupru se prezintă în formă anhidră sau de cristalohidrați $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1,3,5,6,7$) [9].

- Obținerea sulfatului de cupru din cupru metalic

În absența oxidanților cuprul nu se dizolvă în acid sulfuric diluat. El se dizolvă în acid sulfuric concentrat la cald, conform reacțiilor:



când o parte din acidul sulfuric este redus la SO_2 . Pentru a economisi acid sulfuric, procesul de dizolvare a cuprului în acid sulfuric are loc în prezența oxigenului [10].

Temperatura optimă a procesului este $80-85^\circ\text{C}$, când reacționează doar 25% din oxigenul introdus în proces.

- Obținerea sulfatului de cupru din oxid de cupru

Prin prăjirea masei albe ($\text{Cu}_2\text{S} + 10\%\text{Cu} + 0,5-3\%\text{Fe}$) se obține oxidul de cupru

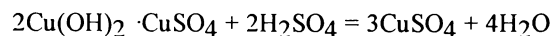
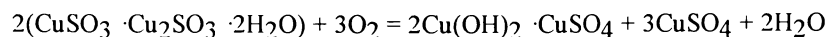
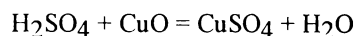
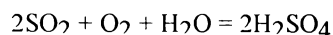
(87-90%CuO și 8- 10%Cu₂S). Acesta se prelucrează în sulfat de cupru prin tratare cu acid sulfuric sau bioxid de sulf.

-Tratarea oxidului de cupru cu acid sulfuric

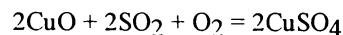
Intr-o soluție mătă cu 28% sulfat de cupru se introduce acidul sulfuric, necesar obținerii unei soluții de 15-20% H₂SO₄. Masa de reacție se aduce la fierbere cu abur direct și apoi se introduce treptat oxidul cupros timp de 30-40 minute.

-Tratarea oxidului de cupru cu bioxid de sulf

Procesul de obținere a sulfatului de cupru din oxid de cupru și bioxid de sulf se bazează pe interacțiunea la 85-95°C a suspensiei de oxid de cupru în soluție apoasă de sulfat cu gaze ce conțin SO₂ și oxigen:



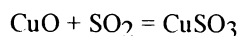
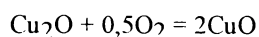
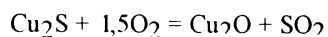
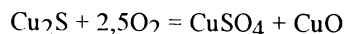
Prin urmare procesul global poate fi exprimat prin reacția:

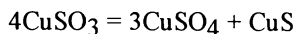


La temperatura de 95°C și raport O₂:SO₂ > 4 în gaze, se atinge un grad de utilizare a cuprului de 99%, după un timp de reacție 1,5 ore.

- Obținerea sulfatului de cupru prin prăjirea sulfatizantă a mătăi albe

Procesul de formare a sulfatului de cupru prin prăjirea sulfatizantă a mătăi albe constă din mai multe reacții:



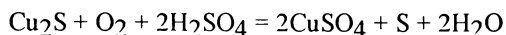
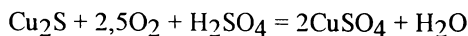
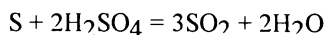
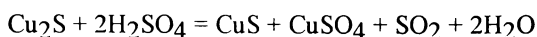


Gradul maxim de transformare a sulfului în sulfat se realizează la 500-550° și este cu atât mai ridicat cu cât adausul de CuO este mai mare.

Procesul de sulfatare mult mai intens decurge în strat fluidizat. Pentru obținerea sulfatului de cupru se pot folosi gazele reziduale cu conținut de SO₂ din metalurgia cuprului [11, 12].

- Obținerea sulfatului de cupru prin sulfatarea mamei albe cu acid sulfuric.

Sulfatarea Cu₂S cu acid sulfuric până la 300°C decurge conform reacțiilor:



Condițiile optime ale procesului sunt: presiunea oxigenului aproximativ 5 ata, concentrația acidului sulfuric 0,01 mol/l, temperatura 140°C.

- Obținerea sulfatului de cupru din malahit [13]

Prin prelucrarea în mediu apos a malahitului cu bioxid de sulf și oxigen se obține sulfatul de cupru.

- Obținerea sulfatului de cupru din minereuri de cupru oxidice

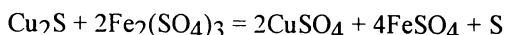
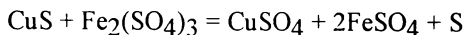
Oxidul de cupru conținut în unele minereuri se dizolvă ușor în acid sulfuric diluat. Minereul se tratează cu acid sulfuric de 10- 15%, preîncălzit la 50-80°C.

Raportul S:L= 1:3. Solubilizarea are loc la 60-70°C timp de 30-40 minute sub agitare.

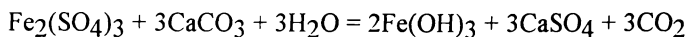
- Obținerea sulfatului de cupru din cenușă de pirită

Cuprul în cenușa de pirită se găsește în diferite forme: CuSO₄, CuSO₃, Cu₂O, CuO, Cu₂S, CuS, CuFeS₂, ceea ce îngreunează extragerea lui totală.

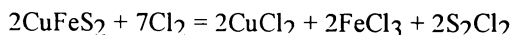
Sulfatul și sulfitul se dizolvă ușor în apă, iar oxidul în acid sulfuric diluat. Sulfurile nu reacționează cu apă sau acidul sulfuric, ele pot trece în soluție însă prin tratare cu sulfat feric:



Din soluția obținută, fierul se elimină prin oxidarea Fe^{2+} la Fe^{3+} cu oxigenul din aer sau piroluzită și adaus de piatră de var:



Calcopirita poate fi transformată în combinații solubile prin clorurare:



- Obținerea sulfatului de cupru din soluțiile reziduale de la rafinarea cuprului

Soluțiile de la rafinarea cuprului conțin 30-45 g Cu în formă de sulfat și cca. 200g/l acid sulfuric liber. Aceste soluții se trec peste diferite materiale ce conțin cupru la 70-80°C, în prezența aerului.

Soluția se răcește, din ea separându-se sulfatul de cupru. Din soluția rămasă se separă sulfatul de nichel.

- Obținerea sulfatului de cupru din soluțiile de decapare

Procesul de obținere a sulfatului de cupru din soluțiile de decapare constă din [14]:

- oxidarea Cu^+ până la Cu^{2+} cu o soluție de apă oxigenată;
- precipitarea oxizilor de cupru cu ajutorul soluției de hidroxizi ai metalelor alcaline;
- filtrarea oxizilor;
- interacțiunea oxizilor cu acid sulfuric în vederea obținerii sulfatului de cupru.

Se folosesc acid sulfuric concentrat, soluție 3% H_2O_2 și soluție 5% NaOH.

Din soluția obținută prin cristalizare se separă sulfatul de cupru.

- Praful de cenușă de proveniență metalurgică este prelucrat cu acid sulfuric 7-15% în scopul recuperării cuprului sub formă de sulfat [15].

-Ioni de Cu^{2+} , Ni^{2+} și Co^{2+} se pot extrage din soluțiile diluate de sulfat (cca. 2g/l) cu ajutorul acidului dialchilfenilfosforic [16].

b. Sulfatul de cobalt [1]

Sulfatul de cobalt se prezintă în formă anhidră sau de cristalohidrați $\text{CoSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1,2,4,5,6,7$) [17].

Heptahidratul se obține prin cristalizare la temperaturi mai mici de $40,7^\circ\text{C}$ din soluțiile rezultate prin dizolvarea oxidului sau a carbonatului de cobalt și acid sulfuric diluat.

La temperaturi de $40-50^\circ\text{C}$ din soluțiile apoase cristalizează sulfatul de cobalt hexahidrat.

În prezența acidului sulfuric din soluții cristalizează cristalohidrații inferiori.

La fierberea sulfatului de cobalt cu acid sulfuric concentrat se formează sulfatul anhidru în formă de praf roșu [18]. Prin deshidratarea heptahidratului până la 270°C în atmosferă de azot, timp de 4 ore, se obține sulfatul anhidru.

Monohidratul se obține prin deshidratarea heptahidratului la 71°C .

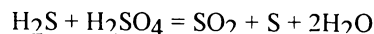
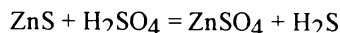
Sulfatul de cobalt se poate obține prin dizolvarea cobaltului metalic în acid sulfuric până la $\text{pH}=0,5-1,5$. Acidul sulfuric în exces se separă din soluție cu schimbători de ioni. Rezultă o soluție de sulfat de cobalt [19].

c. Sulfatul de zinc [1]

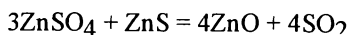
Sulfatul de zinc se prezintă în formă de cristalohidrați $\text{ZnSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1,6,7$) [9].

- Obținerea sulfatului de zinc din sulfură de zinc [8]

Sulfura de zinc reacționează cu acidul sulfuric:

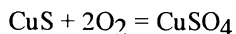
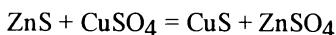


La $160-200^\circ\text{C}$ gradul de transformare în sulfat este de 97%. La temperaturi mai mari acesta se micșorează datorită volatilizării H_2SO_4 , iar la temperaturi peste 600°C , datorită reacției:



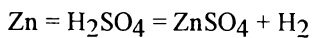
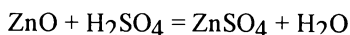
Concentratul de sulfură de zinc (0,05 mm) se introduce în acid sulfuric în atmosferă de hidrogen sulfurat, la presiunea atmosferică sau sub presiune. Masa de reacție se filtrează, iar soluția se transformă în sulfat de zinc produs finit [20].

Suspensia apoasă de sulfură de zinc se poate transforma într-o soluție de sulfat de zinc prin oxidare cu oxigen la 10 ata și 200°C în autoclavă în prezența sulfatului de cupru:

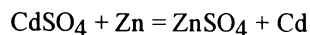
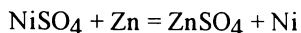
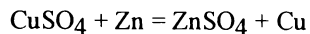


- Obținerea sulfatului de zinc din materiale ce conțin zinc și oxid de zinc [8]

Materialele ce conțin zinc și oxid de zinc se tratează cu o soluție de 18-25% H_2SO_4 :



Soluția separată conține 400-420 g/l sulfat de zinc și impurități: sulfat de fier, sulfat de cupru, sulfat de cadmiu, sulfat de nichel. Soluția se tratează cu praf de zinc când se separă impuritățile:



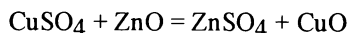
Soluția se prelucrează apoi în produs finit.

Prelucrarea prafului de zinc de la obținerea metalelor neferoase (67-70%Zn, 1-6%Sn, 7-10%Pb și 0,6%Cu) cu acid sulfuric, la 90°C și barbotare de aer permite obținerea $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ produs finit.

- Obținerea sulfatului de zinc din oxid de zinc cu conținut de oxizi de cupru [8]

Obținerea sulfatului de zinc se realizează prin tratarea cu acid sulfuric a reziduiilor, ce conțin oxid de zinc și oxizi de cupru (35-45% ZnO, până la 10% $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CuO}$ și până la

20% SiO₂). Oxidul de zinc trece în soluție, iar oxidul de cupru rămâne în fază solidă, ca rezultat al reacției finale;



-Sulfatul de ZnSO₄ ·H₂O se poate obține prin metoda hidrometalurgică din praful separat din cuptoarele de topire a zincului prelucrat cu acid sulfuric [21].

-Zgura cu conținut de zinc se tratează cu acid sulfuric la 50-90°C, iar din soluție se obține sulfatul de zinc [22].

-Soluțiile reziduale cu conținut de zinc din industria galvanică se prelucrează cu aer și amoniac. Precipitatele formate se separă, iar din soluție se obține sulfatul de zinc [23].

-Sulfatul de zinc pur (ZnSO₄ ·H₂O) se poate obține din apele reziduale ce conțin ZnCl₂ rezultate în procesul de clorometalizare a copolimerului granulat stiren-divinilbenzen. Compușii volatili din apele grele sunt distilați la 90-100°C, iar rezidul este tratat cu NaOH la pH=4-5 și cu Na₂CO₃ până la pH=9. Se formează un precipitat de carbonat bazic de zinc care este separat, spălat și dizolvat în H₂SO₄ 60-70%. După filtrare, are loc concentrarea soluției rezultate, cu cristalizarea ZnSO₄ ·H₂O care poate fi utilizat ca îngrășământ primar cu conținut de zinc [24].

- Din soluțiile amoniacale reziduale zincul se extrage folosind ca agenți de extracție alisalicilaldoxime sau acetofenoxime. Se recomandă să se utilizeze 5-dodecilsalicilaldoximă, 5-nonilsalicilaldoximă, 5-nonil-2-hidroxiacetofenoximă și 5-dodenil-2-hidroxiacetofenoximă. Ca solvenți se pot utiliza compuși alifatici sau aromatici cu temperatura de autoaprindere mai mare de 66°C (petrolul). Reextracția zincului se face cu H₂SO₄ la pH=1,5-3,5. Metoda este potrivită și pentru separarea zincului de cupru. În faza de reextracție când pH<1,5, are loc îndepărtarea selectivă a cuprului din solvent [25].

-Sulfați bazici de zinc (ZnSO₄ ·3Zn(OH)₂ ·4H₂O), se obțin prin tratarea unei suspensii de ZnO cu o cantitate determinată de H₂SO₄ sau cu o soluție de ZnSO₄ [26].

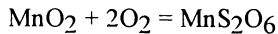
d. Sulfatul de mangan [1]

Sulfatul de mangan se prezintă în formă anhidră sau de cristalohidrați $\text{MnSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1,2,4,5,7$) [17].

- Obținerea sulfatului de mangan prin sulfatizarea minereurilor sărace [8]

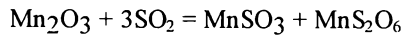
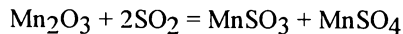
Sulfatizarea minereurilor sărace se poate realiza cu ajutorul bioxidului de sulf, a acidului sulfuric sau a sulfaților.

Prin sulfatizarea cu bioxid de sulf a unei suspensii de minereu piroluzitic [27] au loc reacțiile:



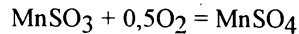
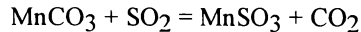
La temperatura de 80°C, în decurs de 90 minute se atinge un grad de extragere a manganului de 94-95%.

-Prelucrarea minereurilor de mangan cu conținut de oxid de mangan se poate face prin metoda combinată:



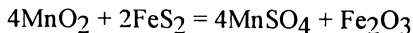
Sulfitul se oxidează cu oxigenul din gaze, rezultând o soluție de sulfat de mangan.

-La prelucrarea cu bioxid de sulf a minereurilor ce conțin carbonat de mangan se formează sulfit care cu oxigenul din gaze se oxidează în sulfat:



-Prin prelucrarea termică a suspensiei de bioxid de mangan, sulfat de amoniu și acid sulfuric într-un cuptor tubular la 400-700°C se poate obține sulfat de mangan de puritate înaltă [28].

Sulfatizarea bioxidului de mangan se poate realiza cu ajutorul sulfatului feros sau al piritei:



fără utilizarea acidului sulfuric sau a bioxidului de sulf, când rezultă sulfat de mangan.

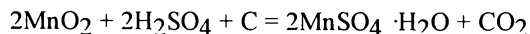
Reducerea pe cale umedă a bioxidului de mangan în mediu de acid sulfuric duce la obținerea sulfatului de mangan [29]:



Hidroxidul feric se precipită din soluție prin adăugare de carbonat de mangan și amoniac până la pH=4,5, apoi se încălzește la 180-200°C sub presiune de 3-5 ata în autoclavă, timp de câteva ore. Precipitatul $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ este filtrat, iar soluția de sulfat de mangan se transformă în produs finit.

- Obținerea sulfatului de mangan prin prelucrarea minereurilor cu conținut de bioxid de mangan

Prin tratarea cu acid sulfuric concentrat, la cald, a bioxidului de mangan, în prezența carbonului, se obține sulfatul de mangan [18]:



Prin tratarea minereului calcinat cu acid sulfuric (17-18%) la 80°C se obține bioxid de mangan și sulfat de mangan:



Ca produs secundar se formează sulfatul de mangan.

Prin reacția trioxidului de mangan cu acidul sulfuric se obține o modificare activă a bioxidului de mangan folosit ca depolarizant și sulfat de mangan produs secundar [30].

Sulfatul de mangan se poate obține din acid sulfuric și bioxid de mangan la 60-110°C, introducând în soluții mume substanțe organice ce conțin oxigen (alcooli, aldehide, zaharuri), realizându-se un randament de 80-100% față de MnO_2 [31].

- Obținerea sulfatului de mangan prin prelucrarea cu acid sulfuric a minereurilor de carbonat de mangan

Prelucrarea minereurilor de carbonat de mangan se face cu acid sulfuric diluat

(L:S = 3, Mn:H₂SO₄=1:2, 1) în prezența iodurii de potasiu drept catalizator. Procesul are loc la pH=2-3, temperatura 80-90°C și barbotare de aer.

-Zgura de la fabricarea feromanganului se dizolvă în acid sulfuric. Soluția se purifică, se concentrează și din ea cristalizează sulfatul de mangan [32,33].

e. Sulfatul feros [8]

Sulfatul feros se prezintă în formă de cristalohidrați FeSO₄ · nH₂O (n= 1,4,7).

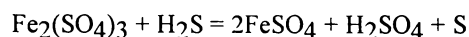
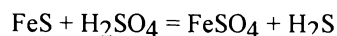
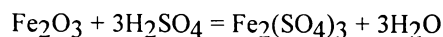
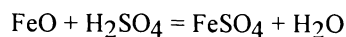
- Obținerea sulfatului feros din soluții de decapare

Soluțiile de decapare conțin 10-20% FeSO₄ și 2- 10% acid sulfuric liber. Din aceste soluții se separă prin cristalizare sulfatul feros, iar soluția mamă, după adausul de acid sulfuric se reintroduce în proces.

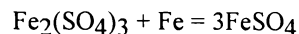
Cristalizarea se poate produce și prin adaus la soluție de acetonă sau butanol.

- Obținerea sulfatului feros din cenușa de pirită

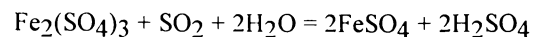
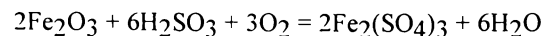
La prelucrarea cu acid sulfuric a cenușei de pirită (45% Fe₂O₃, 25% FeO și 10- 15% FeS) se obține sulfatul feros și feric:



În cazul insuficiențelor sulfuri pentru reducerea sulfatului feric se folosește fier metalic:

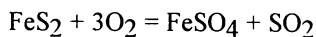


Sulfatul feros se poate obține din cenușa de pirită prin sulfatare cu gaze de SO₂ în prezența apei:

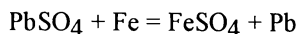


Sulfatul feros se poate obține de asemenea prin:

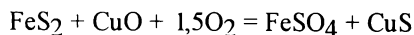
-prăjirea piritei la 250-290°:



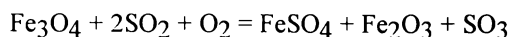
-încălzirea PbSO_4 cu fier metalic la 540° :



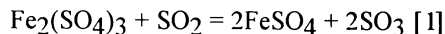
-încălzirea piritei sau calcopiritei cu CuO la temperaturi peste 300° în aer:



-încălzirea Fe_3O_4 cu bioxid de sulf în aer:



-reducerea sulfatului feric cu bioxid de sulf la cald:



-Sulfatul dublu de fier și amoniu, $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (sare Mohr) se obține prin cristalizarea din soluții de sulfat de fier (II), prin adăugare de sulfat de amoniu [26].

Din apele reziduale se poate separa $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ prin introducerea acetonei în soluție [34].

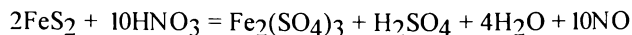
f. Sulfatul feric [8]

Sulfatul feric se prezintă în formă anhidră sau de cristalohidrați $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=3,6,7,9,10,12$).

- Sulfatul feric se obține prin dizolvarea oxidului feric în acid sulfuric de 75-80%.

Prin prelucrearea oxidului feric la $105-139^\circ\text{C}$ cu soluție de 50-60% H_2SO_4 la raport molar $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3-6:1$, timp de 1-3 ore rezultă o masă de reacție, care se dizolvă cu apă la $20-60^\circ\text{C}$, când sulfatul obținut trece total în soluție. Se adaugă coagulant pentru a separa total Fe_2O_3 . Soluția se filtrează, o parte se recirculă în proces, iar cealaltă parte se prelucrează în produs finit [35].

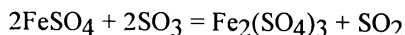
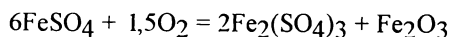
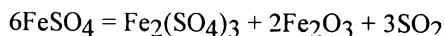
- Soluțiile de sulfat feric se pot obține din dizolvarea piritei cu acid azotic:



Sulfatul feric se poate obține prin oxidarea sulfatului feros cu aer în mediu de acid sulfuric ce conține și acid azotic (1%) [36].

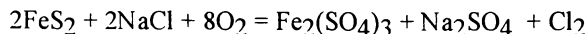
-Soluția de sulfat feros se oxidează cu un amestec de acid azotic și sulfuric [37].

-Sulfatul feric se poate obține prin calcinarea, oxidarea sau sulfonarea sulfatului feros [17]:



sau prin oxidarea cu acid azotic la 120-150°C.

-Prin calcinarea piritei cu NaCl în aer se obține sulfat feric:



- Din soluții apoase echimoleculare de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ și M_2^ISO_4

($\text{M}^I = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$) cristalizează alauni [26].

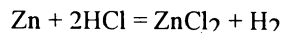
2. Cloruri

a. Cloruri de zinc

- Clorura de zinc

Clorura de zinc se prezintă în formă anhidră și de cristalohidrați $\text{ZnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1; 1,5; 2,5; 3; 4$) [8].

Clorura de zinc se obține din resturi de zinc și acid clorhidric tehnic 27-28% :



Rezultă soluții de clorură de zinc de 45% ZnCl_2 .

Pentru obținerea clorurii de zinc solide, soluțiile se concentrează la 220-250 °C.

Clorura de zinc se poate obține prin încălzirea granulelor de zinc metalic la 420°C în curent de clor, prin acțiunea clorului gazos asupra oxidului sau sulfurii de zinc încălzit la 700°C sau prin încălzirea cristalohidraților la 600-610°C în curent de acid clorhidric [17].

Pentru purificarea clorurii de zinc se sublimează la 600-700°C în curent de clor.

Pentru obținerea soluțiilor de clorură de zinc fără fier și aluminiu, soluția inițială cu $\text{pH}=1,5-3$ se încălzește la $150-260^\circ\text{C}$, sub presiune (96-48 ata), timp de 0, 1-3 ore [38].

Bucăți de zinc de până la 8 mm se dizolvă în acid clorhidric tehnic până la $\text{pH}=1,3-2$, iar soluția obținută se prelucrează cu permanganat de potasiu și combinații ale zincului [39].

Clorura de zinc se poate obține prin prelucrarea deșeurilor de zinc {60-80% Zn, 5-6% (Cu+Fe+Sn)} cu acid clorhidric (20-30%), la $\text{pH}=3,4$. Se obține o soluție de 50% ZnCl_2 care poate fi concentrată la 70-80% [40].

Clorura de zinc se poate obține prin :

- distilarea uscată a unui amestec de sulfat de zinc și de clorură de calciu uscată sau de clorură de amoniu și oxid de zinc;
- acțiunea acidului clorhidric gazos uscat asupra sulfatului de zinc la $225-250^\circ\text{C}$;
- acțiunea clorului asupra oxidului de zinc în prezența hidrogenului la 700°C ;
- acțiunea fosgenului la 250°C și clorură de tionil la 150°C asupra oxidului de zinc [29].

- Oxiclorigura de zinc [29]

Prin dizolvarea oxidului și hidroxidului de zinc în soluții de clorură de zinc apare un precipitat de sare bazică. Răcind o soluție de clorură de zinc saturată la cald în oxid sau hidroxid de zinc se obține o sare bazică a cărei compoziție depinde de concentrația în clorură de zinc:

Concentrația ZnCl_2	Sarea bazică
$C > 7\text{M}$	$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$
$0,02\text{M} < C < 7\text{M}$	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$0,01\text{M} < C < 0,04\text{M}$	$\left[\begin{array}{l} \text{ZnCl}_{1,25}(\text{OH})_{0,75} \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 \\ \text{ZnCl}_{1,32}(\text{OH})_{0,68} \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 \\ \text{sau } \text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{Zn}(\text{OH})_2 \end{array} \right.$
$C < 0,01\text{M}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$

- Cloruri complexe de zinc-amoniac [29]

Clorura de zinc formează cu amoniacul combinații de tipul $ZnCl_2 \cdot nNH_3$ ($n = 1/6, 1/2, 1, 1,5, 2, 4, 5, 6, 10$).

$ZnCl_2 \cdot NH_3$ se obține direct prin agitare la cald a clorurii de zinc cu amoniac sau prin distilarea $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$.

$ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ [4 1,42] se poate obține prin:

- încălzirea $ZnCl_2 \cdot 4NH_3$ la $150^\circ C$;
- adăugarea unei soluții de NH_4Cl și a amoniacului la o soluție de $ZnCl_2$ cu o concentrație mare;
- dizolvarea zincului metalic într-o soluție de clorură de amoniu concentrată;
- diluarea unei soluții concentrate de clorură de zinc și clorură de amoniu în mediu amoniacal;
- trecerea unui curent de amoniac gazos printr-o soluție alcolică saturată de clorură de zinc.

$ZnCl_2 \cdot 4NH_3$ se obține prin dizolvarea la rece a clorurii de zinc în amoniac sau prin trecerea amoniacului gazos printr-o soluție saturată de clorură de zinc și clorură de amoniu.

$ZnCl_2 \cdot 5NH_3 \cdot H_2O$ se obține prin dizolvarea clorurii de zinc în soluție concentrată și rece de amoniac 14N care se saturează în continuare cu un curent de amoniac până la apariția unui precipitat.

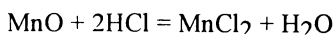
$ZnCl_2 \cdot 6NH_3$ -Se poate obține prin trecerea unui curent de amoniac peste clorura anhidră sau prin încălzirea $ZnCl_2 \cdot 10NH_3$. Nu se poate prepara în prezența umidității. La temperaturi mai mari de $57,5^\circ C$ pierde amoniac trecând în $ZnCl_2 \cdot 4NH_3$.

$ZnCl_2 \cdot 10NH_3$ - Nu este stabil la temperaturi mai mari de $-78,5^\circ C$.

b. Clorura de mangan

Clorura de mangan se prezintă în formă anhidră și de cristalohidrați $\text{MnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1,2,4,6$) [8].

Prin tratarea oxizilor de mangan cu acid clorhidric se obține clorura de mangan:



Prin purificare și cristalizare se separă $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Prin tratarea șlamului de la fabricarea permanganatului de potasiu cu acid clorhidric 30%, la temperatura de 90°C se obține clorura de mangan. Produsul obținut conține 82% MnCl_2 .

Clorura de mangan anhidră se poate obține prin clorurarea manganului sau feromanganului cu clor gazos.

Clorura de mangan se poate obține din minereuri de mangan sau rezidii prin clorurare la 900°C și condensarea fracționată a clorurii de mangan la 550°C și a clorurii ferice la 500°C.

Clorura de mangan anhidră se poate obține prin interacțiunea acidului clorhidric uscat cu oxid de mangan, cu carbonat de mangan sau mangan metallic la cald [18].

În soluția obținută prin dizolvarea minereului de mangan în acid clorhidric se introduce carbonat de mangan până la $\text{pH}=3,6$ și se barbotează clor. Fierul precipită total în formă de hidroxid feric după cca. 50 minute. Soluția obținută se prelucrează în produs finit [43].

Manganul metallic sau feromanganul se prelucrează cu soluții apoase de acid clorhidric, ce conțin 30-50 g/l ioni de cupru, la $\text{pH}=0,5-1,5$, când manganul trece în soluție în formă de clorură, iar ionii de cupru se reduc la cupru metallic. În suspensia obținută se barbotează clor pentru trecerea cuprului în formă ionică. Se obține o soluție cu un conținut de 200-250 g/l MnCl_2 . Prin prelucrearea soluției cu oxid de mangan la $\text{pH}=3,5-4$ se elimină fierul sub formă de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [44].

Clorura de mangan se poate obține prin prelucrarea cu acid sulfuric a zgurii ce conține mangan. Soluția obținută se tratează cu carbonat sau bicarbonat, iar precipitatul de carbonați de mangan se dizolvă în acid clorhidric [45].

Soluția de sulfat de mangan se tratează cu clorură de calciu iar după separarea precipitatului se obține o soluție de clorură de mangan ce se prelucrează în produs finit [46,47].

c. Cloruri de fer

- Clorura feroasă

Clorura feroasă se prezintă în formă anhidră și de cristalohidrați $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=2,4,6$) [8].

Clorura feroasă se poate obține prin acțiunea directă a acidului clorhidric asupra fierului. Soluția obținută se evaporă la temperaturi mai mari de 90°C , rezultând $\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Clorura feroasă se poate obține prin acțiunea unui mestec de acid clorhidric și hidrogen asupra materialelor ce conțin oxid feric [8].

Clorura feroasă se poate obține prin reducerea clorurii ferice încălzite cu hidrogen sau reducere cu pilitură de fier [48,49] în tetrahidrofuran.

Clorura feroasă se poate obține prin refluxarea triclorurii ferice în clorobenzen sau prin descompunerea fotochimică a compusului $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$, când se obține foarte pură [26].

- Clorura ferică

Clorura ferică se prezintă în formă de cristalohidrați $\text{FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=4,5,7,12$) [8].

Clorura ferică se poate obține prin clorurarea unei suspensii sau soluții de FeCl_2 [15] sau prin oxidarea acesteia cu aer. Soluția obținută de FeCl_3 se evaporă până la o concentrație dată, în așa fel ca la răcire să se obțină produsul cristalin $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Clorura ferică anhidră se poate obține și prin clorurarea fierbinte a oxizilor sau minereurilor de fier în prezența reducătorilor. Clorura ferică poate fi extrasă din soluțiile ei acide cu solvenți organici (tributilfosfat) [50].

Clorura ferică se prepară prin încălzirea fierului (sub formă de pilitură) în curent de clor uscat. Prin aceeași metodă se poate obține și pe cale industrială, ca și prin acțiunea clorului sau a unui amestec de clor și oxid de carbon asupra minereurilor oxidice de fier, la cald [26].

Clorura ferică se poate obține prin barbotarea HCl gazos printr-o suspensie de cenușă de pirită în apă la 70°C. Rezultă o soluție de 45% FeCl₃ [51].

Clorura ferică se obține prin interacțiunea ferului metalic cu o soluție de 15% HCl, urmată de clorurare [52].

Soluția de clorură feroasă circulă în contracurent cu clorul gazos într-o coloană cu talere rezultând la baza coloanei soluția de clorură ferică [53,54].

Prin prelucrarea unor deșeurii cu conținut de fier cu acid clorhidric (12 N) se obține o soluție de clorură feroasă și prin tratare cu clor rezultă o soluție de clorură ferică care se prelucrează în FeCl₃ · 6H₂O [55].

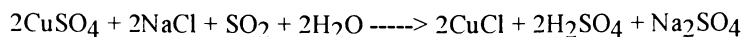
d. Cloruri de cupru

- Clorura de cupru

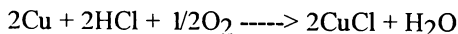
Clorura cuprică se prezintă în formă anhidră și de cristalohidrați CuCl₂ · nH₂O (n= 1,2,3,4) [8].

Clorura cuproasă se poate prepara prin reducerea clorurii cuprice cu agenți reducători (cupru fin divizat, clorura de staniu (II), acid sulfuros, hiposulfid de sodiu, hidroxilamină, zinc, aluminiu).

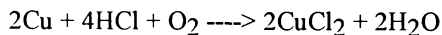
Clorura cuproasă se poate prepara prin reducerea cu SO₂ a unui amestec stoichiometric de CuSO₄ și NaCl, dizolvat în cantitate minimă de apă:



O metodă ieftină constă în încălzirea Cu cu HCl concentrat în prezența unui agent oxidant (aer, HNO₃ sau KClO₃):

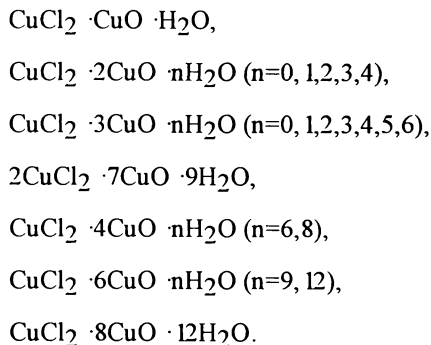


Clorura cuprică se prepară prin dizolvarea oxidului sau carbonatului bazic de cupru în acid clorhidric sau prin acțiunea apei regale asupra cuprului metalic. Prin evaporarea soluției se separă $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Clorura cuprică se obține prin dizolvarea cuprului în acid clorhidric în prezența oxigenului [26]:



- Oxiclorura de cupru

Oxiclorura de cupru se prezintă sub următoarele forme [29]:



Cea mai mare importanță prezintă $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sau $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Oxiclorura de cupru poate fi obținută în stare amorfă, microcristalină sau bine cristalizată.

Oxiclorura amorfă se poate obține prin [29]:

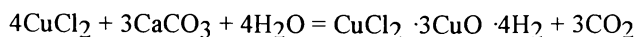
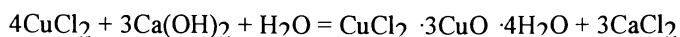
- acțiunea oxidului sau hidroxidului asupra soluțiilor de clorură;
- fierberea soluțiilor diluate de clorură cuprică sau de clorură de cupru-amoniu;
- adăugarea la soluția fierbinte de clorură cuprică de diverși acetati alcalini, solubili sau tratarea soluției de acetat cupric cu cloruri alcaline;
- tratarea cu amoniac a unei soluții de sulfat de cupru și clorură de sodiu;
- descompunerea complexilor clorurii cuprice cu piridină.

Industrial se poate prepara prin oxidarea foițelor de cupru cu aer în prezența soluțiilor de acid clorhidric sau clorură de amoniu, respectiv soluții amoniacale de clorură de amoniu.

Prin acțiunea aerului și oxidului cupros asupra soluției de clorură cuprică rezultă oxiclorigura de cupru.

La tratarea soluției de sulfat de cupru cu sodă și adăugarea acidului clorhidric în cantitate corespunzătoare se obține o suspensie de oxiclorigură de cupru care se filtrează și se spală.

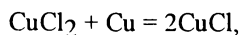
Prin tratarea soluției de sulfat de cupru cu hipoclorit și aducerea amestecului la fierbere se obține oxiclorigura de cupru. Oxiclorigura se obține prin tratarea soluției de clorură de cupru cu hidroxid sau carbonat de calciu:



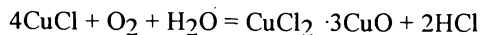
Cristalele de oxiclorigură de cupru se pot obține prin încălzirea într-un tub închis a soluției concentrate de clorură de sodiu cu aminosulfat sau azotat bazic de cupru, respectiv o soluție de clorură de cupru cu carbonat de calciu sau de magneziu.

De asemenea prin acțiunea oxidului de nichel sau de mercur proaspăt preparați asupra soluțiilor de clorură de cupru la 80-90°C se obține oxiclorigura de cupru.

Soluția de clorură cuprică se trece peste cupru:



iar clorigura cuproasă prin oxidare cu aer duce la obținerea oxiclorigurii:



Precipitatul format este separat și uscat. Produsul obținut conține 58,8% Cu [56].

Electrolitul de la rafinarea cuprului (150-250 g/l sulfat de cupru, 140-200 g/l acid sulfuric) se tratează cu cupru la 90-95°C. Soluția după neutralizare se răcește la 45-50°C, se diluează cu apă la 60-80 %, se tratează din nou cu cupru și se adaugă clorigura de sodiu. Prin soluția obținută se barbotează aer la 30°C. Se obține oxiclorigură de cupru cu randament ridicat (99,9%) [57].

Soluția de 39% CuCl_2 se amestecă cu o soluție de 5% MgCl_2 . La temperatura de 35°C , sub agitare, se adaugă o soluție de 10% NaOH . Precipitatul format se separă de soluția mamă [58].

e. Clorura de cobalt

Clorura de cobalt se prezintă în formă anhidră și de cristalohidrați $\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=1, 1,5, 2, 4, 6$) [8].

Clorura de cobalt anhidră se poate obține prin acțiunea clorului gazos asupra pulberii sau strunjirii de cobalt la $550\text{-}600^\circ\text{C}$ precum și prin deshidratarea cristalohidraților în atmosferă de acid clorhidric la $150\text{-}175^\circ\text{C}$.

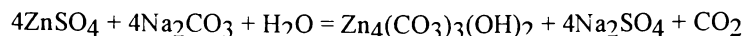
Prin evaporarea la temperatura de $30\text{-}35^\circ\text{C}$ a soluției provenite din dizolvarea oxidului, hidroxidului sau carbonatului de cobalt în acid clorhidric diluat se separă clorura de cobalt hexahidratată [1].

3. Carbonați [1]

a. Carbonatul de zinc

Carbonatul de zinc se obține prin tratarea soluțiilor sărurilor de zinc cu o soluție de bicarbonat de potasiu saturată cu bioxid de carbon la 3°C sau prin acțiunea bioxidului de carbon asupra unei suspensii de hidroxid de zinc. După obținere carbonatul de zinc se spală cu apă, se decantează și se usucă la 110°C .

Prin tratarea sărurilor de zinc cu soluții de carbonați alcalini, se formează carbonați bazici [59,60], a căror compoziție variază în funcție de condițiile de lucru:



Ca exemplu de carbonați bazici avem: $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{ZnCO}_3 \cdot 7\text{ZnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{ZnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{ZnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{ZnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ etc.[26].

b. Carbonatul de mangan

Prin tratarea soluțiilor sărurilor de mangan cu o soluție de carbonat se formează de obicei carbonații bazici. Dacă precipitarea are loc cu bicarbonat de sodiu din soluție se separă $\text{MnCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La încălzirea soluției ce conține și CO_2 sub presiune, în absența aerului se obține carbonatul anhidru [18].

Tratarea oxidului de mangan la temperatura ambiantă cu o soluție apoasă ce conține 140 g/l NH_3 și 38,5 g/l CO_2 duce la precipitarea carbonatului de mangan [29].

Carbonatul de mangan se mai poate obține prin încălzirea la 160°C a unei soluții de carbonat sau bicarbonat de sodiu cu clorură de mangan, prin încălzirea la $140\text{-}170^\circ\text{C}$ a unei soluții de clorură de mangan cu carbonat de calciu sau prin încălzirea sulfatului de mangan cu uree la 180°C [17].

Carbonatul de mangan, MnCO_3 se poate prepara prin acțiunea unui carbonat alcalin, carbonat de calciu sau uree asupra unei sări de Mn(II) .

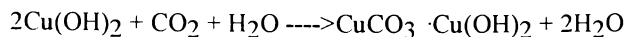
Carbonatul de mangan cristalizat se poate obține prin prelucrarea soluțiilor de sulfat de mangan cu carbonat de amoniu [61].

Se cunosc o serie de carbonați micști de tipul $\text{M}_3\text{Mn}(\text{CO}_3)_4$, $\text{MMn}(\text{CO}_3)_2$ și $\text{MMn}_3(\text{CO}_3)_4$ unde $\text{M}=\text{Cu, Zn, Mg}$ [26].

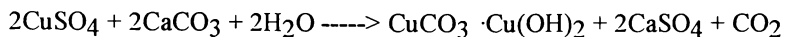
c. Carbonatul de cupru

Nu se cunoaște nici un carbonat de cupru monovalent. Carbonatul de cupru (II), CuCO_3 , de asemenea nu s-a obținut până în prezent, dar se cunosc carbonați bazici de cupru (II), stabili și bine cristalizați: malachitul și azuritul, care apar și în natură [26].

Malachitul, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, se poate obține pe cale industrială trecând un curent de CO_2 printr-o suspensie de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ în apă:

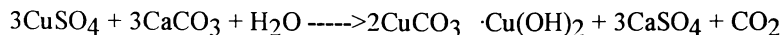


Se poate prepara și prin încălzire un tub închis, între $150\text{-}170^\circ\text{C}$ a unei soluții de CuSO_4 cu CaCO_3 :



Produsul este la început amorf, apoi devine cristalin.

Azuritul, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ se formează prin încălzire în tub închis, sub 150°C , a unui amestec de CuSO_4 și CaCO_3 în soluție.



Azuritul se formează și prin acțiunea CO_2 asupra malachitului, iar azuritul prin pierdere de CO_2 poate trece în malachit [26].

Carbonații se obțin prin reacția sodiei cu o soluție de sulfat de cupru. În funcție de condițiile procesului se poate obține fie azuritul, fie malachitul.

Prin interacțiunea carbonatului de sodiu cu sulfatul de cupru în soluție apoasă se formează carbonatul bazic semihidratat, care prin încălzire la 200°C trece în malachit [62].

Se poate obține malachit prin aducere la fierbere a unei soluții de carbonat de amoniu ce conține oxid cupric. Prin încălzirea carbonatului de calciu la $200\text{-}250^\circ\text{C}$ cu clorură cuprică sau o soluție de sulfat de cupru se poate obține malachit sau azurit.

Se mai poate obține tratând soluția de sulfat de cupru cu o cantitate corespunzătoare de carbonat de sodiu și se lasă precipitatul în contact cu soluția până la apariția culorii verzi.

Prin electroliza carbonaților alcalini cu electrozi de cupru se obține carbonatul bazic de cupru.

Carbonatul bazic de cupru se poate obține și prin adăugarea unei soluții de sare de cupru la o soluție de carbonat sau bicarbonat alcalin, menținând pH-ul masei de reacție $\text{pH}=5\text{-}8$ [63].

După altă metodă [8] la soluția de carbonat alcalin în apă sau apă și solvent organic (piridină, dioxan, dimetilsulfoxid) se adaugă sarea de cupru (soluție sau soluție saturată). Procesul are loc la temperatură peste 45°C și la $\text{pH}=7\text{-}7,5$, realizat prin adăugare de hidroxid de sodiu. La sfârșitul procesului amestecul de reacție se diluează cu apă și apoi se separă carbonatul bazic de cupru.

d. Carbonatul de cobalt

Carbonatul de cobalt se prezintă în formă anhidră și de cristalohidrați $\text{CoCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0,5;6$) [8].

Din soluții apoase prin acțiunea carbonaților alcalini precipită un carbonat bazic albastru $(\text{CoCO}_3)_x[\text{Co}(\text{OH})_2]_y$ a cărei compoziție variază cu concentrația și temperatura soluției.

Carbonatul bazic de cobalt cu reactivitate înaltă se obține prin amestecarea soluțiilor apoase de bicarbonat de sodiu, potasiu sau amoniu cu soluții apoase de săruri de cobalt la 40°C [64].

Carbonatul de cobalt se poate obține din cobalt metalic prin acțiunea soluției de carbonat de amoniu (98 g/l CO_2 și raport $\text{CO}_2 : \text{NH}_3 = 1:1,2$), la temperatura de $50-60^\circ\text{C}$ și barbotare de aer. Din soluția obținută se elimină amoniacul prin antrenare cu amestec gazos ce conține 90% CO_2 , la 75°C . Din soluție se separă $\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ care se spală și se usucă la aer [65].

Dacă precipitatul format prin adausul sărurilor de cobalt la soluția de carbonat de amoniu se lasă un timp în contact cu excesul de carbonat de amoniu, se formează o sare dublă: $(\text{HN}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{CoCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (prisme roșii) [18].

Prin amestecarea unor volume egale dintr-o soluție de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (0,05 M) și o soluție KHCO_3 (0, 1-0,5 M) la temperatură obișnuită se obțin carbonați bazici [26].

e. Carbonatul de fier

FeCO_3 se găsește în natură ca sideroză. Prin tratarea soluțiilor apoase ale sărurilor de fier (II) cu carbonat alcalin, în absența aerului, se obține sub forma unui precipitat alb amorf, care prin ședere la aer pierde CO_2 și se oxidează, trecând în oxid de fier hidratat, de culoare brună [26].

CAPITOLUL III

ÎNGRĂȘĂMINTE SIMPLE CU MICROELEMENTE

1. Ingrășăminte solide simple cu microelemente

Incorporarea microelementelor în îngrășămintele solide granulate se realizează prin următoarele procedee:

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

a. Azotatul de amoniu

Azotatul de amoniu cu microelemente (0,05% Mn și Zn, 0,2% B, 0,005% Mo, 3% S) se poate obține prin adaos de microelemente sub formă de îngrășămintă primare în diferite faze ale obținerii acestuia: la neutralizarea cu NH_3 lichid a HNO_3 54-55% sau în topitura de azotat de amoniu [66].

Un alt procedeu indică obținerea azotatului de amoniu cu microelemente, prin neutralizarea cu amoniac a apelor reziduale cu conținut de NO_3 , provenite din industria

sărilor. Astfel de ape, pot rezulta la obținerea sărilor de Co și Mn, constituind totodată și sursa de microelemente [67].

Similar, în procesul de prelucrare hidrometalurgică a concentratelor de molibden și cobalt, rezultă ape reziduale cu conținut de Mo, Co și Cu care prin neutralizare cu amoniac conduc la formarea azotatului de amoniu cu microelemente [1].

Introducerea în azotatul de amoniu a clorurii de cobalt (0,1-1%) împreună cu hidroxidul de aluminiu (0,4-0,7%) îmbunătățește proprietățile agrochimice a îngrășământului [69].

Azotatul de amoniu cu conținut de bor (3-5% B_2O_3) se poate obține prin neutralizarea amestecului de acid azotic și acid boric cu amoniac, sau prin neutralizarea cu amoniac a soluțiilor obținute la descompunerea boraților cu acid azotic [1].

Adaosul boratului 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 [69].

Zgurile rezultate la topirea alamei conțin 48,6% Zn și 7,3% Cu. Prin adaosul acestor zguri în topitura de azotat de amoniu, are loc o solubilizare a zincului în proporție de 38-82% și a cuprului, în proporție de 21-62%, cu formarea de săruri duble: $NH_4NO_3 \cdot Zn(NO_3)_2$ și $NH_4NO_3 \cdot Cu(NO_3)_2$. Produsul granulat se caracterizează prin valori ridicate ale rezistenței mecanice și termice [70].

O sursă de microelemente o constituie praful colectat de la filtrul de aer din procesul de obținere al alamei, praf care conține 3-10% Zn și Cu, 3-4% Fe, sub 1% K, Ca, Ti, Li și sub 10^{-2} % Pb și Cd, în mare parte sub formă de oxizi. Acesta se poate valorifica ca atare prin adaos la topitura de azotat de amoniu [71,72].

Apele reziduale de la fabricarea pulberilor feromagnetice cu grad mare de dispersie (17,6-19,0 g/l $FeCl_2$ și 0,9-1,2 g/l $CoCl_2$) tratate cu NaOH sau KOH, Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , $(NH_4)_2HPO_4$, K_2HPO_4 , duc la obținerea hidroxizilor sau fosfaților corespunzători, ce pot fi utilizați ca aditivi în pudrarea azotatului de amoniu.

Zeoliții sintetici, obținuți prin sinteza hidrotermală a unor minereuri (piatră ponce) sunt utilizați la pudrarea unor îngrășăminte de tip NH_4NO_3 și NPK. Ei constituie sursă de microelemente (Fe^{2+}) ce provin din minereul folosit în procesul zeolitizării și în plus prezintă capacitate de reținere pentru ionii nutritivi principali (K^+ , NH_4^+) din îngrășământ [73]. Azotatul de amoniu a fost amestecat în diferite proporții (60-90%) cu zeolit natural obținându-se compuși cu calități agrochimice superioare [74].

În scopul stabilirii efectului microelementelor asupra stabilității termice a azotatului de amoniu la 200°C și 220°C, acesta a fost amestecat cu $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, H_3BO_3 , ZnSO_4 , FeSO_4 , CuSO_4 , CoSO_4 și MnSO_4 , în proporție de 0,5-1%. S-a constatat că FeSO_4 și CuSO_4 catalizează descompunerea, cel mai bun stabilizator fiind MgSO_4 . CoSO_4 introdus în proporție de 0,5% în compoziția azotatului de amoniu accelerează descompunerea acestuia, iar în proporție de 1,0% are efect inhibitor asupra procesului de descompunere [75].

Introducerea în topitura de azotat de amoniu a zeoliților naturali epuizați cu conținut de zinc, cupru, mangan sau fier (de la purificarea avansată a apelor reziduale) permite obținerea azotatului de amoniu cu microelementele corespunzătoare și un îngrășământ de calitate superioară [76].

b. Ureea

Soluțiile apoase de uree, reacționează cu montmorilonita cu formarea unui compus organomineral cu hidrofilicitate scăzută în comparație cu a mineralului de bază. În contact cu soluții apoase conținând cationi metalici în concentrație de 0,03-0,4 mol/dm³, sistemul uree - montmorilonită adsorbe Co^{2+} , Cu^{2+} și Zn^{2+} , capacitatea maximă de adsorbție fiind de 30 mmol/100 g [77].

Adaosul soluțiilor de sulfat de aluminiu și sulfat de zinc în topitura de uree, înaintea granularii (240 ppm Al și 360 ppm Zn), contribuie la creșterea rezistenței mecanice a granulelor cu 60% [78].

Ureea reacționează cu azotatul de fier, reacția având loc în sistem: lichid-lichid,

lichid-solid sau solid-solid, între 0-70°C și la pH= 1,2- 1,8.

Produsul rezultat $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ se concentrează prin evaporare și se separă prin răcire sub forma unor cristale albastre-verzui [79].

Ureea formând combinații complexe cu sărurile anorganice face posibilă introducerea microelementelor în sol într-o formă ușor asimilabilă de către plante.

Astfel sulfatul de cupru se poate introduce în procesul de obținere a ureei, înainte de concentrarea acesteia. În proces sulfatul de cupru se transformă în sulfat bazic $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ [1].

Datele obținute din studiul reacțiilor ureei cu sulfați ai microelementelor, în sistemul: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-MeSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (Me = Cu, Zn, Co) la diferite temperaturi (60°C și 70°C și 80°C), a efectului microelementelor asupra densității și a vâscozității topiturii de uree, ca și a cineticii descompunerii ureei, au permis stabilirea unui proces tehnologic pentru fabricarea ureei cu conținut de microelemente [80].

Furnizori de microelemente pot fi și oxizii metalici: oxid de zinc 95-99%, ce poate conține și 0,1-0,5% C, oxizii de fier magneziu și calciu. Utilizați ca pudranți, oxizii metalici îmbunătățesc proprietățile stratului acoperitor [1]. Ca pudrant, poate fi folosit și șlamul rezultat la îmbogățirea minereurilor de mangan.

Inglobarea microelementelor în compoziția ureei se poate face și prin adaosul, înainte de concentrare sau înainte de granulare, în proporție de 1-5% din masa ureei, a unui complex pe bază de azot (guanidină, hexametilentetramină), în compoziția căruia să intre microelemente și acid succinic sau oxalic. Prezența microelementelor încorporate prin intermediul complexului, previne descompunerea ureei și contribuie la obținerea unui îngrășământ cu solubilitate ridicată a microelementelor [81].

Granularea prin atomizare în ciclohexan a topiturii de uree cu 2% magnezită și 0,2% Fe_2O_3 a dus la obținerea unor granule, complet lipsite de fisuri. Acoperirea acestor granule cu 1,4% polietilenă a condus la obținerea unui îngrășământ cu solubilizare controlată [82].

Clinoptilolitul utilizat într-o primă etapă în epurarea apelor reziduale conținând cationi metalici (de proveniență minieră, metalurgică, etc.) este recomandat a fi utilizat pentru obținerea îngrășămintelor minerale organice.

Adausul zeolitului natural în componența ureei determină creșterea stabilității termice și inhibă descompunerea ureei [83].

Adausul $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ în procesul de granulare a ureei, conduce la obținerea ureei cu conținut de cupru (44,59% N și 1,45% Cu) [84].

Uree cu cupru se obține prin introducerea în topitura de uree a soluțiilor de acetat cupro-amoniacal (1,6-4,2%) de la purificarea gazelor de oxid de carbon [85].

c. Superfosfatul simplu

Prin descompunerea acidă a rocilor fosfatice, urmată de adaus de microelemente, neutralizare și granulare se poate obține superfosfat cu conținut de microelemente [86].

Superfosfatul simplu cu conținut de bor se poate obține prin descompunerea cu acid sulfuric a amestecului de fosfat și datolit sau prin amestecarea superfosfatului cu îngrășământ primar cu bor, rezultat prin prelucrarea datolitului.

Soluțiile reziduale acide, provenite din procesele de decapare din industria lămpilor electrice, ce conțin 20% H_2SO_4 , 25% HNO_3 , 30% H_2MoO_4 și 25% H_2O pot fi utilizate în procesul dezagregării datolitului. Soluția rezultată din descompunerea datolitului se adaugă superfosfatului, înaintea granulării.

Apele de sondă conținând 0,25-0,35 g/l B se tratează cu H_2SO_4 , la cald și se utilizează la descompunerea apatitei [66].

Introducerea borului în îngrășămintele cu fosfor se poate realiza și prin adausul unui mineral cu conținut de bor la produsul rezultat prin descompunerea acidă a rocii fosfatice, urmat de neutralizare, granulare și uscare [87].

Superfosfatul cu conținut de mangan se poate obține prin descompunerea acidă a fosfaților, urmată de adaus de oxizi ai manganului și ai siliciului, granulare și uscare [88].

Tratarea preliminară a șlamurilor industriale cu conținut de de oxizi ai manganului cu H_2SO_4 pentru extracția manganului și utilizarea fazei lichide pentru îmbogățirea

superfosfatului, măresc nivelul de solubilizare a manganului în apă, în produsul final, până la 1,36-2% [89].

Reziduurile rezultate la fabricarea siliciu-manganului constituie de asemenea sursă de microelemente în obținerea superfosfatului cu mangan.

Soluțiile cu conținut de săruri ale zincului rezultate în industria farmaceutică și $Zn(OH)_2$, produs secundar în procesul obținerii ditionitului de sodiu, sunt surse pentru obținerea superfosfatului cu conținut de zinc [90,91].

Apele reziduale rezultate în procesul prelucrării minereurilor de cupru, conțin Cu, Zn, Mn și alte elemente în urme. Aceste ape, se amestecă cu apă în faza de descompunere a acestora cu H_2SO_4 [92].

Superfosfat cu conținut ridicat de fosfor solubil în apă și rezistență îmbunătățită a granulelor poate fi obținut prin descompunerea acidă a rocii fosfatice, maturarea produsului rezultat, adăugarea de aditivi cu conținut de mangan, granulare și uscare [93].

Molibdenul conținut în soluțiile reziduale rezultate din procesele de decapare (4-6% Mo, 20-30% HNO_3 , 20-28% H_2SO_4), poate fi precipitat sub forma unui complex cu urotropină și utilizat la obținerea superfosfatului cu molibden [94].

Superfosfat cu conținut de molibden se poate obține și prin descompunerea rocii fosfatice cu H_2SO_4 în prezența unei soluții ce conține molibden [95].

Conținutul de molibden asimilabil este mărit prin descompunerea rocii fosfatice în prezența unei soluții care provine din descompunerea serpentinitei cu H_3PO_4 40-50% la 50-55°C.

d. Superfosfat concentrat

Studiul comportării sulfatilor microelementelor în soluții de H_3PO_4 și $Ca(H_2PO_4)_2$ la 30°C și la 80°C a permis stabilirea unui proces tehnologic pentru fabricarea superfosfatului dublu amoniacal, cu conținut de microelemente [96].

Sulfatii microelementelor se introduc în H_3PO_4 utilizat pentru descompunerea fosforitelor.

Folosirea apelor reziduale acide, cu conținut de săruri ale cuprului ca sursă de microelemente, accelerează descompunerea fosforitei și reduce necesarul de H_3PO_4 cu cca 10%. Dizolvarea microelementelor în NH_4OH conținând NH_3 în exces, formează complecși apoși ai amoniacului, care permit producerea superfosfatului dublu amoniacal cu conținut de microelemente, ușor asimilabil.

Hidroxidul de zinc și oxidul de zinc rezultați ca subproduse la fabricarea hidrosulfidului de sodiu și din alte surse, se pot utiliza la obținerea superfosfatului simplu și concentrat cu conținut de zinc [97].

Oxizii de mangan, de zinc și de fier pot fi amestecați în proporție de 13% cu superfosfat granulat, într-un tambur rotativ, în prezența unei soluții apoase de 2,8% polifosfat de amoniu [1].

Superfosfatul pulbere se amestecă cu o soluție reziduală de 12-16% $ZnSO_4$, se supune granularii și apoi se usucă [98].

Superfosfatul granulat cu molibden și zinc se obține prin folosirea sulfatului de zinc și a deșeurilor de la fabricarea becurilor [99].

Superfosfatul granulat cu bor și cupru se obține prin introducerea boratului de calciu, acidului boric și sulfatului de cupru în procesul de granulare [100].

2. Îngrășăminte lichide simple cu microelemente [1]

Îngrășămintele lichide cu microelemente au un efect deosebit asupra plantelor, mai ales prin aplicare foliară și prezintă o simplitate a procesului tehnologic.

Posibilitatea introducerii microelementelor în compoziția îngrășămintelor lichide depinde de baza pe care se creează îngrășămintele lichide.

Aplicarea foliară a îngrășămintelor lichide în multe cazuri este nu numai eficientă, ci și mai economică. În acest caz trebuie să se țină seama și de fitotoxicitatea unor săruri de microelemente. Soluțiile trebuie să fie diluate pentru a nu ataca frunzele plantelor.

O atenție deosebită trebuie acordată solubilității diferitelor îngrășăminte primare cu microelemente în îngrășământul solid de bază, respectiv de solubilitatea în sistemul dat.

Ingrășămintele lichide cu azot și microelemente se obțin prin introducerea microelementelor în formă de săruri solubile sau chelați în apa amoniacală, soluții apoase de azotat de amoniu sau uree, azotat de amoniu și uree, amoniacați.

În sistemul $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$, la temperatura de 20°C conținutul cuprului, respectiv al cobaltului nu depășește 0,1%, iar a zincului 7,2%.

În sistemul $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (21% N) conținutul borului la 19°C este de 0,34%, a zincului 0,5% și a cuprului 0,5% .

În sistemul uree $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (32% N) conținutul borului la $-0,5^\circ\text{C}$ este 0,17%, a molibdenului la 25°C este 2,97%, a zincului 7°C este de 0,5% .

Utilizarea amoniacaților pe bază de uree și azotat de amoniu permit mărirea conținutului de microelemente mai ales în cupru și zinc.

Introducerea microelementelor (Mo, Co, Zn, Mn, B) într-o soluție amoniacală de sulfat de amoniu permite să se obțină o soluție care poate fi aplicată prin: stropirea îngrășămintelor de bază solide, injectare în sol, injectare în apa folosită pentru irigație și direct extraradicular.

Plecând de la 14-16% $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 28-32% NH_4NO_3 și 3% uree la care se adaugă apă, la o parte compoziție 20-200 părți apă, rezultă un îngrășământ lichid cu $\text{pH}=3,5\text{-}4,5$ și cu temperatura de cristalizare sub -2°C [101].

Se pot obține soluții concentrate ce conțin microelemente (Fe, Cu, Zn, Mn, I, Br) [102] care constituie o sursă de microelemente.

PARTEA II

CERCETĂRI EXPERIMENTALE

CAPITOLUL IV

STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBȚINERE A CLORURILOR DE ZINC-AMONIA C

A. GENERALITĂȚI

Clorurile de zinc-amoniac $ZnCl_2 \cdot nNH_3$ prezintă importanță, atât ca îngrășământ primar cu microelementul zinc, legat de macroelementul azot, cât și ca sursă de microelementul zinc pentru obținerea îngrășămintelor de bază cu zinc [1].

În industria metalurgică, în procesele de zincare, precum și la prelucrarea deșeurilor de zinc cu acid clorhidric, rezultă soluții reziduale cu conținut ridicat în clorură de zinc. Deversarea acestor soluții poate avea ca efect dereglarea echilibrului ecologic al emisarului. Ele sunt acide și au un conținut ridicat în ionul Cl^- și Zn^{2+} (aproximativ 35% $ZnCl_2$) și pot provoca neajunsuri florei și faunei acvatice.

Se pune, pe de o parte, problema purificării acestor soluții reziduale, iar pe de altă parte, valorificarea zincului în forma unor produși utili cum ar fi clorurile de zinc-amoniac.

Prin tratarea cu amoniac a acestor soluții se pot elimina concomitent, atât clorul, cât și zincul, sub formă de cloruri complexe de zinc-amoniac, care pot constitui îngrășămintele primare cu microelemente.

Ca atare este necesar să se cunoască condițiile optime ale procesului de valorificare din soluțiile reziduale de clorură de zinc, cu randament maxim, sub formă de îngrășământ primar, cloruri complexe de zinc-amoniac.

În lucrarea de față se prezintă cercetările de laborator asupra procesului de obținere a clorurilor de zinc-amoniac prin prelucrarea cu amoniac a soluțiilor de clorură de zinc tehnică și a soluțiilor industriale reziduale cu conținut de clorură de fier.

B. MODUL DE LUCRU

Un volum bine determinat de soluție de clorură de zinc s-a neutralizat cu amoniac în soluție, sub continuă agitare, la temperatură constantă.

Masei de reacție i s-a determinat pH-ul la diferite rapoarte $\text{NH}_3\text{-Zn}^{2+}$. Produsul precipitat, separat de soluție prin filtrare la vid, s-a uscat în etuvă la 50°C . În filtrat s-a determinat conținutul în zinc sau zinc și fier rezidual, iar produsele solide s-au supus unui studiu complex (analiză chimică, röntgenografică, IR și analiză termogravimetrică).

Pentru determinarea pH-ului masei de reacție s-a utilizat un pH-metru OP 20 I/RADELKIS.

Conținutul în zinc s-a determinat prin metoda complexonometrică în prezență de eriocrom T [103] și prin spectrofotometrie de absorbție atomică, folosind un spectrofotometru SP-800.

Conținutul în fier s-a determinat spectrofotometric [104].

Conținutul în azot s-a determinat prin metode clasice [103].

Pentru analiza röntgenografică s-a utilizat un difractometru TUR M-61 cu radiația $K_{\alpha\text{-Cu}}$.

Spectrele IR s-au înregistrat la un spectrofotometru SPECORD IR-75 în intervalul de frecvență $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, folosind metoda pastilării cu bromură de potasiu [104].

C. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBȚINERE A CLORURII DE ZINC-AMONIAAC DIN SOLUȚIILE DE CLORURĂ DE ZINC TEHNICĂ

Prin tratarea cu amoniac a soluțiilor de clorură de zinc tehnică se obține clorura de zinc-amoniac.

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

În procesul de neutralizare cu amoniac a soluțiilor de clorura de zinc are loc o modificare a pH-ului masei de reacție. Cercetările de laborator au urmărit pe de o parte, dependența pH-ului masei de reacție de raportul $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$, iar pe de altă parte, stabilirea condițiilor optime pentru realizarea unui grad maxim de separare a zincului din soluție.

a. pH-ul masei de reacție

Datele experimentale privind dependența pH-ului masei de reacție de raportul $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$ (masic și molar) sunt prezentate în tabelul 1 și figura 1.

Din datele experimentale se constată o dependență bine definită între pH-ul masei de reacție și raportul $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$.

Soluția de clorură de zinc are un caracter acid și prezintă un $\text{pH} = 3,8$.

La adausul amoniacului în sistem, pH-ul masei de reacție variază cu mărirea cantității de amoniac introdusă, respectiv cu raportul $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$ din masa de reacție. Creșterea pH-ului odată cu mărirea raportului $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$ este relativ lentă. Curba dependenței pH-ului final al masei de reacție de raportul $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$, prezintă o inflexiune la $\text{pH}=6$ și o pantă ceva mai pronunțată în intervalul de $\text{pH} = 6-7$.

Tabelul 1. Dependența pH-ului masei de reacție de raportul $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$
(masic și molar) pentru o soluție cu 507 g/l ZnCl_2 , la 25°C.

Nr. crt.	pH	$\text{NH}_3 : \text{Zn}^{2+}$	
		masic	molar
1	3,8	0	0
2	4,3	0,040	0,150
3	4,5	0,080	0,300
4	4,7	0,120	0,455
5	4,8	0,160	0,610
6	5,2	0,200	0,760
7	5,5	0,240	0,910
8	5,6	0,280	1,060
9	5,8	0,320	1,214
10	6,0	0,360	1,366
11	6,4	0,400	1,518
12	6,7	0,440	1,669
13	6,8	0,460	1,745
14	7,0	0,474	1,798
15	7,3	0,515	1,954
16	7,4	0,550	2,087
17	7,5	0,600	2,276
18	7,7	0,670	2,542

La $\text{pH} > 7$ mărirea raportului $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$ determină creșterea presiunii parțiale a amoniacului deasupra sistemului, ceea ce duce la pierderi însemnate de amoniac.

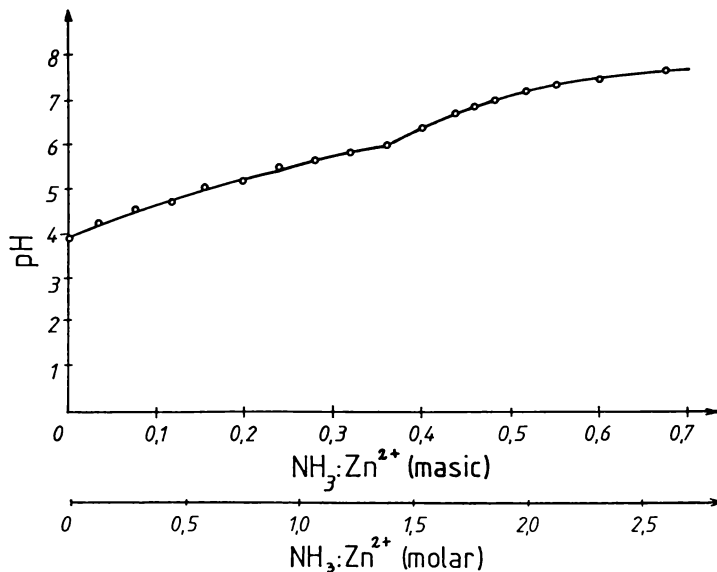


Figura 1.Dependența pH-ului masei de reacție de raportul $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$ (masic și molar) pentru o soluție cu 507 g/l ZnCl_2 , la 25°C.

b. Gradul de separare a zincului din soluție

Pentru a stabili condițiile optime de separare a zincului din soluția de clorură de zinc sub formă de clorură de zinc-amoniac s-a studiat influența anumitor factori (pH-ul masei de reacție, raportul $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$, temperatura, durata procesului) asupra gradului de separare a zincului.

- pH-ul masei de reacție

Datele experimentale referitoare la dependența gradului de separare a zincului de pH-ul masei de reacție sunt redată în tabelul 2 și figura 2.

Tabelul 2. Dependența gradului de separare a zincului (α) de pH-ul final al masei de reacție, respectiv de raportul $\text{NH}_3 : \text{Zn}^{2+}$, pentru o soluție cu 507 g/l ZnCl_2 , la 25°C.

Nr. crt.	$\text{NH}_3 : \text{Zn}^{2+}$		pH	α
	masic	molar		
1	0	0	3,8	0
2	0,240	0,91	5,0	48,3
3	0,310	1,18	5,6	72,6
4	0,400	1,52	6,2	94,5
5	0,400	1,52	6,4	94,5
6	0,430	1,63	6,6	94,8
7	0,475	1,80	7,0	91,5
8	0,480	1,82	7,1	87,5
9	0,670	2,54	7,7	57,0

Gradul de separare a zincului se mărește brusc odată cu creșterea pH-ului final al masei de reacție până la valori pH=6, variază puțin în intervalul pH=6-7, iar apoi se micșorează brusc, ca atare gradul maxim de separare a zincului din soluție corespunde domeniului pH=6-7. Se poate considera că valoarea optimă a pH-ului final al masei de reacție este pH=6-7.

Prin prelucrarea pe calculator a datelor experimentale, privind dependența gradului de separare a zincului (α) în funcție de pH-ul masei de reacție pentru soluțiile de clorură tehnică s-a obținut următoarea relație [42]:

$$\alpha = -0,0505(\text{pH})^3 + 0,7378(\text{pH})^2 - 3,1337(\text{pH}) + 4,0245$$

Prelucrarea datelor cu această relație a arătat că gradul maxim de separare este $\alpha=96\%$, la un pH=6,6. Experimental gradul maxim realizat a fost $\alpha=95\%$.

Prin urmare asigurarea condițiilor optime ale procesului (pH=6-7) determină un grad maxim de separare a zincului din soluțiile de clorură de zinc, respectiv formarea unui precipitat ușor de decantat, filtrat și spălat.

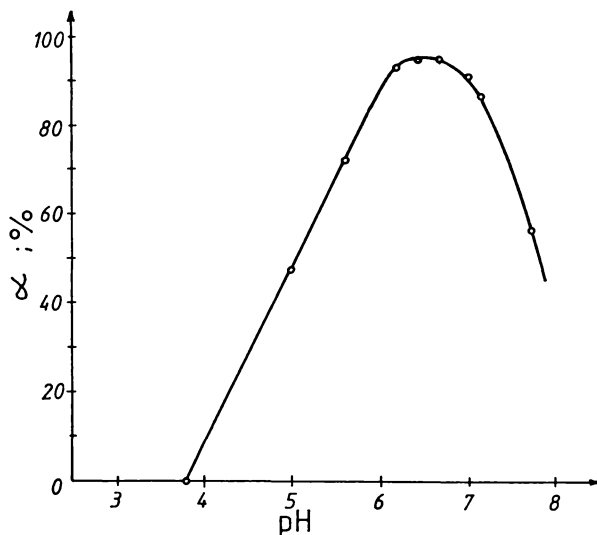


Figura 2.Dependența gradului de separare a zincului (α) de pH-ul final al masei de reacție, pentru o soluție cu 507 g/l $ZnCl_2$, la 25°C.

- Raportul $NH_3:Zn^{2+}$

Datele experimentale privind dependența gradului de separare a zincului de raportul $NH_3:Zn^{2+}$ (masic și molar) sunt prezentate în tabelul 2 și figura 3.

Din aceste date se observă că se atinge un grad maxim de separare a zincului într-un domeniu foarte îngust de variație a raportului $NH_3:Zn^{2+}$. Aceasta presupune conducerea cu multă atenție a procesului de neutralizare cu amoniac a soluțiilor de clorură de zinc pentru a realiza gradul maxim de separare.

- Temperatura

Cercetările de laborator au arătat că la temperatura de 25°C, în condițiile optime de pH se obține un precipitat de clorura de zinc-amoniac ușor de decantat, filtrat și spălat.

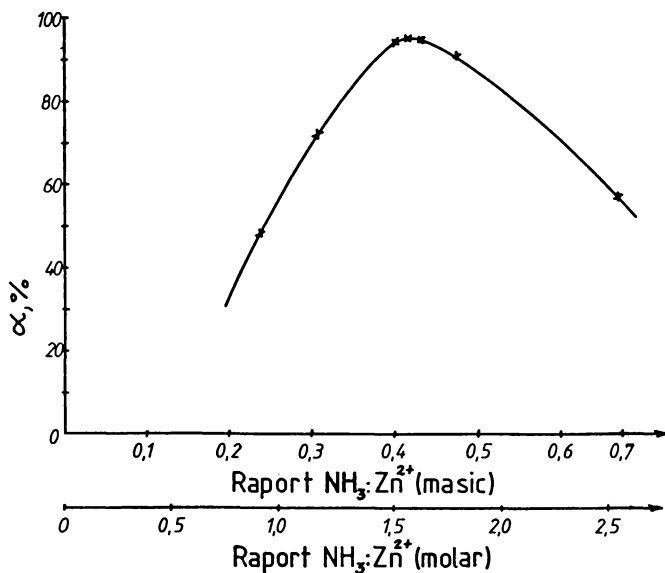


Figura 3.Dependența gradului de separare a zincului (α) de raportul $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$, pentru o soluție cu 507 g/l ZnCl_2 , la 25°C.

- Durata procesului

În cercetările de laborator s-a stabilit că în condițiile optime de pH, pentru obținerea unui precipitat ușor de decantat, filtrat și spălat, durata procesului este de 45-60 minute.

--- // ---

Condițiile optime ale procesului ce determină un grad maxim de separare a zincului ($\approx 95\%$), respectiv formarea unui precipitat ușor de decantat, filtrat și spălat sunt: pH=6-7, temperatura 25°C, durata procesului 45-60 minute.

2. Studii asupra compoziției chimice a produșilor obținuți

Datele experimentale asupra compoziției chimice a produșilor obținuți la neutralizarea cu amoniac a soluțiilor de clorură de zinc tehnică sunt redată în tabelul 3.

Tabelul 3. Compoziția chimică a produșilor obținuți la neutralizarea cu amoniac a soluției cu 507g/l $ZnCl_2$, la diferite valori ale pH-ului final al masei de reacție la 25°C.

Nr. crt.	pH	Conținut, %		$NH_3 : Zn^{2+}$ (molar)
		N	Zn	
1	5,0	4,14	44,4	0,44
2	5,6	7,60	43,7	0,81
3	6,2	12,00	42,8	1,31
4	6,4	11,40	42,0	1,33
5	6,6	12,04	42,0	1,34
6	7,0	13,00	41,0	1,54
7	7,1	12,90	40,0	1,50
8	7,7	10,50	44,0	1,10

Din datele experimentale rezultă că, compoziția produșilor depinde de pH-ul final al masei de reacție. Până la pH=6, respectiv la pH>7, 12, produșii au un conținut mai redus în azot. La pH≈7 se atinge conținutul maxim de amoniac în produs. La pH=6-7 clorurile complexe de zinc-amoniac având formula $ZnCl_2 \cdot 1,5NH_3$, sunt predominante.

3. Studii roentgenografice

Unele produse obținute au fost supuse analizei röntgenografice. Difractogramele rezultate sunt asemănătoare (figura 4) indicând aceeași compoziție de fază și structură.

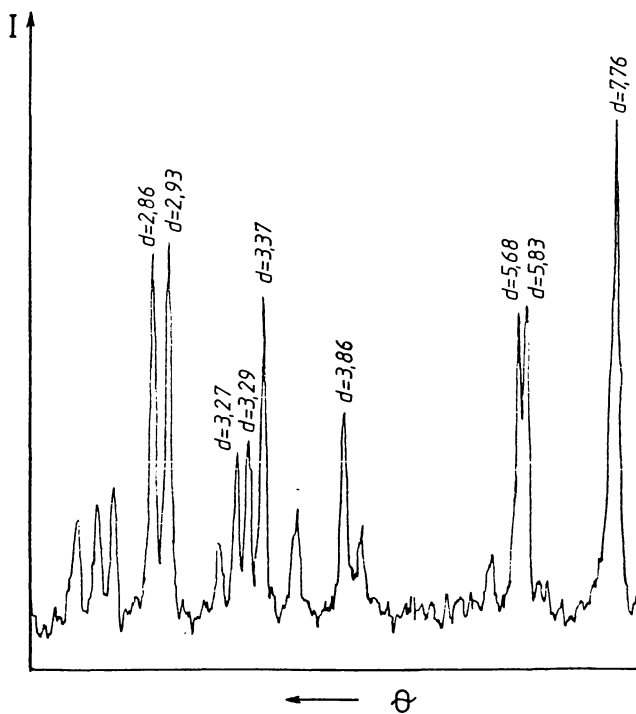


Figura 4. Difractograma produsului obținut la pH=6,4 și 25°C.

Pe baza difractogramelor produselor analizate s-a construit diagrama de raze X din figura 5.

Componenții de bază puși în evidență sunt: clorura de zinc-amoniac $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ și clorura bazică de tipul $Zn_5(OH)_8Cl_2$.

Datele obținute sunt în concordanță cu cele din literatură [105].

COMPONENT		θ	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4
$Zn_5(OH)_8Cl_2$																
$Zn(NH_3)_2Cl_2$																
PROBA	pH															
1	5,6															
2	6,4															
3	7,0															
4	7,7															

Figura 5. Diagrama de raze X pentru unii produși obținuți.

4. Studii IR

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

Cu ajutorul spectrului IR s-au stabilit domeniile de frecvență ale unor benzi caracteristice (tabelul 4).

Tabelul 4. Domeniile de frecvență ale unor benzi caracteristice.

Gruparea	Domeniul de frecvență (ν , cm^{-1})
NH_3	35 10, 1600, 900, 720
NH_4^+	1600, 1400
OH^-	3420

Aceste date sunt în concordanță cu literatura de specialitate [106-108]. Ele confirmă faptul că în procesul de prelucrare cu amoniac a soluțiilor de clorură de zinc tehnică se formează produse al căror component de bază este clorura de zinc-amoniac $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

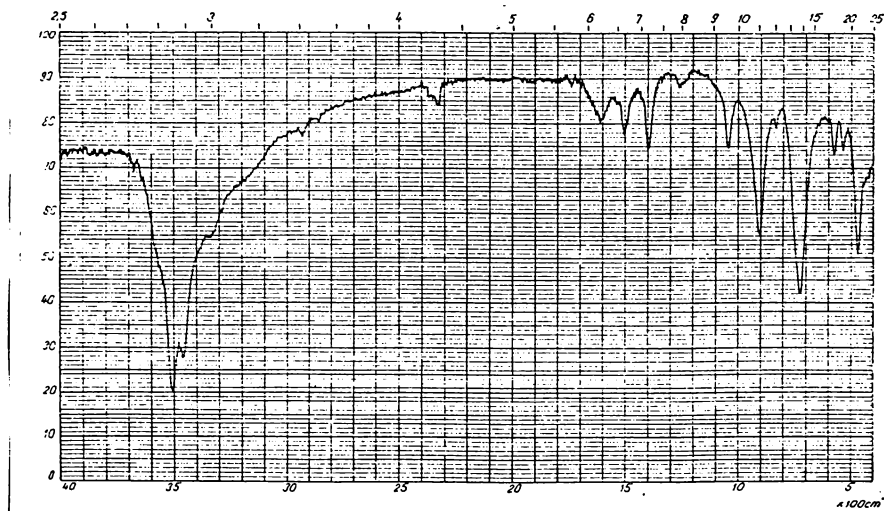


Figura 6. Spectrul IR pentru produsul obținut la $\text{pH}=6,4$, pentru o soluție cu 507g/l ZnCl_2 , la 25°C .

5. Studii termogravimetrice și termodiferențiale

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

Din termogramă se constată că procesul de descompunere decurge în patru etape.

Prima etapă, în intervalul 160-300°C, este caracterizată prin pierderi de masă relativ mici determinate de descompunerea clorurii de amoniu și eliminarea apei din clorurile bazice.

A doua etapă, în intervalul 300-530°C, este caracterizată printr-o viteză mai mare a procesului de descompunere și pierderi de masă mai însemnate. În această etapă are loc eliminarea totală a amoniacului din clorurile complexe.

A treia etapă, în intervalul 530-690°C, se caracterizează printr-o viteză foarte mare a procesului de descompunere și pierderi mari determinate de volatilizarea clorurii de zinc.

A patra etapă, la temperaturi mai mari de 690°C, se caracterizează printr-o viteză mică a procesului de descompunere, determinată de volatilizarea restului de clorură de zinc.

Efectele termice caracteristice minimelor ce apar la 180°C, 260°C și 690°C corespund descompunerii clorurii de amoniu, eliminării apei din clorurile bazice și respectiv volatilizării clorurii de zinc.

Studiile termogravimetrice și termodiferențiale arată că produsele obținute la tratarea soluțiilor de clorură de zinc tehnică cu amoniac conțin clorură de zinc-amoniac $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ în proporție mai mare și clorură bazică $Zn_5(OH)_8Cl_2$ în proporție mai mică (reziduul rămas de ZnO este cca.20%).

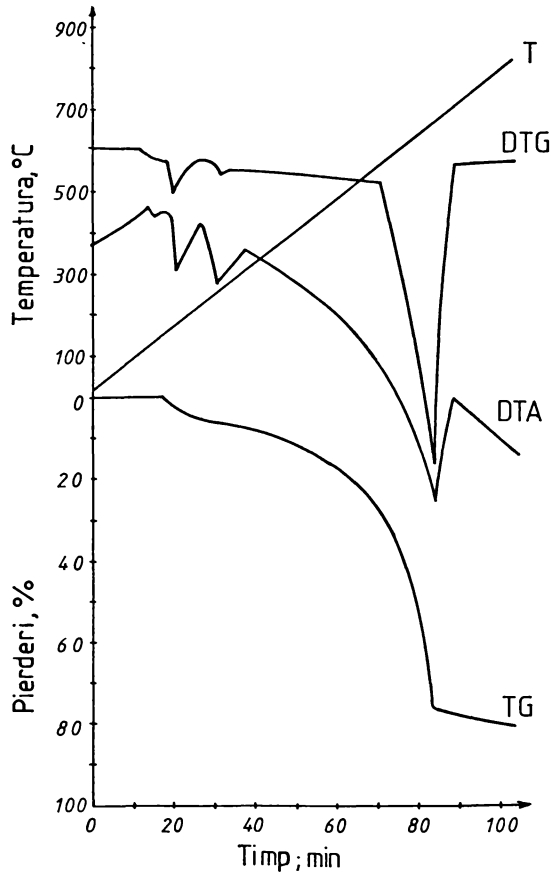


Figura 7. Curbele T, TG, DTA, DTG pentru produsul obținut la pH=6,4.

6. Concluzii

Tratarea cu amoniac a soluțiilor de clorură de zinc tehnică permite obținerea clorurii de zinc-amoniac.

Între pH-ul masei de reacție și raportul $\text{NH}_3 : \text{Zn}^{2+}$ există o dependență bine definită, pH-ul constituind parametrul de control al procesului.

În condițiile optime ale procesului se realizează un grad maxim de separare a zincului ($\alpha \approx 96\%$).

Produsele obținute în procesul de neutralizare cu amoniac a soluțiilor de clorură de zinc tehnică au ca și componenți de bază clorura de zinc-amoniac $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ și clorura bazică de tipul $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$. În condiții optime produsele corespund componentului de tipul $\text{ZnCl}_2 \cdot 1,5\text{NH}_3$.

D. STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBTINERE A CLORURII DE ZINC-AMONIU DIN SOLUȚII REZIDUALE DE CLORURĂ DE ZINC [42]

Soluțiile reziduale de clorură de zinc cu conținut de clorură de fier au fost supuse procesului de neutralizare cu amoniac în vederea obținerii cloruri de zinc-amoniac.

1. Studii asupra procesului de separare a zincului din soluție

Cercetările de laborator au urmărit dependența pH-ului masei de reacție de raportul $\text{NH}_3:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ și stabilirea condițiilor optime pentru realizarea unui grad maxim de separare a zincului și fierului din soluție.

a. pH-ul masei de reacție

Datele experimentale privind dependența pH-ului masei de reacție de raportul $\text{NH}_3:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ (masic și molar) sunt redată în tabelele 5 și 6, respectiv în figura 8.

Din datele experimentale se constată o dependență bine definită între pH-ul masei de reacție și raportul $\text{NH}_3:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$. Soluțiile de clorură de zinc au caracter acid, cu atât mai pronunțat cu cât conținutul în fier este mai ridicat. Analizând graficul se observă pentru soluțiile 2 și 3, trei inflexiuni la $\text{pH}=5$, $\text{pH}=5,3$ și $\text{pH}=6$, iar pentru soluția 1 o inflexiune la $\text{pH}=6$. La $\text{pH}>7$ mărirea raportului $\text{NH}_3:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ determină creșterea presiunii parțiale a amoniacului deasupra sistemului, ceea ce duce la pierderi însemnate de amoniac.

Tabelul 5. Dependența pH-ului masei de reacție de raportul $\text{NH}_3 : (\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ (masic și molar), pentru o soluție cu un conținut de 437 g/l ZnCl_2 și 1,8 g/l Fe^{3+} , la 25°C.

Nr. crt.	pH	$\text{NH}_3 : (\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$	
		molar	masic
1	3,0	0	0
2	4,5	0,189	0,050
3	4,9	0,398	0,105
4	5,0	0,607	0,160
5	5,0	0,721	0,190
6	5,0	0,797	0,210
7	5,1	0,986	0,260
8	5,2	1,214	0,320
9	5,3	1,366	0,360
10	5,5	1,594	0,420
11	5,7	1,707	0,450
12	6,0	1,897	0,500
13	6,0	2,011	0,530
14	6,4	2,087	0,550
15	6,8	2,201	0,580
16	7,0	2,390	0,630
17	7,2	2,580	0,680
18	7,4	2,808	0,740
19	7,4	2,997	0,790
20	7,5	3,187	0,840
21	7,5	3,604	0,950
22	7,6	3,794	1,000
23	7,6	3,984	1,050

Tabelul 6. Dependența pH-ului masei de reacție de raportul $\text{NH}_3 : (\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ (masic și molar), pentru o soluție cu un conținut de 528 g/l ZnCl_2 și 18 g/l Fe^{3+} , la 25°C.

Nr. crt.	pH	$\text{NH}_3 : (\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$	
		molar	masic
1	0,4	0	0
2	0,7	0,081	0,021
3	0,9	0,163	0,043
4	3,0	0,244	0,064
5	3,8	0,325	0,086
6	4,1	0,406	0,107
7	4,4	0,488	0,129
8	4,6	0,569	0,150
9	4,9	0,650	0,171
10	5,0	0,732	0,193
11	5,0	0,813	0,214
12	5,0	0,894	0,236
13	5,1	0,976	0,257
14	5,1	1,057	0,279
15	5,1	1,138	0,300
16	5,1	1,220	0,322
17	5,1	1,301	0,343
18	5,2	1,382	0,364
19	5,3	1,463	0,386
20	5,4	1,545	0,407
21	5,5	1,626	0,429
22	5,6	1,707	0,450
23	5,7	1,789	0,472
24	5,8	1,870	0,493
25	6,3	1,951	0,514
26	6,5	2,033	0,536
27	6,7	2,114	0,557
28	6,8	2,195	0,579
29	6,9	2,276	0,600
30	7,0	2,439	0,643
31	7,0	2,602	0,686
32	7,1	2,927	0,772

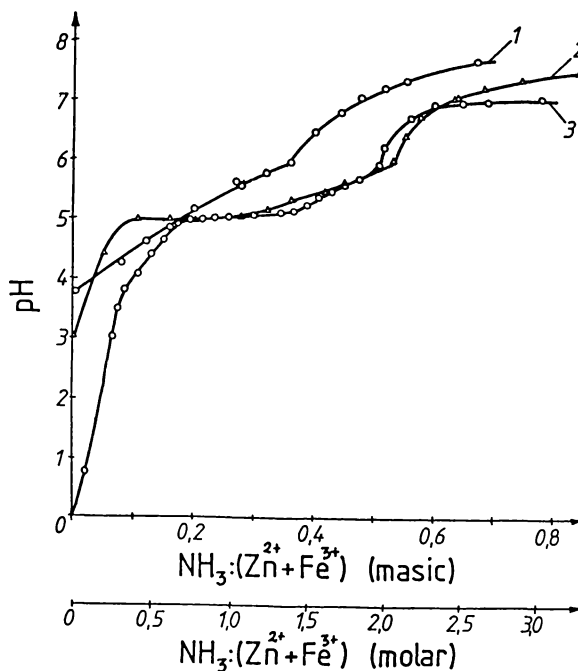


Figura 8. Dependența pH-ului masei de reacție de raportul $\text{NH}_3:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ (masic și molar), pentru o soluție cu un conținut de 528 g/l ZnCl_2 , conținut diferit de Fe^{3+} , la 25°C.
1- 0 g/l Fe^{3+} ; 2- 1,8 g/l Fe^{3+} ; 3- 18 g/l Fe^{3+} .

b. Gradul de separare a zincului din soluție

Pentru stabilirea condițiilor optime ale procesului de separare a zincului din apele reziduale s-a studiat influența anumitor factori (pH-ul final al masei de reacție, concentrația clorurii ferice, temperatura, durata procesului) asupra gradului de separare a zincului.

- pH-ul masei de reacție

Datele experimentale privind influența pH-ului masei de reacție asupra gradului de separare a zincului sunt redată în tabelele 7 și 8, respectiv figurile 9 și 10.

Tabelul 7. Dependența gradului de separare a zincului și fierului (α) de pH-ul final al masei de reacție, respectiv de raportul $\text{NH}_3:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ (masic și molar), pentru soluția reziduală cu un conținut de 437 g/l ZnCl_2 și 1,8 g/l Fe^{3+} , la 25°C.

Nr. crt.	$\text{NH}_3 : \text{Zn}^{2+}$		pH	α (%)
	masic	molar		
1	0,025	0,090	3,8	0
2	0,260	0,986	5,1	62,5
3	0,420	1,590	5,5	81,2
4	0,450	1,710	5,7	81,4
5	0,530	2,010	6,0	90,0
6	0,580	2,200	6,7	94,8
7	0,620	2,350	7,0	90,5
8	0,630	2,390	7,0	89,7
9	0,840	3,190	7,5	45,0
10	1,050	3,980	7,6	0

Din aceste date rezultă că gradul de separare a zincului depinde de pH-ul masei de reacție și în mică măsură de conținutul fierului din soluție. Gradul de separare al zincului în cazul soluțiilor fără fier (figura 10, curba 1), respectiv în cazul soluțiilor cu conținut mic de fier (figura 9) se mărește brusc odată cu creșterea pH-ului final al masei de reacție până la valori pH=6, variază puțin în intervalul pH=6-7, iar apoi se micșorează brusc.

Gradul maxim de separare ($\alpha \approx 95\%$) corespunde intervalului pH=6,5-6,6.

Domeniul optim de pH se poate considera pH=6,2-6,8.

Tabelul 8. Dependența gradului de separare a zincului și fierului (α) de pH-ul final al masei de reacție, respectiv de raportul $\text{NH}_3 : (\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ (masic și molar), pentru soluția reziduală cu un conținut de 528 g/l ZnCl_2 și 18 g/l Fe^{3+} , la 25°C.

Nr. crt.	$\text{NH}_3 : (\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$		pH	α (%)
	masic	molar		
1	0,075	0,282	2,6	13,75
2	0,107	0,402	4,0	14,89
3	0,214	0,804	5,0	15,86
4	0,279	1,048	5,0	35,87
5	0,450	1,690	5,5	71,65
6	0,537	2,017	5,9	89,36
7	0,547	2,054	6,3	94,05
8	0,560	2,103	6,5	94,39
9	0,579	2,175	6,5	93,41
10	0,622	2,336	7,0	80,60
11	0,670	2,517	7,1	64,78

În cazul soluției cu un conținut mai mare de fier (figura 10, curba 2) se constată o variație lentă a gradului de separare până la pH=5 datorită separării fierului din soluție sub forma unui precipitat greu de filtrat, care determină un grad de separare a zincului relativ scăzut. În acest domeniu practic tot fierul este separat din sistem.

În domeniul de pH=5-6 gradul de separare crește brusc atingând valoarea maximă ($\alpha=95\%$) la pH=6,2-6,4.

Din aceste date rezultă că odată cu creșterea conținutului în fier, pentru atingerea gradului maxim de separare, domeniul optim de pH se restrânge.

În domeniul optim de pH se formează un precipitat ușor de decantat, filtrat și uscat.

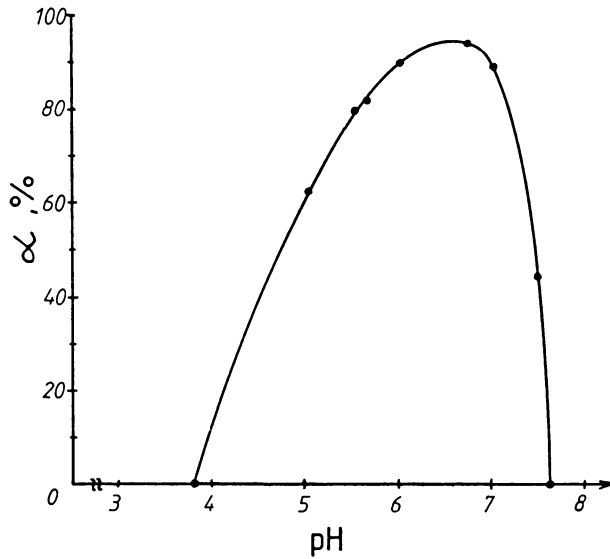


Figura 9. Dependența gradului de separare a zincului și fierului (α) de pH-ul masei de reacție pentru soluția reziduală cu un conținut de 437 g/l ZnCl_2 și 1,8 g/l Fe^{3+} , la 25°C.

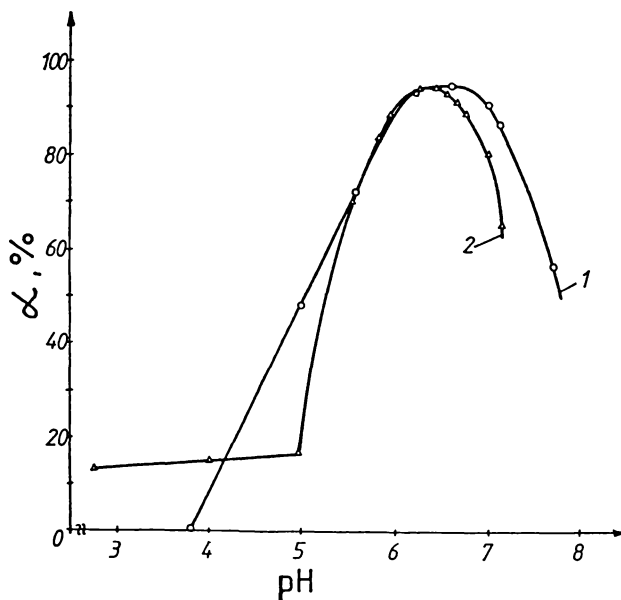


Figura 10. Dependența gradului de separare a zincului și fierului (α) de pH-ul masei de reacție, pentru soluții cu conținut diferit de clorură ferică, la 25°C.

1- 0 g/l Fe³⁺ [1]; 2- 18 g/l Fe³⁺.

- Raportul NH₃:(Zn²⁺ + Fe³⁺)

Datele experimentale privind influența gradului de separare a zincului de raportul NH₃:(Zn²⁺ + Fe³⁺) (masic și molar) sunt prezentate în tabelele 7 și 8, respectiv în figurile 11 și 12.

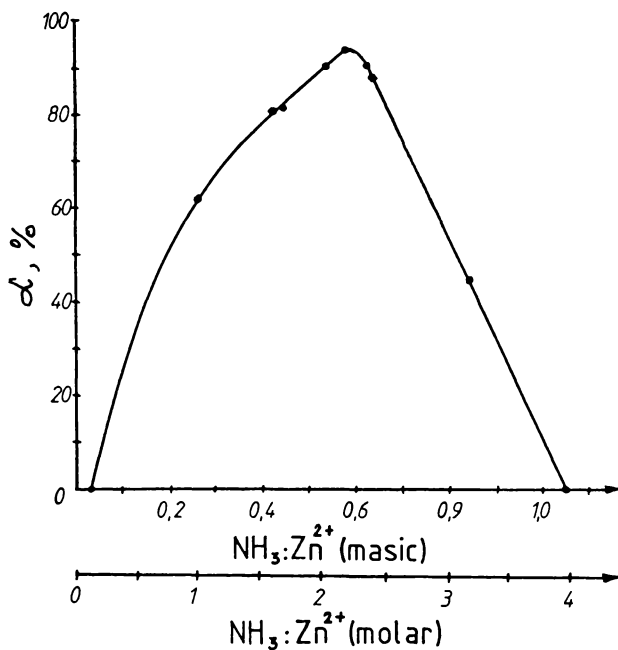


Figura 11. Dependența gradului de separare a zincului și fierului (α) de raportul $\text{NH}_3:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ (masic și molar), pentru soluția reziduală cu un conținut de 437 g/l ZnCl_2 și 1,8 g/l Fe^{3+} , la 25°C.

Din aceste date se observă că gradul maxim de separare a zincului se realizează într-un domeniu foarte îngust de variație a raportului $\text{NH}_3:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$.

Prin urmare, pentru realizarea unui grad maxim de separare a zincului din soluțiile de clorură de zinc, este necesar ca procesul de neutralizare cu amoniac să fie condus cu multă atenție.

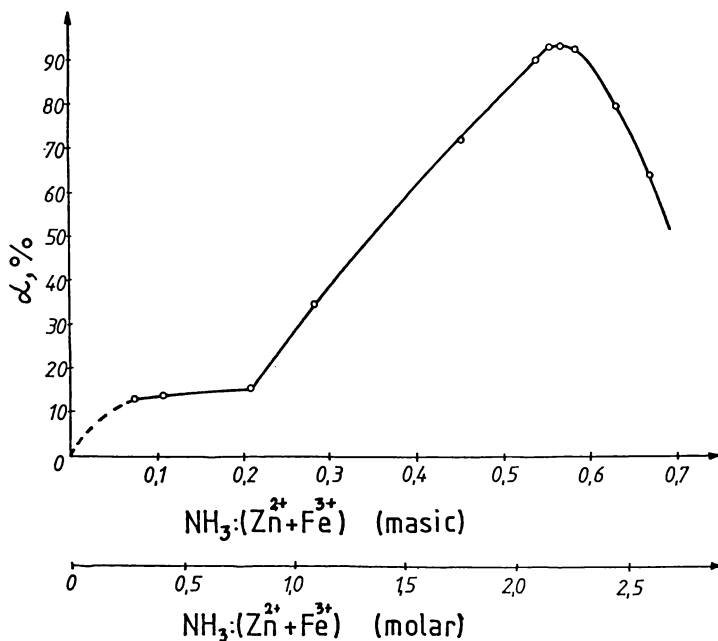


Figura 12.Dependența gradului de separare a zincului și fierului (α) de raportul

$NH_3:(Zn^{2+} + Fe^{3+})$ (masic și molar), pentru soluția reziduală cu

un conținut de 528 g/l $ZnCl_2$ și 18 g/l Fe^{3+} , la 25°C.

- Concentrația clorurii ferice

Datele experimentale referitoare la influența concentrației clorurii ferice asupra gradului de separare a zincului sunt prezentate în tabelul 9.

Tabelul 9. Dependența gradului de separare a zincului de conținutul de Fe^{3+} pentru o soluție cu un conținut de 528 g/l $ZnCl_2$, pH=6,5, la 25°C.

Fe^{3+} , g/l	1,12	5,15	10,08	14,67	18,14
α , %	93,06	93,06	93,06	93,06	93,41

Din aceste date rezultă că la pH-ul optim, gradul de separare a zincului din soluție nu depinde practic de concentrația clorurii ferice.

- Temperatura

Datele experimentale referitoare la influența temperaturii asupra gradului de separare a zincului sunt prezentate în tabelul 10.

Tabelul 10. Dependența gradului de separare a zincului de temperatură, pentru o soluție cu un conținut de 528 g/l $ZnCl_2$ și 1,8 g/l Fe^{3+} , la pH=6,4.

Temperatura, °C	20	35	45	55	65
α , %	95,14	95,31	95,64	95,85	95,56

Din aceste date rezultă că, la pH-ul optim, gradul de separare a zincului din soluție nu depinde practic de temperatură.

Se poate considera că temperatura optimă a procesului este de 25°C, deoarece în condiții optime de pH, se obține un precipitat de clorură de zinc-amoniac ușor de decantat și filtrat.

- Durata procesului

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

--- // ---

Condițiile optime ale procesului, ce determină un grad maxim de separare a zincului, respectiv formarea unui precipitat ușor de decantat și filtrat ($\alpha=95\%$), sunt: pH=6,2-6,4, temperatura 25°C și durata procesului de 60 minute.

2. Studii asupra compoziției chimice a produșilor obținuți

Datele experimentale asupra compoziției chimice a unor produși obținuți sunt redate în tabelele 11 și 12.

Tabelul 11. Compoziția chimică a produșilor obținuți la neutralizarea cu amoniac a soluției cu un conținut de 528 g/l $ZnCl_2$ și 1,8 g/l Fe^{3+} în funcție de pH-ul masei de reacție, la 25°C.

Nr. crt.	pH	Conținut, %		$NH_3 : Zn^{2+}$ (molar)
		N	Zn	
1	5,1	16,36	37,80	2,00
2	5,5	15,90	38,20	1,95
3	5,7	16,79	37,74	2,05
4	5,9	16,40	37,70	2,00
5	6,0	16,76	38,17	2,02
6	6,7	16,24	38,22	1,96
7	7,0	16,21	38,40	1,95
8	7,0	15,50	37,12	1,93
9	7,5	15,93	38,36	1,93

Tabelul 12. Compoziția chimică a produșilor obținuți la neutralizarea cu amoniac a soluției cu un conținut de 528 g/l $ZnCl_2$ și 18 g/l Fe^{3+} în funcție de pH-ul masei de reacție, la 25°C.

Nr. crt.	pH	Conținut, %			
		N	Zn	Cl	Fe
1	5,0	11,23	26,93	40,72	8,50
2	5,1	13,75	29,97	42,64	5,50
3	5,5	16,47	31,74	43,14	2,90
4	5,9	16,88	31,28	43,50	2,50
5	6,5	16,49	31,27	43,29	2,47
6	7,1	14,82	31,78	40,91	4,54

Din datele experimentale prezentate rezultă că în cazul apelor reziduale cu un conținut mic de fier compoziția produșilor finiți nu depinde practic de pH-ul masei de reacție (pH=5-7). Produșii conțin cca. 16% azot și 38% zinc, respectiv un raport molar $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}=2$, ceea ce corespunde formulei clorurii complexe de zinc-amoniac $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

În cazul apelor reziduale cu un conținut mai ridicat în fier compoziția produșilor finiți depinde de pH-ul masei de reacție. Componentul de bază este clorura complexă de zinc-amoniac $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Produșii mai conțin fier sub formă de FeOOH și într-o anumită proporție NH_4Cl .

3. Studii roentgenografice

Unele produse obținute au fost supuse analizei röntgenografice.

Difractogramele obținute sunt asemănătoare pentru toate produsele analizate (figura 13) indicând aceeași compoziție de fază și structură. Componentul de bază pus în evidență este clorura de zinc-amoniac $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, ceea ce coincide cu datele din literatură [105]. În figura 14 este redată diagrama de raze X construită pe baza difractogramelor produselor analizate.

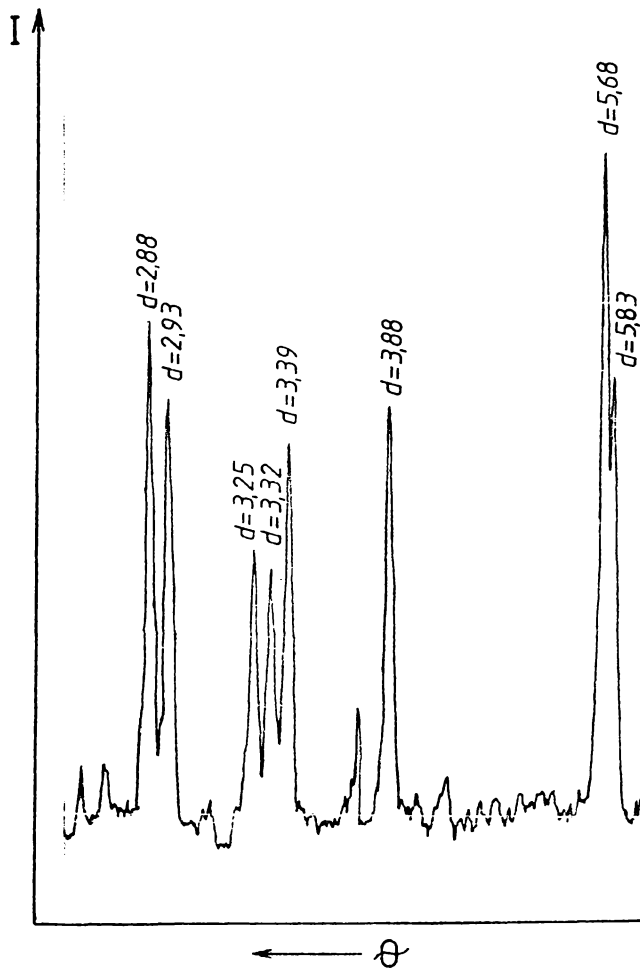


Figura 13. Difractograma produsului obținut la pH=6,7 și 25°C

COMPONENT / θ		17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7
Zn(NH ₃) ₂ Cl ₂												
Nr.	pH											
1	5,1											
2	6,0											
3	6,73											
4	7,5											

Figura 14. Diagrama de raze X pentru unii produși obținuți.

4. Studii IR

Produșii obținuți experimental au fost supuși analizei spectrofotometrice de absorbție în infraroșu. Spectrele IR sunt asemănătoare.

Cu ajutorul spectrului IR s-au stabilit domeniile de frecvență ale unor benzi caracteristice (tabelul 13).

Tabelul 13. Domeniile de frecvență ale benzilor caracteristice din spectrul IR (figura 15).

Gruparea	Domeniul de frecvență (ν , cm^{-1})
NH ₃	3340, 1600, 1250
NH ₂	3270, 1600, 1400
Fe-O	685-645, 425

Aceste date sunt în concordanță cu cele din literatura de specialitate [106-108].

Ele confirmă că în procesul de prelucrare cu amoniac a soluțiilor de clorură de zinc cu conținut de clorură de fier rezultă produse al căror component de bază este clorura de zinc- amoniac $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$.

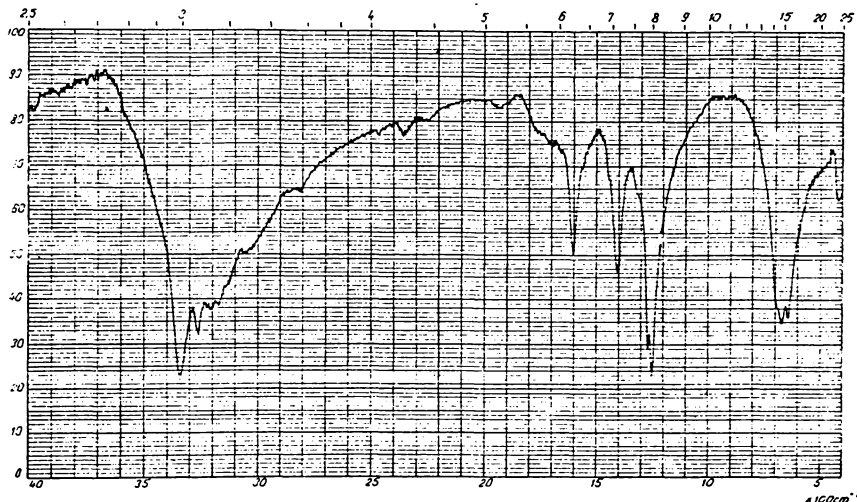


Figura 15. Spectrul IR pentru produsul obținut la pH=6,5, pentru o soluție cu un conținut de 528 g/l $ZnCl_2$ și 18 g/l Fe^{3+} , la 25°C.

5. Studii termogravimetrice și termodiferențiale

În vederea determinării stabilității termice și a compoziției, produșii obținuți au fost supuși unui studiu termogravimetric și termodiferențial. Curbele termogravimetrice și termodiferențiale sunt asemănătoare pentru toate probele studiate (figura 16).

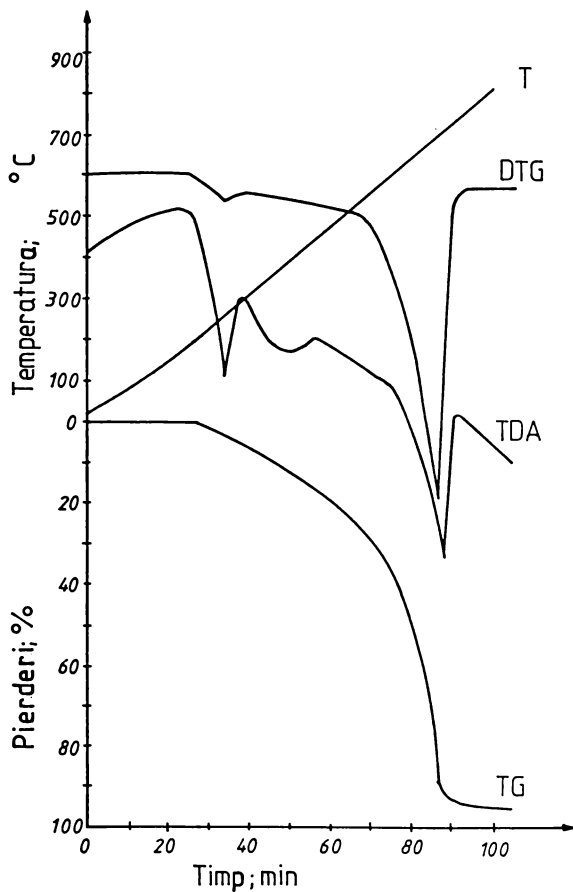


Figura 16.Curbele T,TG, TDA, DTG pentru produsul obținut la pH=6,7.

Din termogramă rezultă că procesul de descompunere al produsului decurge în patru etape.

Prima etapă, în intervalul 20-300°C, se caracterizează prin pierderi mici, când are loc eliminarea apei din $\text{Fe}(\text{OH})_3$ și descompunerea NH_4Cl .

A doua etapă, în intervalul 300-530°C, se caracterizează printr-o viteză mai mare de descompunere și pierderi de masă mai mari, când se elimină amoniacul din clorura complexă. Etapa a treia, în intervalul 530-710°C, se caracterizează printr-o viteză foarte mare a procesului de descompunere și pierderi mari, când are loc volatilizarea clorurii de zinc.

Ultima etapă, la temperaturi mai mari de 710°C, se caracterizează prin pierderi mici determinate de volatilizarea restului de clorură de zinc.

Efectele termice caracteristice minimelor ce apar la 260°C, 400°C și 730°C corespund descompunerii $\text{Fe}(\text{OH})_3$ și NH_4Cl , eliminării amoniacului din clorura complexă de zinc-amoniac și respectiv volatilizării clorurii de zinc.

Studiile efectuate relevă ca și component de bază al produșilor obținuți clorura de zinc-amoniac $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

Produșii obținuți sunt stabili termic până la temperaturi de 210°C.

Prin urmare, clorura de zinc-amoniac poate fi folosită la obținerea îngrășămintelor complexe NP și NPK cu microelementul zinc prin introducerea acesteia în procesul tehnologic, direct în topitură, înainte de granulare.

6. Concluzii

Tratarea cu amoniac a soluțiilor reziduale cu conținut ridicat de clorură de zinc poate constitui o metodă de purificare primară a acestora. Desfășurarea procesului în condițiile optime determinate experimental conduce la o purificare avansată a soluțiilor reziduale. În același timp se obține clorura de zinc-amoniac, produs important pentru industria îngrășămintelor cu microelemente.

CAPITOLUL V

STUDII ASUPRA PROCESULUI DE SEPARARE A FIERULUI DIN SOLUȚII REZIDUALE CU CONȚINUT RIDICAT DE CLORURĂ DE ZINC [109, 110]

1. Generalități

Apele reziduale, rezultate din anumite procese industriale (proces de zincare), conțin clorură de zinc (~35%) și clorură de fier (~3%).

Prin tratarea cu amoniac a acestor ape se pot elimina concomitent, atât clorul, cât și zincul, sub formă de cloruri complexe de zinc-amoniac [41,42], care înglobează și fierul [42].

Valorificarea zincului sub forma unor produși utili de puritate înaltă presupune separarea în prealabil, a fierului din aceste ape reziduale.

În această lucrare se redau studiile de laborator asupra procesului de separare a fierului din soluții reziduale cu conținut ridicat de clorură de zinc, prin prelucrare cu amoniac.

2. Modul de lucru

Un volum determinat de soluție de clorură de zinc cu conținut de clorură ferică s-a neutralizat cu amoniac (în soluție), sub continuă agitare, la temperatură constantă și la o valoare bine definită a pH-ului masei de reacție. Precipitatul format s-a separat de soluție prin filtrare sub vid. În filtrat s-a determinat conținutul în zinc și fier rezidual, iar în produsul solid conținutul de zinc, fier, clor și azot.

Conținutul de zinc a fost determinat complexometric [111], iar conținutul de fier prin metoda spectrofotometrică cu acid sulfosalicilic [104].

Conținutul de azot s-a determinat prin metoda volumetrică clasică [103].

Conținutul de clor s-a determinat prin metoda volumetrică clasică [103].

3. Studii asupra procesului de separare a fierului din soluție [109, 110].

a. pH-ul masei de reacție.

Parametrul de control al procesului de neutralizare cu amoniac a soluțiilor de clorură de zinc cu conținut de clorură ferică, fiind pH-ul masei de reacție, în cercetările de laborator s-a urmărit dependența pH-ului masei de reacție de raportul molar $\text{NH}_3:\text{Fe}^{3+}$ la raport constant $\text{Zn}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$, în soluție. Datele experimentale obținute sunt redată în tabelul 14 și figura 17.

Din datele experimentale se observă o dependență bine definită între pH-ul masei de reacție și raportul $\text{NH}_3:\text{Fe}^{3+}$. Soluțiile reziduale au un caracter acid ($\text{pH}=0,2$). Curba dependenței pH-ului prezintă trei inflexiuni (la $\text{pH}=0,5$; $\text{pH}=1$; $\text{pH}=2,5$). Primul domeniu ($\text{NH}_3:\text{Fe}^{3+}<1,5:1$) se caracterizează printr-o valoare constantă a pH-ului ($\text{pH}=0,5$). În acest domeniu are loc neutralizarea acidității libere a soluției.

La raport $\text{NH}_3:\text{Fe}^{3+}=(1,5-1,75):1$ pH-ul crește brusc datorită apariției formei coloidale a compușilor fierului.

În intervalul $\text{NH}_3:\text{Fe}^{3+}=(1,75\div 2,5):1$ pH-ul crește lent datorită formării, în proporție mare, a compușilor fierului în formă coloidală.

Tabelul 14. Dependența pH-ului masei de reacție de raportul $\text{NH}_3:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$

(masic și molar), pentru o soluție cu 18 g/l Fe^{3+} , la raport molar

$\text{Zn}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=10:1$, la 25°C.

Nr. crt.	$\text{NH}_3:(\text{Zn}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$		$\text{NH}_3:\text{Fe}^{3+}$		pH
	masic $\cdot 10^2$	molar	masic	molar	
1	0	0	0	0	0,2
2	0,73	0,028	0,088	0,29	0,6
3	2,90	0,011	0,355	1,17	0,6
4	3,65	0,140	0,444	1,46	0,6
5	4,36	0,160	0,573	1,76	1,0
6	5,10	0,190	0,622	2,05	1,0
7	5,84	0,220	0,711	2,34	1,2
8	6,57	0,250	0,800	2,64	1,6
9	7,01	0,265	0,853	2,81	2,0
10	7,31	0,276	0,880	2,90	2,6
11	7,74	0,290	0,942	3,10	2,9
12	8,04	0,300	0,977	3,22	3,3
13	8,47	0,320	1,031	3,40	3,5
14	8,77	0,330	1,066	3,51	4,0

Domeniul $\text{NH}_3:\text{Fe}^{3+}=(2,5\div 3):1$ se caracterizează printr-o creștere bruscă a pH-ului. În acest domeniu compușii coloidali flocoleză.

La raport $\text{NH}_3:\text{Fe}^{3+}>3:1$ pH-ul crește datorită neutralizării acidității soluției. Aceste date sunt în concordanță cu datele obținute anterior, privind neutralizarea cu amoniac a soluțiilor de clorură de zinc cu conținut de clorură de fier [42].

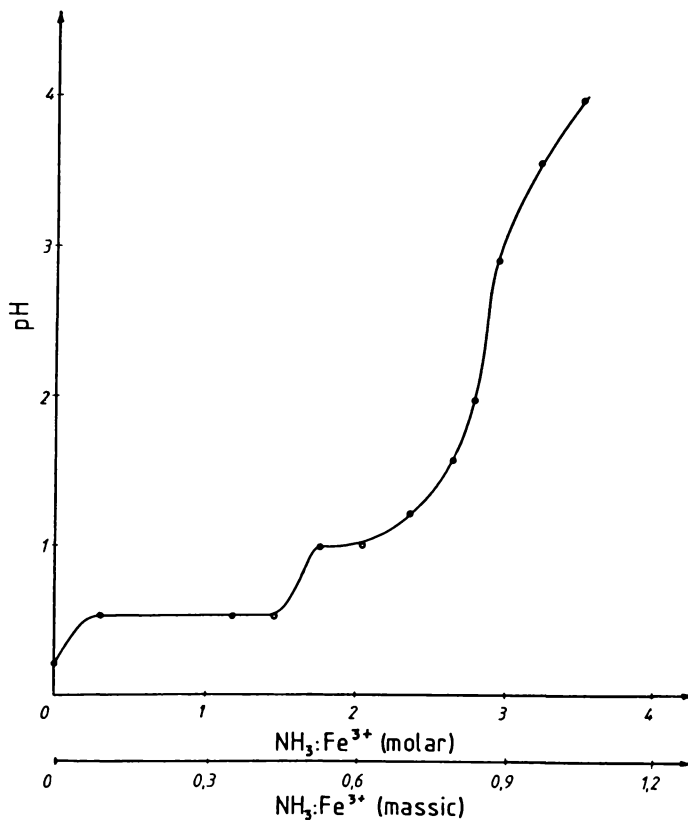


Figura 17. Dependența pH-ului masei de reacție de raportul $\text{NH}_3:\text{Fe}^{3+}$ (masic și molar), pentru o soluție cu conținut de 18 g/l Fe^{3+} , la raport molar $\text{Zn}^{2+}:\text{Fe}^{3+}=10:1$, la 25°C.

b. Gradul de separare a fierului din soluție.

Pentru stabilirea condițiilor optime ale procesului de separare a fierului din soluție, s-a studiat influența unor factori (pH-ul final al masei de reacție, concentrația fierului în soluție, temperatura, durata procesului) asupra gradului de separare a fierului.

-pH-ul masei de reacție.

Datele experimentale privind influența pH-ului masei de reacție supra gradului de separare a fierului sunt redată în tabelul 15.

Tabelul 15. Dependența gradului de separare a fierului de pH-ul masei de reacție pentru o soluție cu un conținut de 18 g/l Fe^{3+} , la raport molar $Zn^{2+}:Fe^3 = 10:1$, la diferite temperaturi.

25°C	pH	2	2,9	3,5	4,0
	α , %	99,50	99,90	99,86	99,50
45°C	pH	1,4	1,9	3,0	-
	α , %	99,80	99,70	99,70	-

Din datele experimentale rezultă că gradul de separare a fierului în limita de $pH=1,5\div 4$ practic atinge valoarea maximă și nu depinde de pH. pH-ul optim poate fi considerat 2,5-3, când se obține și un precipitat de fier ușor de decantat și filtrat.

-Temperatura.

Datele experimentale privind influența temperaturii asupra gradului de separare a fierului din soluție sunt redată în tabelul 15. Din aceste date rezultă că practic, în condițiile optime de pH, gradul de separare a fierului nu depinde de temperatură. Temperatura însă influențează în oarecare măsură gradul de floculare a precipitatului separat. Temperatura optimă poate fi considerată $35 \div 45^\circ C$.

-Concentrația fierului.

Datele privind influența concentrației Fe^{3+} din soluție asupra gradului de separare al fierului sunt redată în tabelul 16.

Se constată că la pH-ul optim și temperatura de 25°C, gradul de separare a fierului din soluție este practic $\alpha=100\%$, indiferent de concentrația fierului în soluția inițială. Conținutul de fier în soluția reziduală finală este sub 10 mg/l.

Tabelul 16. Dependența gradului de separare a fierului din soluția de clorură de zinc, de concentrația fierului, la raport molar $Zn^{2+}:Fe^{3+}=10:1$, la 25°C, timp de reacție 60 minute.

Concentrația Fe^{3+} , g/l	18,00	1,80	0,18
α , %	99,9	~ 100	~ 100
pH	2,9	2,9	3,2

-Durata procesului.

Din datele experimentale rezultă că pentru obținerea unui precipitat flocculat, ușor de filtrat, este necesară o durată a procesului de cca. 60 minute.

--- \\ ---

Condițiile optime ale procesului de separare a fierului prin prelucrarea cu amoniac a soluțiilor de clorură de zinc cu conținut de clorură de fier, ce determină un grad maxim de separare a fierului, $\alpha \approx 100\%$, respectiv formarea unui precipitat ușor de decantat și filtrat sunt: pH=2,5÷3, temperatura 35÷45°C și durata procesului 60 minute.

4. Studii asupra compoziției chimice a produșilor obținuți [109].

Datele experimentale asupra compoziției chimice a unor produse obținute la tratarea cu amoniac a soluțiilor de clorură de zinc, cu conținut de clorură de fier, sunt redate în tabelul 17.

Din aceste date rezultă că precipitatul de hidroxid feric are înglobat clorură de zinc și clorură de amoniu, în proporție importantă și poate fi folosit ca îngrășământ primar cu microelementele fier și zinc sau la obținerea îngrășămintelor cu microelemente.

Tabelul 17. Compoziția precipitatului de fier obținut.

Nr. probei	pH	Temperatura, °C	Compoziția, raport molar			
			Fe ³⁺	Zn ²⁺	N	Cl
1	3	25	1	2,00	0,63	4,728
2	4	25	1	1,65	0,45	3,775
3	5	45	1	1,35	0,59	3,604

5. Concluzii

Prin prelucrarea cu amoniac a soluțiilor reziduale de clorură de zinc cu conținut de clorură de fier se elimină fierul, iar soluțiile obținute pot fi recirculate în proces sau pot fi folosite la obținerea unor compuși ai zincului de puritate înaltă.

Între raportul $\text{NH}_3:\text{Fe}^{3+}$ și pH-ul masei de reacție există o dependență bine definită. Cercetările experimentale privind influența diferiților factori asupra gradului de separare a fierului din soluțiile de clorură de zinc au permis să se stabilească condițiile optime ale procesului de separare practică totală, a fierului din aceste soluții. Studiile efectuate asupra compoziției chimice a precipitatului de fier format arată că acesta poate fi utilizat ca îngrășământ primar cu microelementele zinc și fier sau la obținerea îngrășămintelor cu microelemente.

CAPITOLUL VI

STUDII ASUPRA PROCESULUI DE SEPARARE A ZINCULUI DIN SOLUȚII REZIDUALE SUB FORMĂ DE FOSFAȚI [112]

1. Generalități

În industria metalurgică, în procesele de zincare, precum și la prelucrarea deșeurilor de zinc cu acid clorhidric rezultă soluții reziduale cu conținut ridicat în clorură de zinc, din care zincul poate fi valorificat în îngrășăminte primare: fosfat de zinc-amoniu [113-115] sau cloruri de zinc-amoniac [4, 1, 42, 109, 110].

La prelucrarea soluțiilor reziduale de clorură de zinc cu amoniac în soluție, la pH=6,5 se realizează un grad de separare a zincului de cca. 96% sub formă de clorură de zinc-amoniac [4, 1, 42]. În acest proces rezultă ape reziduale ce conțin 10-20 g/l $ZnCl_2$ și care nu pot fi deversate în emisar. Ca atare este necesar să se reducă conținutul de zinc, iar acesta să fie valorificat sub formă de produși utili.

În lucrarea de față se prezintă studiile de laborator asupra procesului de tratare cu acid fosforic și hidroxid sau carbonat de sodiu a soluțiilor rezultate în urma prelucrării cu amoniac a soluțiilor concentrate de clorură de zinc.

2. Modul de lucru

La un volum bine determinat de soluție reziduală (20 g/l ZnCl_2 și $\text{pH}=6,5$) s-a adăugat sub continuă agitare soluție de acid fosforic (32% P_2O_5) pentru realizarea unui raport molar $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{Zn}^{2+}$ dat.

Masa de reacție rezultată s-a neutralizat cu o soluție de hidroxid sau carbonat de sodiu (5%) sub continuă agitare, la temperatura de 25°C .

Masei de reacție i s-a determinat pH-ul la diferite rapoarte $\text{NaOH}:\text{Zn}^{2+}$.

Produsul precipitat s-a separat prin filtrare sub vid, s-a uscat în etuvă la 50°C și s-a analizat. În filtrat s-a determinat conținutul de zinc rezidual [111].

Pentru determinarea pH-ului masei de reacție s-a utilizat un pH-metru OP-20 l/ Radelkis.

Conținutul în zinc s-a determinat prin metoda complexometrică în prezență de eriocrom T [111]. Conținutul în azot s-a determinat prin metoda Kjeldhal [103].

3. Studii asupra procesului de separare a zincului din soluțiile reziduale

În procesul de neutralizare cu hidroxid sau carbonat de sodiu a soluțiilor reziduale de clorură de zinc trate cu acid fosforic are loc o modificare a pH-ului masei de reacție și formarea unui precipitat de fosfați de zinc.

Cercetările de laborator au urmărit, pe de o parte, dependența pH-ului masei de reacție de raportul $\text{NaOH}:\text{Zn}^{2+}$, iar pe de altă parte, stabilirea condițiilor optime pentru realizarea unui grad maxim de separare a zincului din soluție.

a. pH-ul masei de reacție

Deoarece pH-ul masei de reacție reprezintă parametrul de control al procesului de neutralizare cu hidroxid de sodiu, s-a determinat dependența pH-ului de raportul $\text{NaOH}:\text{Zn}^{2+}$. Datele experimentale sunt redată în tabelul 18 și figura 18.

Tabelul 18. Dependența pH-ului masei de reacție de raportul $\text{NaOH}:\text{Zn}^{2+}$ (molar și masic) pentru o soluție cu 20 g/l ZnCl_2 , la un raport molar $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{Zn}^{2+}=2:3$, la 25°C (neutralizare cu NaOH).

Nr. crt.	pH	$\text{NaOH} : \text{Zn}^{2+}$	
		molar	masic
1	3,5	0	0
2	3,6	1,160	0,100
3	3,8	0,350	0,220
4	3,8	0,390	0,240
5	3,9	0,440	0,270
6	4,0	0,470	0,290
7	4,3	0,480	0,295
8	5,4	0,511	0,317
9	5,9	0,548	0,340
10	6,1	0,590	0,366
11	6,3	0,629	0,390
12	6,5	0,709	0,440
13	7,0	0,871	0,540
14	7,3	1,025	0,636
15	7,5	1,103	0,684
16	7,7	1,182	0,733
17	7,9	1,338	0,830
18	8,2	1,656	1,027
19	8,4	1,967	1,220
20	8,4	2,289	1,420

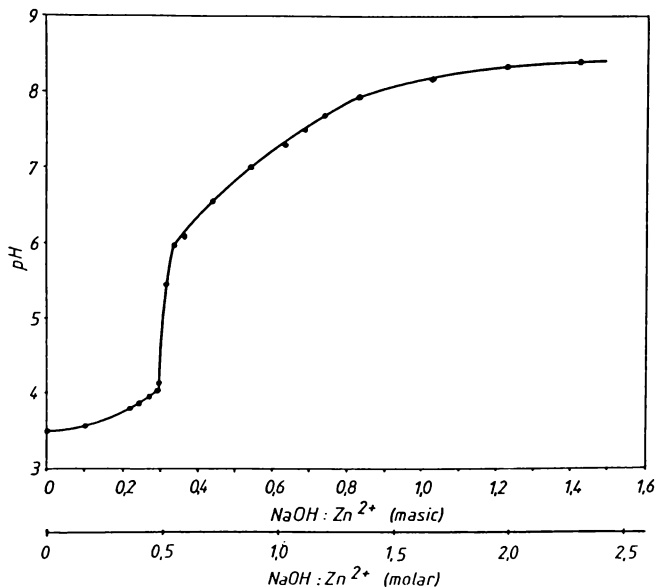


Figura 18. Dependența pH-ului masei de reacție de raportul $\text{NaOH}:\text{Zn}^{2+}$ (molar și masic) pentru o soluție cu un conținut de 20 g/l ZnCl_2 , la raport molar $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{Zn}^{2+} = 2:3$ și 25°C.

Din datele experimentale se constată o dependență bine definită între pH-ul masei de reacție și raportul $\text{NaOH}:\text{Zn}^{2+}$ (masic și molar) pentru toate soluțiile studiate. După adăugarea de acid fosforic soluțiile au un caracter acid, având $\text{pH}=3,5$.

pH-ul masei de reacție variază odată cu mărirea cantității de hidroxid de sodiu adăugate, respectiv cu mărirea raportului $\text{NaOH}:\text{Zn}^{2+}$. Odată cu mărirea raportului $\text{NaOH}:\text{Zn}^{2+}$ pH-ul masei de reacție crește lent până la $\text{pH}=4,3$, apoi brusc până la $\text{pH}=6,3$ și din nou lent.

b. Gradul de separare

Pentru stabilirea condițiilor optime ale procesului de separare a zincului din soluțiile reziduale prin tratare cu acid fosforic și neutralizare cu hidroxid de sodiu, respectiv carbonat de sodiu, s-a studiat influența anumitor factori (pH-ul masei de reacție, natura neutralizantului, raportul $\text{NaOH}:\text{Zn}^{2+}$, temperatura, durata procesului).

-pH-ul masei de reacție

Datele experimentale privind dependența gradului de separare a zincului din soluție de pH-ul masei de reacție, la neutralizarea cu soluție de hidroxid de sodiu, respectiv carbonat de sodiu, sunt redate în tabelele 19 și 20, precum și în figurile 19 și 20.

Tabelul 19. Dependența gradului de separare a zincului (α) de pH-ul final al masei de reacție pentru o soluție cu 20 g/l ZnCl_2 , la diferite rapoarte molare $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{Zn}^{2+}$ și 25°C (neutralizare cu NaOH).

Nr. crt.	pH	$\alpha, \%$		
		$\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{Zn}^{2+}$		
		0,666	0,737	1,33
1	3,5	23,0	25,0	34,0
2	4,0	48,2	65,1	89,5
3	5,0	64,2	71,0	94,8
4	6,0	67,0	72,0	95,8
5	6,7	65,0	71,8	96,5
6	7,6	48,0	71,1	94,5
7	8,8	-	62,1	71,1

Tabelul 20. Dependența gradului de separare a zincului (α) de pH-ul final al masei de reacție pentru o soluție cu 20 g/l $ZnCl_2$, la raport molar

$H_3PO_4 : Zn^{2+} = 1,33 : 1$, la 25°C (neutralizare cu Na_2CO_3).

Nr.crt.	pH	α , %
1	3,5	35,0
2	4,0	75,1
3	5,0	94,6
4	6,0	95,6
5	7,0	93,1
6	8,0	92,0
7	8,9	73,1

Din datele experimentale rezultă că gradul de separare a zincului din soluție depinde de pH-ul masei de reacție, la raport molar $H_3PO_4 : Zn^{2+}$ constant.

Gradul de separare al zincului crește brusc odată cu mărirea pH-ului masei de reacție, până la pH=4, cunoaște o variație lentă în domeniul pH=4-5, rămâne practic constant în domeniul de pH=5-7,5 și apoi scade brusc (raport molar $H_3PO_4 : Zn^{2+} = 0,733$).

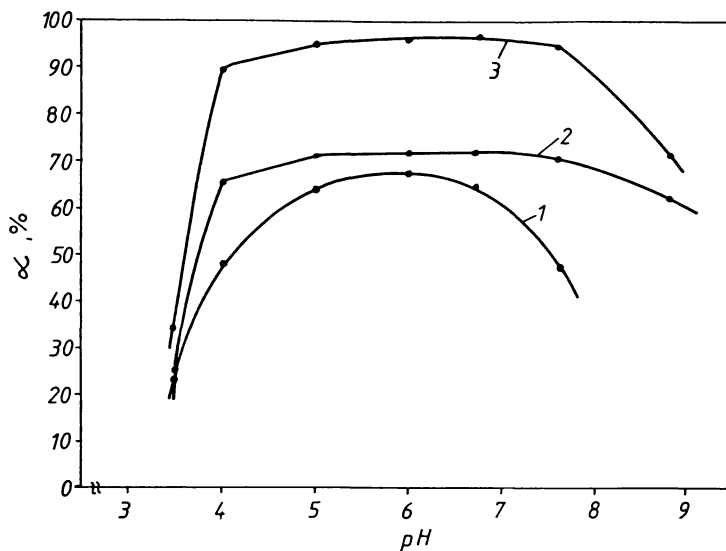


Figura 19. Dependența gradului de separare a zincului de pH-ul masei de reacție pentru o soluție cu un conținut de 20 g/l $ZnCl_2$, la diferite rapoarte

$H_3PO_4:Zn^{2+}$ și 25°C (neutralizare cu NaOH).

1- 0,667; 2- 0,733; 3- 1,333

Gradul de separare, pentru același raport $H_3PO_4:Zn^{2+}$ este practic identic, nu depinde de natura agentului de neutralizare (soluție de NaOH sau Na_2CO_3).

pH-ul optim pentru realizarea unui grad maxim de separare a zincului din soluție este pH=5-7.

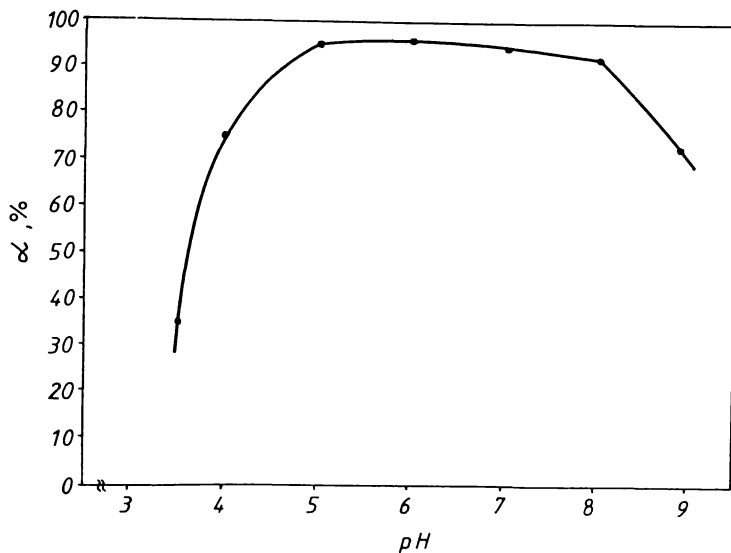


Figura 20. Dependența gradului de separare a zincului de pH-ul masei de reacție pentru o soluție cu un conținut de 20 g/l $ZnCl_2$, la raport molar $H_3PO_4:Zn^{2+} = 1,33:1$ și 25°C (neutralizare cu Na_2CO_3).

-Raportul $H_3PO_4:Zn^{2+}$

Datele experimentale privind dependența gradului de separare a zincului de raportul $H_3PO_4:Zn^{2+}$ (masic și molar) sunt redată în tabelul 21 și figurile 19 și 21.

Gradul de separare a zincului depinde de raportul $H_3PO_4:Zn^{2+}$.

La pH constant (figura 21) gradul de separare a zincului se mărește odată cu creșterea raportului $H_3PO_4:Zn^{2+}$, atinge o valoare maximă la un raport molar bine definit ($H_3PO_4:Zn^{2+} = 1,33:1$) și apoi se micșorează brusc.

Tabelul 21. Dependența gradului de separare (α) de raportul $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{Zn}^{2+}$ (masic și molar) pentru o soluție cu 20 g/l ZnCl_2 , la pH=6 și 25°C (neutralizare cu NaOH).

Nr. crt.	$\text{H}_3\text{PO}_4:\text{Zn}^{2+}$		α , %
	molar	masic	
1	0,667	1,0 13	67,0
2	0,733	1,1 14	72,0
3	1,000	1,5 19	85,0
4	1,200	1,823	91,5
5	1,333	2,025	95,8
6	1,400	2,127	92,0
7	1,640	2,492	86,0

Prin urmare gradul maxim de separare a zincului ($\alpha=96\%$) corespunde unui raport molar $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{Zn}^{2+}=1,33:1$ pentru domeniul optim de pH=5-7.

-Temperatura

Cercetările experimentale au arătat că atât în cazul procesului de neutralizare a masei de reacție cu o soluție de hidroxid de sodiu, cât și în cazul neutralizării cu o soluție de carbonat de sodiu, temperatura de 25°C asigură obținerea unui precipitat ușor de decantat, filtrat și spălat.

-Durata procesului

Pe baza datelor experimentale s-a stabilit că pentru realizarea unui precipitat de fosfați de zinc ușor de decantat, filtrat și spălat în condiții optime, este necesar un timp de cca. 60 minute.

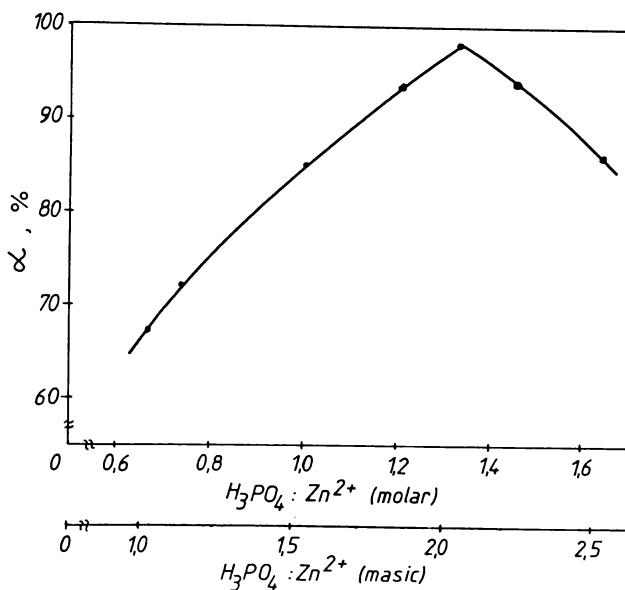


Figura 21. Dependența gradului de separare a zincului de raportul $H_3PO_4 : Zn^{2+}$ (molar și masic) pentru o soluție cu un conținut de 20 g/l $ZnCl_2$, la pH=6 și 25°C (neutralizare cu NaOH).

--- // ---

Condițiile optime ale procesului de prelucrare a soluțiilor reziduale de clorură de zinc cu acid fosforic și hidroxid sau carbonat de sodiu, ce determină un grad maxim de separare ($\alpha=96\%$ și o concentrație reziduală de 0,7 g/l $ZnCl_2$), respectiv formarea unui precipitat ușor de decantat, filtrat și spălat sunt: pH=5-7, raport molar $H_3PO_4 : Zn^{2+}=1,33 : 1$, temperatura 25°C și durata procesului 60 minute.

4. Studii asupra compoziției chimice a produșilor obținuți

Datele experimentale privind compoziția medie a produșilor obținuți sunt redată în tabelul 22.

Tabelul 22. Compoziția chimică medie a produșilor obținuți

Componenți	P ₂ O ₅	Zn	N
%	35,8	31,5	2,8

Din aceste date rezultă că produsele obținute în procesul de prelucrare a soluțiilor reziduale de clorură de zinc cu acid fosforic și hidroxid de sodiu sau carbonat de sodiu au drept componenți de bază fosfații: ZnHPO₄ · 3H₂O (62,5%) și ZnNH₄PO₄ (37,5%).

Produsele obținute sunt total solubile în citrat de amoniu și deci asimilabile de către plante. Ele pot fi folosite ca îngrășământ primar cu microelementul zinc, la obținerea îngrășămintelor complexe de bază cu microelementul zinc.

5. Concluzii

Prelucrarea soluțiilor reziduale de clorură de zinc cu acid fosforic și hidroxid de sodiu sau carbonat de sodiu permite o recuperare avansată a zincului sub formă de fosfați de zinc. Intre raportul NaOH:ZN²⁺ și pH-ul masei de reacție există o dependență bine definită, pH-ul masei de reacție constitind parametrul de control al procesului.

Cercetările experimentale privind influența diferiților factori asupra gradului de separare a zincului din soluțiile reziduale de clorură de zinc, au permis stabilirea condițiilor optime ale procesului de obținere a fosfaților de zinc.

Produsele obținute în condii optime au ca și componenți principali: fosfatul de zinc $\text{ZnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ și fosfatul de zinc- amoniu ZnNH_4PO_4 .

Prin acest proces se asigură valorificarea zincului sub forma unor produși utili și o purificare avansată a apelor reziduale de ionii de zinc și de amoniu.

CAPITOLUL VII

STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBȚINERE A CARBONAȚILOR DE ZINC DIN SOLUȚII REZIDUALE DE CLORURĂ DE ZINC

1. Generalități

În anumite ramuri industriale, precum și la prelucrarea deșeurilor de zinc cu acid clorhidric rezultă soluții reziduale de clorură de zinc.

Așa cum s-a arătat anterior, dacă conținutul de clorură de zinc este mai mare de 20 g/l, zincul se poate valorifica sub formă de cloruri de zinc-amoniac.

La un conținut sub 20 g/l clorură de zinc în apele reziduale, zincul poate fi valorificat prin alte metode.

În lucrarea de față se prezintă cercetările de laborator, asupra procesului de tratare a soluțiilor de clorură de zinc cu soluții de carbonat de sodiu în vederea valorificării zincului sub formă de carbonați bazici.

2. Modul de lucru

Un volum bine determinat de soluție reziduală de clorură de zinc (10 g/l $ZnCl_2$) s-a neutralizat cu soluție de carbonat de sodiu (3 l g/l), sub continuă agitare, la temperatură constantă și o valoare bine definită a pH-ului masei de reacție.

Produsul precipitat, separat de soluție prin filtrare, a fost uscat în etuvă, la 50°C. În filtrat s-a determinat conținutul de zinc rezidual, iar produsul solid a fost supus unui studiu complex (analiză chimică, röntgenografică, IR, termogravimetrică și termodiferențială).

Pentru determinarea pH-ului masei de reacție s-au utilizat un pH-metru OP-201 și Radelkis. Conținutul în zinc s-a determinat prin metoda complexometrică în prezență de eriocrom T [111]. Pentru analiza röntgenografică s-a întrebuințat un difractometru TUR M-61 cu radiația $K_{\alpha Fe}$. Spectrele IR s-au înregistrat la un spectrofotometru SPECORD IR-75, în intervalul de frecvență 500-4000 cm^{-1} , folosind metoda pastilării cu bromură de potasiu [106]. Pentru analiza termogravimetrică s-a folosit un derivatograf PAULIK-PAULIK-ERDELY.

3. Studii asupra procesului de separare a zincului din soluție

Prin tratarea cu carbonat de sodiu a soluțiilor de clorură de zinc are loc o modificare a pH-ului masei de reacție și formarea unui precipitat de carbonați de zinc.

Cercetările de laborator au urmărit dependența pH-ului masei de reacție de raportul $Na_2CO_3 : Zn^{2+}$ și stabilirea condițiilor optime pentru realizarea unui grad maxim de separare a zincului din soluție.

a. pH-ul masei de reacție

Datele experimentale ale dependenței pH-ului masei de reacție de raportul $Na_2CO_3 : Zn^{2+}$ sunt prezentate în Tabelul 23 și Figura 22.

Din datele experimentale rezultă o dependență bine definită între pH-ul masei de reacție și raportul $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Zn}^{2+}$.

pH-ul inițial al soluției de clorură de zinc este $\text{pH} = 2,9$.

pH-ul masei de reacție variază în funcție de cantitatea de carbonat de sodiu adăugată în sistem.

Tabelul 23. Dependenta pH-ului masei de reacție de raportul $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Zn}^{2+}$ (molar și masic), pentru o soluție cu 10 g/l ZnCl_2 , la 25°C.

Nr. probă	pH	Raport $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Zn}^{2+}$	
		molar	masic
1	2,90	0,000	0,000
2	6,85	0,099	0,162
3	6,90	0,199	0,323
4	6,85	0,299	0,485
5	6,60	0,399	0,646
6	6,60	0,499	0,808
7	6,60	0,598	0,970
8	6,60	0,698	1,132
9	6,60	0,798	1,293
10	6,70	0,897	1,455
11	6,80	0,997	1,616
12	7,00	1,097	1,778
13	8,10	1,197	1,940
14	9,15	1,296	2,101
15	9,25	1,396	2,263
16	9,35	1,496	2,425
17	9,45	1,596	2,586
18	9,45	1,695	2,748
19	9,50	1,795	2,909

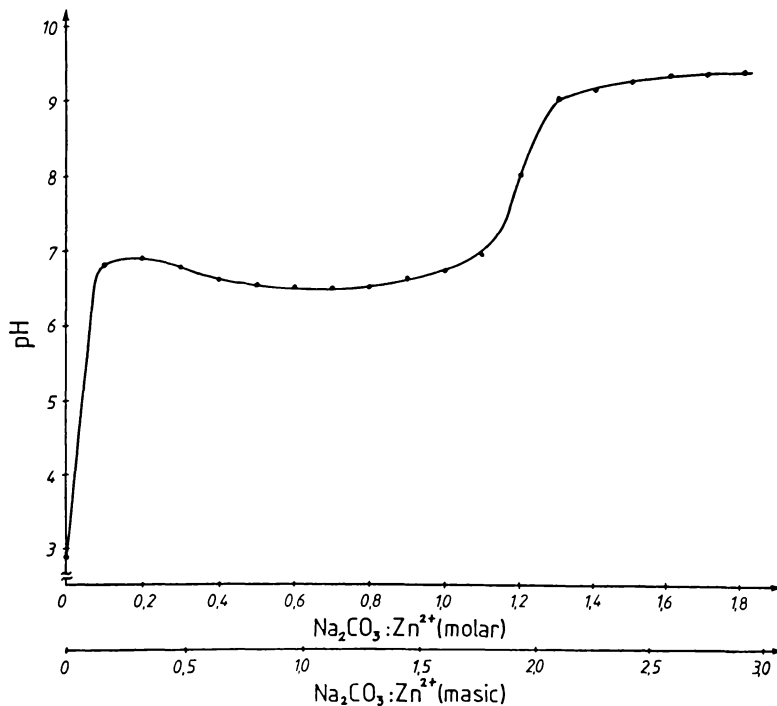


Figura 22. Dependența pH-ului masei de reacție de raportul $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Zn}^{2+}$ (molar și masic) pentru o soluție cu un conținut de 10 g/l ZnCl_2 , la 25°C

La început pH-ul masei de reacție crește brusc până la raportul molar $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Zn}^{2+} \approx 0,1:1$, atingând valoarea $\text{pH} \approx 6,8$.

În continuare pH-ul scade, rămânând constant în domeniul de raport molar $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Zn}^{2+} = 0,4 \div 0,8:1$ atingând valoarea $\text{pH} \approx 6,6$.

În domeniul de raport molar $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Zn}^{2+} = 0,8 \div 1,1:1$ pH-ul crește lent de la $\text{pH} = 6,6$ la $\text{pH} = 7,0$.

În domeniul de raport molar $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Zn}^{2+} = 1,1 \div 1,3:1$ creșterea pH-ului este bruscă (de la pH = 7,0 la pH = 9,0), iar la raport molar $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Zn}^{2+} \geq 1,3:1$ pH-ul crește lent și tinde spre o valoare constantă (pH= 9,0).

b. Gradul de separare a zincului din soluție

Pentru stabilirea condițiilor optime ale procesului de separare a zincului din soluțiile de clorură de zinc prin tratare cu carbonat de sodiu, s-a studiat influența anumitor factori (pH-ul masei de reacție, raportul $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Zn}^{2+}$, temperatura și durata procesului) asupra gradului de separare a zincului.

- pH-ul masei de reacție

Datele experimentale privind dependența gradului de separare a zincului din soluție sunt redată în Tabelul 24 și Figura 23.

Tabelul 24. Dependența gradului de separare a zincului de pH-ul masei de reacție, respectiv de raportul $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Zn}^{2+}$ (masic și molar) pentru o soluție cu 10 g/l ZnCl_2 , la 25°C și timp de reacție 60 minute.

Nr. probei	pH	$\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Zn}^{2+}$		α , %
		molar	masic	
1	6,00	0,199	0,323	9,05
2	6,20	0,398	0,646	31,73
3	6,30	0,598	0,970	49,02
4	6,35	0,798	1,293	69,32
5	6,50	0,997	1,616	88,47
6	7,00	1,035	1,676	93,53
7	7,70	1,095	1,773	96,69
8	8,00	1,194	1,940	98,58
9	8,80	1,396	2,263	98,94

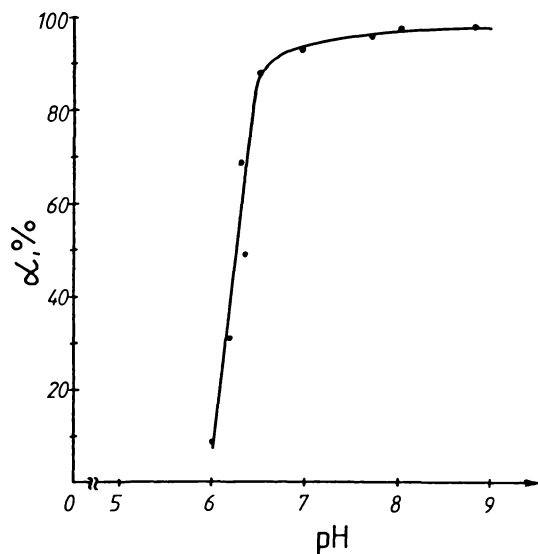


Figura 23. Dependența gradului de separare a zincului de pH-ul masei de reacție, pentru o soluție cu 10 g/l $ZnCl_2$, la 25°C și timp de reacție 60 minute.

Din datele experimentale rezultă că gradul de separare a zincului din soluție depinde de pH-ul masei de reacție.

Gradul de separare a zincului crește brusc odată cu mărirea pH-ului masei de reacție până la $pH \approx 6,5$, cunoaște o variație lentă, în domeniul $pH = 6,5-8$ și apoi tinde spre o valoare constantă ($\alpha_{max} \approx 99\%$), la $pH \geq 8$.

pH-ul optim pentru realizarea unui grad maxim de separare a zincului din soluție este $pH \geq 8$.

-Raportul $Na_2CO_3:Zn^{2+}$

Datele experimentale privind dependența gradului de separare a zincului (α) de raportul $Na_2CO_3:Zn^{2+}$ (molar și masic) sunt redată în Tabelul 24 și Figura 24.

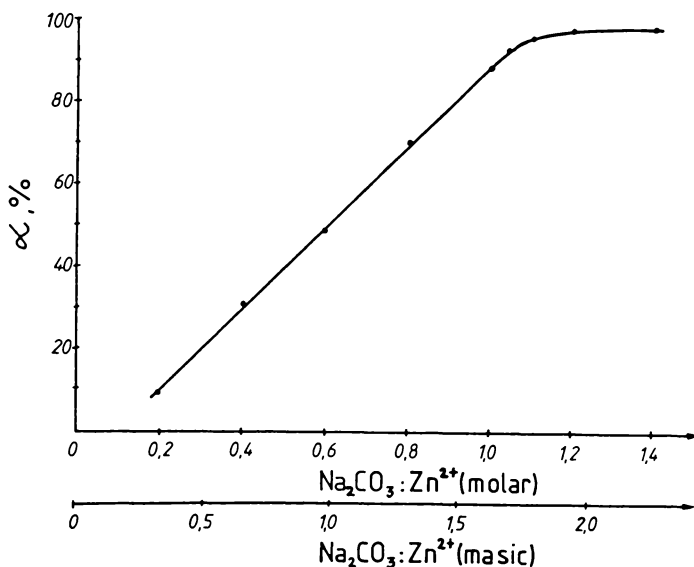


Figura 24. Dependenta gradului de separare a zincului (α) de raportul $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Zn}^{2+}$ (molar și masic) pentru o soluție cu 10 g/l ZnCl_2 , la 25°C și timp de reacție de 60 minute.

Gradul de separare a zincului depinde de raportul $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Zn}^{2+}$. El crește liniar cu raportul $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Zn}^{2+}$ până la raport molar $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Zn}^{2+} \approx 1,04:1$. Cunoaște apoi o creștere lentă în domeniul raportului molar $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Zn}^{2+} = 1,04 \div 1,2:1$, după care la raport molar $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Zn}^{2+} \geq 1,2:1$ gradul de separare rămâne constant atingând valoarea maximă ($\alpha \approx 99\%$).

-Temperatura

Datele experimentale referitoare la influența temperaturii asupra gradului de separare a zincului sunt redată în Tabelul 25.

Tabelul 25. Dependența gradului de separare a zincului (α) de temperatură (t), pentru o soluție cu 10 g/l $ZnCl_2$, la raport molar $Na_2CO_3 : Zn^{2+} = 1,2 : 1$ și timp de reacție 60 de minute.

t, (°C)	25	35	45	55
pH	8,0	8,4	8,5	8,7
α , %	98,58	98,58	98,58	98,58

Din datele experimentale rezultă că gradul de separare în condițiile date nu depinde de temperatură. Temperatura favorizează obținerea unui precipitat cristalin care decantează și se filtrează ușor. Se poate considera temperatura optimă 45°C.

- Durata procesului

Datele experimentale asupra dependenței gradului de separare a zincului de timpul de reacție sunt redată în Tabelul 26.

Tabelul 26. Dependența gradului de separare a zincului (α) de durata procesului (τ) pentru o soluție cu 10 g/l de $ZnCl_2$, la raport molar $Na_2CO_3 : Zn^{2+} = 1,2 : 1$ și 25°C.

τ , min	15	30	60	75	90
pH	8,0	8,0	8,0	8,0	8,2
α , %	91,66	95,03	98,58	98,67	98,76

Din datele experimentale rezultă că gradul de separare a zincului depinde de durata procesului. Gradul de separare devine maxim ($\alpha \approx 99\%$) la un timp de reacție $\tau \geq 60$ minute. Durata optimă a procesului poate fi considerată 60 de minute.

- // -

Condițiile optime ale procesului de prelucrare a soluțiilor reziduale de clorură de zinc cu carbonat de sodiu, ce determină un grad maxim de separare ($\alpha \approx 99\%$) și o concentrație reziduală de cca. 50 mg/l Zn^{2+} , respectiv formarea unui precipitat de carbonați de zinc ușor de decantat și filtrat, sunt: $pH \geq 8$, raport molar $Na_2CO_3 : Zn^{2+} \geq 1,2:1$, temperatura de $45^\circ C$ și durata procesului 60 de minute.

4. Studii asupra compoziției chimice a produselor obținute

Datele experimentale privind compoziția chimică a unor produși obținuți la diferite temperaturi sunt prezentate în tabelul 27.

Tabelul 27. Compoziția chimică a unor produși obținuți la diferite temperaturi (t), la $pH \approx 8$, timp de reacție 60 minute (concentrația soluției 10 g/l $ZnCl_2$)

Nr. probei	t, °C	Compoziția, %		Zn:CO ₂ (molar)
		Zn	CO ₂	
1	25	59,34	15,61	2,55
2	35	59,97	15,15	2,66
3	45	59,73	15,61	2,57
4	55	59,19	15,61	2,55
5	65	59,22	15,25	2.61

Din aceste date rezultă că produsele obținute în procesul de prelucrare a soluțiilor de clorură de zinc (10 g/l) cu soluții de carbonat de sodiu (3 l g/l) au component de bază carbonatul bazic de zinc de tipul $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Condițiile optime ale procesului de prelucrare a soluțiilor reziduale de clorură de zinc cu carbonat de sodiu, ce determină un grad maxim de separare ($\alpha \approx 99\%$) și o concentrație reziduală de cca. 50 mg/l Zn^{2+} , respectiv formarea unui precipitat de carbonați de zinc ușor de decantat și filtrat sunt: $\text{pH} \geq 8$, raport molar $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Zn}^{2+} \geq 1,2:1$, temperatura 45°C și durata procesului 60 minute.

5. Studii röntgenografice

Produsele obținute la prelucrarea soluțiilor de clorură de zinc cu carbonat de sodiu au fost supuse analizei röntgenografice. Difractogramele obținute sunt asemănătoare (Figura 25).

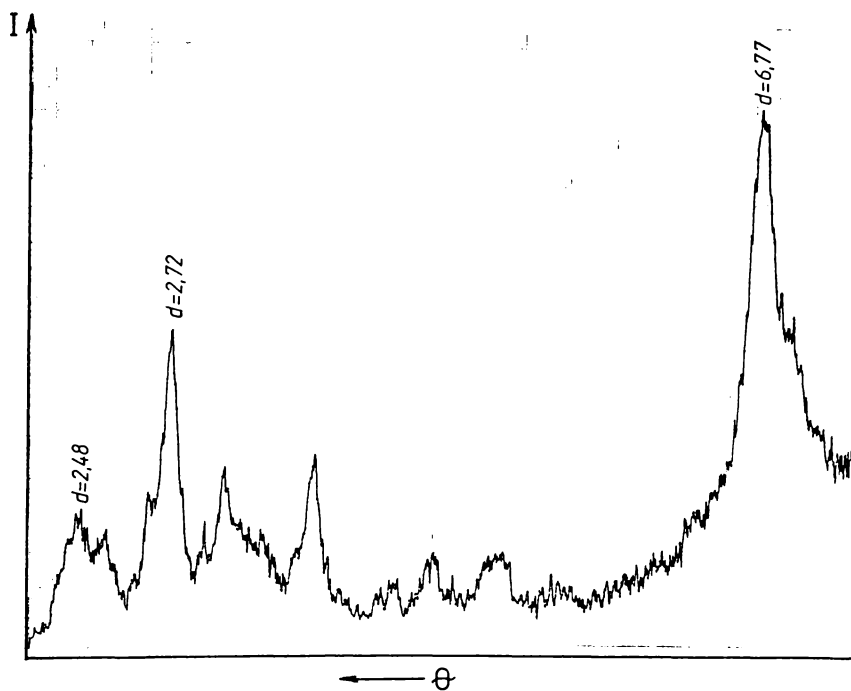


Figura 25. Diffractograma de raze X pentru produsul obținut în condiții optime.

Din aceste date rezultă că produșii obținuți au ca și component de bază carbonatul bazic de tipul: $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2$, ceea ce este în concordanță cu datele din literatură [116].

6. Studii IR

Produsele solide obținute experimental au fost supuse analizei spectrofotometrice de absorbție în infraroșu (IR) (Figura 26).

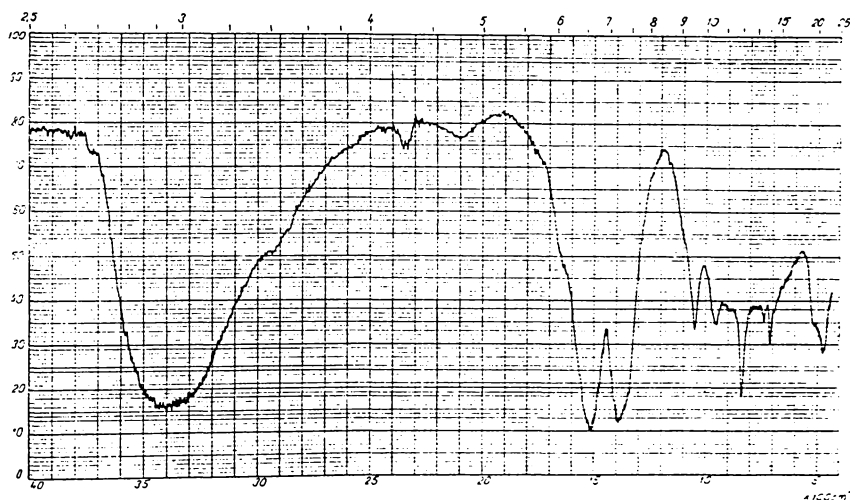


Figura 26. Spectrul IR pentru produsul obținut în condiții optime

Cu ajutorul spectrului IR s-au stabilit domeniile de frecvență a unor benzi caracteristice (Tabelul 28).

Tabelul 28. Domeniile de frecvență a benzilor caracteristice din spectrul IR (Figura 26)

Gruparea	Domeniul de frecvență, cm^{-1}
CO_2	1500- 1400; 1060; 840; 710
OH^{\cdot}	3450-3380;

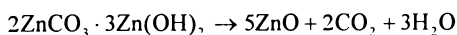
Aceste date sunt în concordanță cu cele din literatura de specialitate [106-108]. Ele confirmă că în procesul de prelucrare a soluțiilor de clorură de zinc reziduale cu carbonat de sodiu rezultă produși a căror component este carbonatul bazic de zinc:
 $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2$.

7. Studii termogravimetrice și termodiferențiale

În vederea determinării stabilității termice și a compoziției, produși obținuți au fost supuși unui studiu termogravimetric și termodiferențial. Curbele termogravimetrice și termodiferențiale sunt asemănătoare pentru produsele studiate (Figura 27).

Din termogramă rezultă că procesul de descompunere termică decurge într-o singură etapă.

Procesul decurge cu viteză mare în intervalul de temperatură 180-260°C și este caracterizat printr-un efect termic cu minim la temperatura de 220°C. Se poate presupune că procesul de descompunere are la bază reacția:



Datele obținute sunt în concordanță cu cele din literatura de specialitate [117]. Studiile efectuate arată că produșii obținuți au ca și component de bază carbonatul bazic de zinc de tipul $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2$.

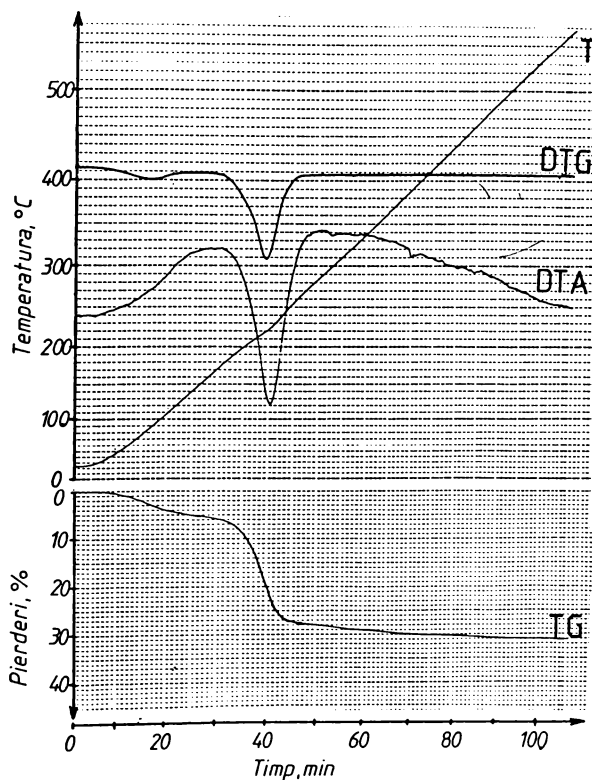


Figura 27. Curbele TG, ATD, DTG pentru produsul obținut în condiții optime

8. Concluzii

Din studiile efectuate rezultă că prin prelucrarea soluțiilor reziduale de clorură de zinc cu carbonat de sodiu se obține carbonatul bazic de zinc. Datele experimentale arată că între raportul $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Zn}^{2+}$ și pH-ul masei de reacție există o dependență bine definită.

Cercetările de laborator au permis să se stabilească condițiile optime ale procesului de obținere a carbonatului bazic de zinc.

Studiile privitoare la compoziția chimică și de fază, termogravimetrice și termodiferențiale au arătat că produsele obținute în procesul de prelucrare a soluțiilor de clorură de zinc cu carbonat de sodiu corespund carbonatului bazic de zinc de tipul: $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2$.

CAPITOLUL VIII

PROCESE TEHNOLOGICE

Din datele experimentale rezultă că la stabilirea procesului tehnologic de prelucrarea soluțiilor reziduale trebuie avut în vedere concentrația clorurii de zinc.

La concentrații ale clorurii de zinc mai mari de 20 g/l se va aplica procesul tehnologic de separare a zincului în două trepte. În prima treaptă soluțiile se vor trata cu amoniac, iar în treapta a doua cu acid fosforic și soluții de hidroxid sau carbonat de sodiu.

În cazul soluțiilor cu concentrație sub 20 g/l $ZnCl_2$, se va aplica procesul tehnologic de prelucrare a soluțiilor de clorură de zinc cu o soluție de carbonat de sodiu.

1. Procesul tehnologic de prelucrare a soluțiilor concentrate de clorură de zinc (Figura 28).

Soluția reziduală de clorură de zinc (~355 g/l) sub continuă agitare se tratează cu amoniac (soluție 25%) până la $pH \approx 6,5$. Masa de reacție este trecută la decantarea precipitatului format. Precipitatul decantat se supune filtrării sub vid. Soluțiile rezultate la decantare și filtrare se trimit la etapa a doua de prelucrare.

Precipitatul de clorură de zinc-amoniac separat, după uscare, poate constitui îngrășământ primar cu zinc ca produs finit sau poate fi folosit la obținerea îngrășămintelor de bază cu zinc.

Soluțiile obținute la decantare și filtrare se prelucrează în prima fază cu acid fosforic (32% P_2O_5) și apoi în faza a doua cu o soluție de hidroxid de sodiu (5%) sau carbonat de sodiu.

Masa de reacție se trece la decantare pentru separarea prealabilă a precipitatului de fosfați de zinc.

Apele reziduale de la filtrare și decantare se supun unui proces de purificare avansată.

Precipitatul de fosfați de zinc se supune procedului de uscare. Fosfații de zinc obținuți pot constitui un îngrășământ complex primar cu zinc sau pot fi folosiți la obținerea îngrășămintelor cu microelementul zinc.

Clorura de zinc-amoniac și fosfații de zinc se amestecă cu topitura îngrășământului de bază (simplu sau complex). Masa obținută se supune procesului de granulare, rezultând un îngrășământ de bază cu microelementul zinc.

Acest proces asigură o purificare înaintată a soluțiilor reziduale concentrate de clorură de zinc și în același timp valorificarea zincului în formă de produși utili, respectiv obținerea îngrășămintelor de bază cu zinc.

Procesul tehnologic prezentat reprezintă un proces cu circuit închis, respectiv un proces nepoluant.

2. Procesul tehnologic de prelucrare a soluțiilor diluate de clorură de zinc (Figura 29).

Soluția reziduală de clorură de zinc (concentrație < 20g/l) se tratează sub continuu agitare cu o soluție de carbonat de sodiu (5%). Masa de reacție se supune procesului de decantare. Precipitatul de carbonați bazici se filtrează.

Apele reziduale de la decantare și filtratul se supun procesului de purificare avansată cu zeolit natural activat chimic [76].

Precipitatul de carbonați bazici de la filtrare, se supune procesului de uscare. Produsul uscat poate constitui îngrășământ primar cu zinc sau poate fi utilizat la obținerea îngrășămintelor de bază cu zinc.

Zeolitul natural epuizat cu conținut de zinc, după uscare, constituie un îngrășământ primar cu zinc și poate fi folosit la obținerea îngrășămintelor de bază cu zinc.

Carbonații bazici de zinc, respectiv zeolitul epuizat, uscați, se amestecă cu topitura de îngrășământ de bază (simplu sau complex). Prin granulare rezultă îngrășământ de bază cu zinc.

Precipitatul de carbonați bazici obținut prin filtrare, după spălare și uscare constituie produs finit tehnic sau se poate folosi la obținerea oxidului de zinc sau a sărurilor de zinc.

Apele de spălare se trimit la purificare avansată.

Acest proces tehnologic permite valorificarea sub formă de produși utili a zincului și în același timp asigură o purificare avansată a apelor reziduale cu conținut de zinc. Este un proces tehnologic ciclic, nepoluant.

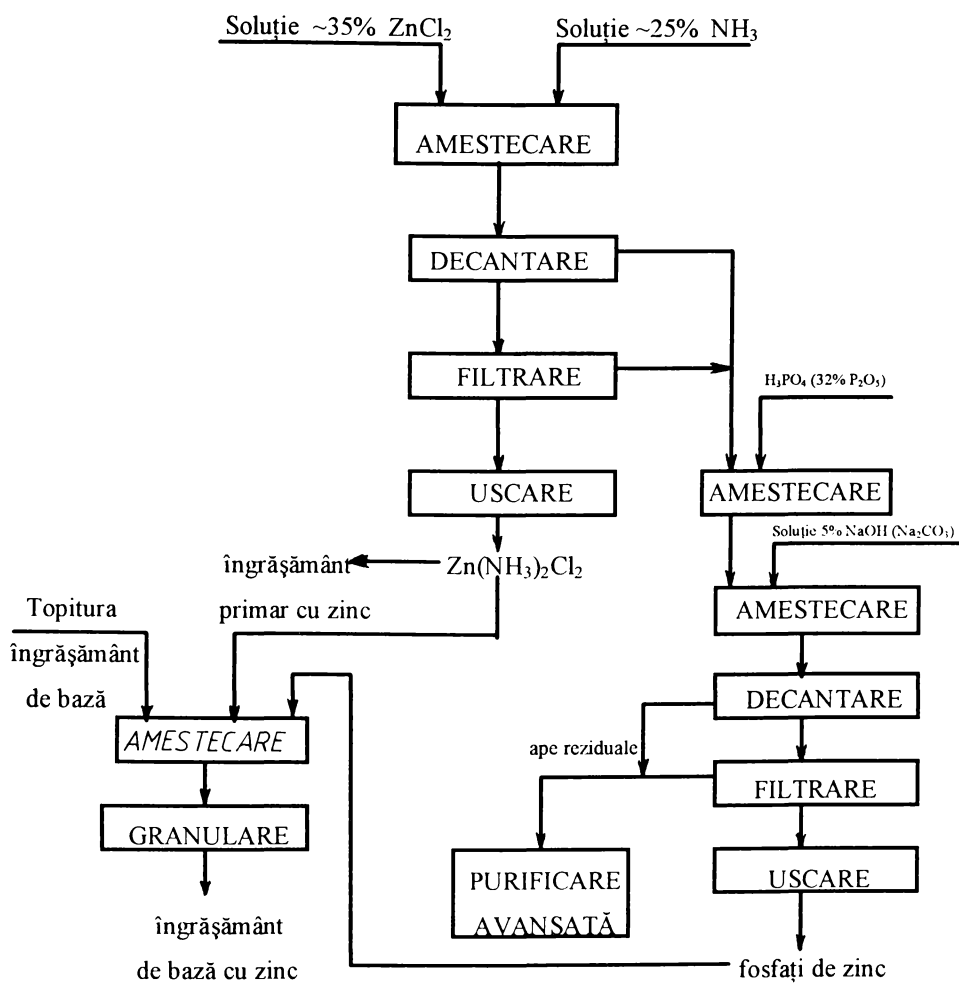


Figura 28. Schema fluxului tehnologic a procesului de separare a zincului din soluții concentrate de clorură de zinc

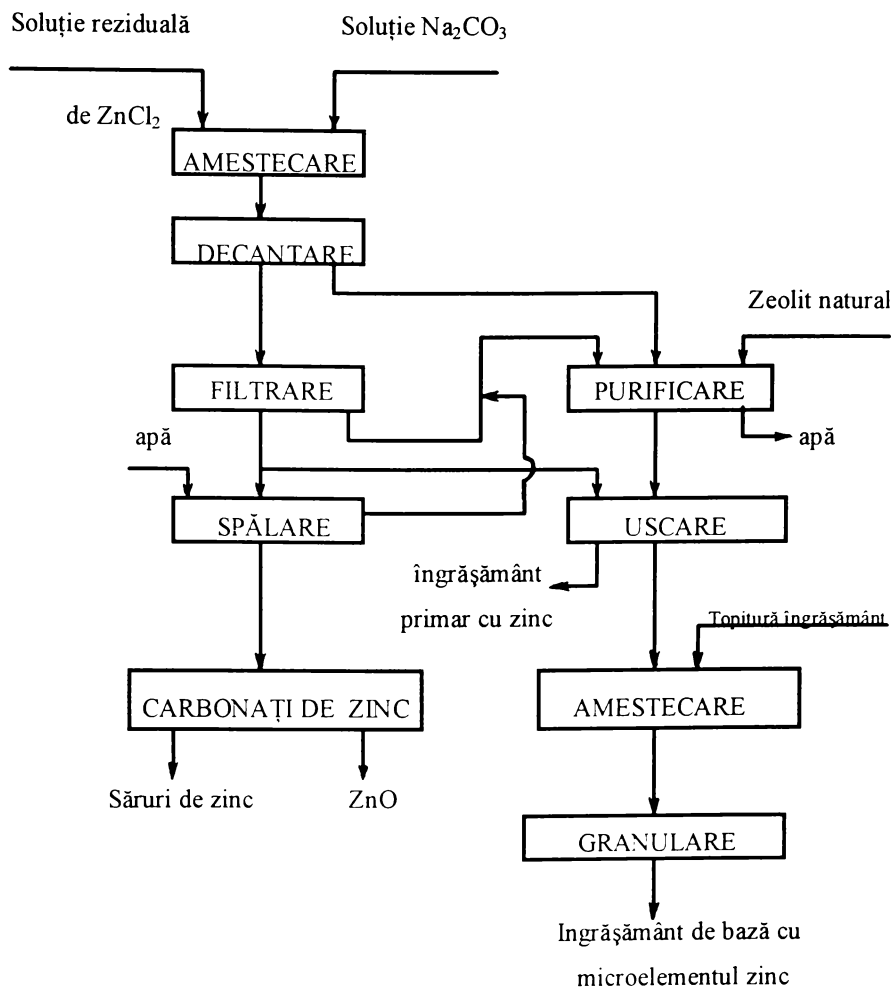


Figura 29. Fluxul procesului de valorificare a zincului din soluții diluate de clorură de zinc

CAPITOLUL IX

CONCLUZII

Cercetările efectuate, prezentate în această teză se referă la procesele de obținere a îngrășămintelor primare cu microelemente, de tipul clorură de zinc amoniac, fosfaților de zinc și carbonaților de zinc folosind ca sursă de microelemente soluțiile reziduale de clorură de zinc, provenite din industria metalurgică și de la valorificarea deșeurilor de zinc.

-//-

Cercetările de laborator au arătat că prin prelucrarea soluțiilor de clorură de zinc tehnică cu amoniac se obține clorură de zinc-amoniac, ce poate constitui un îngrășământ primar cu microelementul zinc.

Concomitent cu ionul Zn^{2+} se elimină și ionul Cl^- .

Datele experimentale, privind procesul de neutralizare a soluțiilor de clorură de zinc cu amoniac, au arătat că între raportul $NH_3 \cdot Zn^{2+}$ și pH-ul masei de reacție există o dependență bine definită, caracteristică, pH-ul constituind parametrul de control al procesului.

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

Condițiile optime ale procesului ce determină un grad maxim de separare a zincului ($\alpha \approx 95\%$), respectiv formarea unui precipitat ușor de decantat și filtrat, stabilite experimental, sunt următoarele: pH= 6-7, temperatura 25°C, durata procesului 45-60 minute.

Studiile privind compoziția chimică, studiile röntgenografice, IR, termogravimetrice și termodiferențiale au arătat că produșii obținuți au ca și component de bază clorura de zinc-amoniac, de tipul $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$ și conțin într-o anumită proporție și clorură bazică de tipul $Zn_5(OH)_8Cl_2$.

Produsele obținute prezintă o stabilitate termică bună ($\sim 180^\circ C$), ceea ce permite utilizarea acestora la obținerea îngrășămintelor de bază cu microelementul zinc, prin introducerea direct în topitură, înainte de granulare.

-//-

La prelucrarea cu amoniac a soluțiilor reziduale de clorură de zinc cu conținut de clorură de fier, pentru realizarea unui grad maxim de separare a zincului și fierului ($\alpha \approx 95\%$) și obținerea unui precipitat de clorură de zinc-amoniac ușor de decantat și filtrat, s-au stabilit experimental următoarele condiții optime: pH=6,2-6,4, temperatura 25°C, durata procesului 60 minute.

Studiile referitoare la compoziție chimică, studiile röntgenografice, IR, termogravimetrice și termodiferențiale au arătat că produșii obținuți au ca și component de bază clorura de zinc-amoniac, de tipul $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$.

Produșii mai conțin fier sub formă de $FeO(OH)$ și într-o anumită proporție clorură de amoniu.

Produșii obținuți prezintă stabilitate termică bună ($\sim 210^\circ C$) și pot fi folosiți la obținerea îngrășămintelor de bază cu microelementele zinc și fier, prin introducerea lor direct în topitură, înainte de granulare.

-//-

Cercetările de laborator au permis să se stabilească condițiile optime ale procesului de separare a fierului din soluțiile reziduale cu conținut ridicat de clorură de zinc, prin prelucrarea acestora cu amoniac.

Condițiile optime ale procesului de separare a fierului prin prelucrarea cu amoniac a soluțiilor de clorură de zinc, cu conținut de clorură de fier, ce determină un grad maxim de separare a fierului ($\alpha \approx 100\%$), respectiv formarea unui precipitat ușor de decantat și filtrat sunt: $\text{pH} \approx 2,5-3$, temperatura $35-45^\circ\text{C}$ și durata procesului 60 minute. Soluțiile obținute pot fi recirculate în proces sau pot fi folosite la obținerea unor compuși ai zincului de puritate înaltă.

Studiile efectuate asupra compoziției chimice a precipitatului de fier format arată că acesta poate fi folosit ca îngrășământ primar cu microelementele zinc și fier sau la obținerea îngrășămintelor de bază cu microelementele zinc și fier.

-//-

Cercetările de laborator au arătat că prin tratarea cu acid fosforic și hidroxid sau carbonat de sodiu a soluțiilor rezultate în urma prelucrării cu amoniac a soluțiilor concentrate de clorură de zinc, se realizează o eliminare suplimentară a zincului sub formă de fosfați de zinc, aceștia constituind un îngrășământ primar complex cu zinc.

S-a stabilit că între raportul $\text{NaOH} : \text{Zn}^{2+}$ și pH -ul masei de reacție există o dependență bine definită, pH -ul masei de reacție constituind parametrul de control al procesului.

Cercetările experimentale, privind influența diferiților factori asupra gradului de separare a zincului din soluțiile reziduale de clorură de zinc, au permis să se stabilească condițiile optime ale procesului de obținere a fosfaților de zinc. Condițiile optime ce determină un grad maxim de separare a zincului ($\alpha \approx 96\%$, o concentrație reziduală cca. $0,3 \text{ g/l Zn}^{2+}$), respectiv formarea unui precipitat ușor de decantat și filtrat sunt: $\text{pH} = 5-7$, raport molar $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{Zn}^{2+} = 1,33 : 1$, temperatura 25°C , durata procesului 60 minute.

Produsele obținute în condiții optime au ca și componenți principali fosfatul de zinc: $\text{ZnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ și fosfatul de zinc-amoniu: ZnNH_4PO_4 .

-//-

Cercetările de laborator au arătat că prin prelucrarea cu soluții de carbonat de sodiu a apelor reziduale cu conținut de clorură de zinc (sub 20 g/l $ZnCl_2$) se obține carbonat bazic de zinc ce poate constitui produs tehnic sau un îngrășământ primar cu microelementul zinc.

Pe baza datelor experimentale s-a stabilit că între raportul $Na_2CO_3 : Zn^{2+}$ și pH-ul masei de reacție există o dependență caracteristică bine definită, pH-ul constituind parametrul de control al procesului.

Condițiile optime stabilite experimental pentru realizarea unui grad maxim de separare a zincului ($\alpha \approx 99\%$ și o concentrație reziduală de cca. 50 mg/l Zn^{2+}), respectiv formarea unui precipitat de carbonat bazic de zinc ușor de decantat și filtrat sunt: $pH \geq 8$, raport molar $Na_2CO_3 : Zn^{2+} \geq 1,2 : 1$, temperatura 45°C și durata procesului 60 minute.

Studiile privind compoziția chimică, studiile röntgenografice, IR, termogravimetrice și termodiferențiale au arătat că produsele obținute în procesul de prelucrare a soluțiilor reziduale de clorură de zinc cu carbonat de sodiu conțin carbonat bazic de zinc de tipul: $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$.

Produsele obținute prezintă o stabilitate termică bună (~220°C) ceea ce permite utilizarea carbonatului bazic de zinc la obținerea îngrășămintelor de bază cu zinc, prin introducerea acestuia direct în topitură, înainte de granulare.

-//-

Pe baza rezultatelor experimentale s-au propus procese tehnologice nepoluante de valorificare a zincului sub formă de cloruri de zinc-amoniac, fosfați de zinc și carbonat bazic de zinc, prin prelucrarea soluțiilor concentrate de clorură de zinc cu amoniac, iar a soluțiilor reziduale diluate cu acid fosforic și hidroxid sau carbonat de sodiu, respectiv cu soluții de carbonat de sodiu.

BIBLIOGRAFIE

- 1.A.Iovi, **Ingrășăminte cu microelemente**, Lit.I.P.Timișoara, 1982;
- 2.A.Iovi, **Tehnologia îngrășămintelor minerale**, Ed.Did. și Ped., București, 1977;
- 3.D.Davidescu, V.Davidescu, R.Lăcătușu, **Microelemente în agricultură**, Ed.Acad.R.S.R.,București, 1988;
- 4.M.Catalinov, **Microelementî i microdobrenia**, Izd.Himia, Moscva-Leningrad, 1965;
- 5.D.Davidescu, V.Davidescu, **Agrochimia horticolă**, Ed.Acad.Române, București, 1992;
- 6.*** **Fertilizer international**, nr. 258, 1989, p.36;
- 7.*** **Fertilizer international**, nr. 259, 1988, p. 17;
- 8.M.E.Pozin, **Tehnologia mineralnih solei**, vol I, Izd.Himia, Leningrad, 1970;
- 9.R.Ripan, P.Liteanu, **Chimia metalelor**, vol II, Ed.Did. și Ped., București, 1969;
- 10.M.N.Marathe, **Chem. Eng. World**, 24, nr.6, 1989, p.67;
- 11.J.Kepinski, I.Tilly, M.Lewick, **Prz.Chem.**, 59, nr.8, 1979, p.4 11;
- 12.I.Tilly, M.Rewicki, **Prz.chem.**, 59, nr.7, 1979, p.394;
- 13.*** **Pat SUA**, nr.388659, 27.05.1975;
- 14.*** **Pat SUA**, nr. 2623658, 15. 12. 1977;
- 15.Z.Turaev, U.K.Cachimova, S.Tuhtaev, **Uzh. him. J.**, nr.3, 1985, p.84;
- 16.V.F.Travchin, M.V.Loseva, V.B.Bulgacova, V.V.Icsin, B.N.Kascorin, **J.neorg. him.**, 32, nr.3, 1987, p.732;
- 17.R.Ripan, I.Ceteanu, **Chimia metalelor**, vol I, Ed.Did. și Ped., București, 1969;
- 18.H.Remy, **Curs neorganicescoi himii**, vol II, Izd. Mir., Moscva, 1969;
- 19.Kondo Tețua, ș.a., **Pat. japonez**, nr. 130 1526, 05. 12. 1989;
- 20.*** **Pat japonez**, nr. 5 115 1644, 607, 1978;
- 21.H.G.Harris, R.M.Latlig, D.M.Cramney, W.F.Tucker, A.M.Blackham, **Mining Congr. J.**, 64, nr.7, 1978, p.439;

- 22.I.Kumar, A.K.Biswas, **Hydrometallurgy**, 15, nr.3, 1986; p.267;
- 23.Y.R.Trimm, L.Stump, **Pat. SUA**, nr. 4792349, 1987;
- 24.C.Sotei, T.Retii, ș.a., **Pat. Ungaria**, nr. 4498 1, 30.05.1988;
- 25.R.B.Sudderth, J.M.Sierokoski, R.G.Lewis, **Pat. SUA**, nr. 4563256, 31.12.1984;
- 26.P.Spacu, Marta Stan, Constanța Gheorghiu, Maria Brezeanu, **Tratat de chimie anorganică**, vol III; Ed. Tehnică, București, 1978;
- 27.M.M.Musurkar, S.K.Raman, **Indian J. Technol.**, 13, nr. 3, 1975, p.130;
- 28.*** **Pat. RDG**, nr. 205442, 11.07.1979;
- 29.P.Pascal, **Noveaus Traite de chimie minerale**, vol. 16, Messon et Cie Editurs, Paris, 1959;
- 30.M.Purol, **Prz.Chem.**, 54, nr. 6, 1975, p.345;
- 31.*** **Pat. cehoslovac**, 190583, 15.12.1981;
- 32.*** **Pat japonez**, nr. 54 100 153 1, 14.03.1981;
- 33.*** **Pat japonez**, nr. 54 100532, 14.03.1981;
- 34.M.Hussein, A.A.Zatouf M.Fathy, **Afinited**, 39, nr. 377, 1982, p.45;
- 35.*** **Pat. cadian**, nr. 233444, 30.10.1979;
- 36.*** **Pat cehoslovac**, nr. 188576, 13.02.1980;
- 37.*** **Pat englez**, nr. 18 112 177, 13.02.1980;
- 38.*** **Pat RFG**, nr. 2849004, 31.07.1980;
- 39.*** **Pat RPB**, nr. 27398, 20.01.1976;
- 40.A.Coscielniak, A.Buchelt, **Pat. URSS**, nr. 139589, 1988.
- 41.A.Iovi, Ana Nimară, V.Urdea, Corina Iovi, P.Negrea, **Chem.Bull.Tech.Univ. (Timișoara)**, 36(50), nr. 1, 1991, p.167;
- 42.A.Iovi, Ana Nimară, P.Negrea, Corina Iovi, **Chem.Bull.Tech.Univ. (Timișoara)**, 37(51), 1992, p.1;
- 43.*** **Pat japonez**, nr. 4586047, 25.05.1980;
- 44.*** **Pat SUA**, nr. 880447, 6.11.1979;
- 45.*** **Pat japonez**, nr.54 100533, 14.03.1981;
- 46.*** **Pat japonez**, nr.54 100535, 14.03.1981;

- 47.*** **Pat japonez**, nr.54 100536, 14.03. 1981;
- 48.Mațuda Tadası, ș.a., **Pat. japonez**, nr. 183526, 29.03. 1989;
- 49.Mațuda Tadası, ș.a., **Pat. japonez**, nr.6483523, 29.03. 1989;
- 50.*** **Pat francez**, nr.773609 1, 30.11. 1977;
- 51.L.F.Mihailov, A.L.Sofronov, **R.J.H.**, 12L 13 1, 1982;
- 52.Claire Rene, ș.a., **Pat. francez**, nr.2630723, 03.11. 1989;
- 53.Claire Rene, ș.a., **Pat. francez**, nr.2630724, 03.11. 1989;
- 54.Claire Rene, ș.a., **Pat. francez**, nr.2630725, 03.11. 1989;
- 55.F.M.Kaifı, ș.a., **Pakistan J. Sci. and Ind. Res.**, 32, nr. 1, 1989, p.24;
- 56.*** **Pat RFG**, nr. 30633, 15.11. 1979;
- 57.*** **Pat RFG**, nr. 18 189, 16.09. 1977;
- 58.*** **Pat cehoslovac**, nr. 705774, 15.05. 1978;
- 59.I.Julean, R.Unc, D.Tița, **Bul. șt. și tehn. al I.P.Timișoara, Seria chimie**, 30 (44), nr. 1-2, 1985, p.99;
- 60.D.Tița, I.Julean, Z.Simon, **Rev. Roum. Chim.**, 33, nr.6, 1988, p.569;
- 61.N.Miki, Y.Hoyama, **Ind. Crist.**, 87, **R.J.H.**, 3L 103, 19, 1990;
- 62.*** **Pat SUA**, nr. 3886259, 27.05. 1975;
- 63.*** **Pat englez**, nr. 1555297, 30.06. 1978;
- 64.*** **Pat japonez**, nr. 5340032, 12.10. 1979;
- 65.*** **Pat URSS**, nr. 2 162733, 9.09. 1979;
- 66.Alen R.Lara, **Pat. Span.**, nr. 527568, 16.04. 1985;
- 67.M.I.Buracovschii, A.S.Deryabin, ș.a., **Pat. USSR**, nr. 1242487, 07.07. 1986;
- 68.V.A.Cernii, O.S.Fedun, O.A.Strelțov, **Him. teh.**, nr.4, 1990, p.7;
- 69.C.S.Fedun, O.A.Strelțov,ș.a., **Pat. USSR**, nr. 1375625, 23.02. 1988;
- 70.N.F.Vovcotrub, **Him. tech.**, Kiev, nr.2, 1988, p. 13;
- 71.N.F.Vovcotrub, I.N.Sevenco ș.a., **Him tech.**, Kiev, nr.3, 1987, p. 10;
- 72.N.F.Vovcotrub, S.U.Pacovchișin, **Him. tech.**, Kiev, nr.2, 1988, p.34;
- 73.N.N.Svecina, E.A.Picunova, **Him. i him. tech.**, 30, nr.2, 1987, p. 105;
- 74.Wang Jize, Li Remyi, Guo Xizhong, **Pat. China**, nr. 1078225, 10.11. 1993;

- 75.L.C.Mesalchina, G.B.Leonova, **Him. prom.**, nr.9, 1987, p.538;
- 76.R.Pode, **Studii asupra valorificării tufului vulcanic indigen cu aplicații în tehnologia îngreșămintelor minerale, Teză de doctorat** 1995, p. 104;
- 77.H.Slosiarikova, T.Daneckova, V.Hlavaty, **Acta Fac. Rerum Nat. Univ. Comenianae Chim.**, 34, 1987, p. 13;
- 78.A.Barayi, L.Bokor, ș.a., **Pat. Ungaria**, nr. 4 1357, 28.04. 1987;
- 79.T.Chen, Y.Pan, **Pat China**, nr. 85 102658, 24.09. 1986;
- 80.M.N.Nabiev, S.Tuctaev, **Uzb. him. J.**, nr.5, 1985, p.42;
- 81.D.C.Iunusov, P.M.Mirzaev ș.a., **Pat USSR**, nr. 1293 162, 28.02. 1987;
- 82.A.I.Taran, A.V.Taran, I.M.Cabanov, **Him. prom.**, nr.6, 1987, p.340
- 83.S.Zvetkov, Z.Dobrova, **Chem. Tech.**, Leipzig, 46(2), 1994, p.96;
- 84.Woski Tadeusz, Glinski Jan, Feodor Adam, **Prezm. chem.**, 72(6), 1993, p.236;
- 85.V.I.Morovscaia, V.A.Matrosova ș. a., **Pat. URSS**, nr. 1502552, 23.08. 1989;
- 86.P.Liudmila, O.Berezin, G.Grigorii, **Pat. USSR**, nr. 1724652, 07.04. 1992;
- 87.N.P.Cacurchin, B.A.Petrov ș.a., **Pat. USSR**, nr. 128 1557, 07.01. 1987;
- 88.B.F.Fediuschin, C.N.Ovchinnicova ș.a., **Pat. USSR**, nr. 1305 149, 23.04. 1987;
- 89.A.P.Dzahafarov, M.S.Alesmanov ș.a., **Him. prom.**, nr.4, 1986, p.2 14
- 90.C.V.Tcacev, M.F.Ocrimenco ș.a., **Him. Selschoz.**, nr.9, 1987, p.33;
- 91.E.Dziuba, V.Pecicovschi ș.a., **Pat. USSR**, nr. 175 1170, 30.07. 1992;
- 92.M.S.Alesmanov, B.F.Fediuschin ș.a., **Azerb. him. j.**, nr.6, 1985, p. 123;
- 93.B.F.Fediuschin, C.N.Ovcinnicova ș.a., **Pat.USSR**, nr. 1117289, 07. 10. 1984;
- 94.C.N.Ovcinocova, V.D.Archipchina, B.F.Fediuschin, **Him. tech.**, Kiev, nr.2, 1988, p. 15;
- 95.M.S.Alosmanov, A.P.Dzhafarov ș.a., **Azerb. him. j.**, nr.5, 1986, p. 125;
- 96.M.N.Nabiev, S.Tuchtaev, **Uzb. him. j.**, nr.5, 1985, p.42;
- 97.M.O.Gumbatov, N.B.Agaev ș.a., **Pat.USSR**, nr. 1150246, 15.04. 1985;
- 98.F.A.Rustamov ș.a., **Pat.URSS**, nr. 1536354, 05.01. 1990;
- 99.B.F.Fediuschina, C.N.Ovcinocova ș.a., **Him. prom.**, nr. 10, 1989, p.746;
- 100.L.P.Vișina, G.G.Berezui, **R. J. H.**, 1L 14 1, 1990;

- 101.*** **Pat. RFG**, nr.28497463, 29.05. 1980;
- 102.*** **Pat URSS**, nr.2754204, 17.04. 1981;
- 103.A.Iovi, C.Haiduc, **Tehnologia îngreșămintelor minerale. Lucrări practice**, Lit.I.P.Timișoara, 1983;
- 104.I.Lupu, F.Grigorescu, L.Lupu, **Analiza instrumentală în metalurgie și construcții de mașini**, Ed. Tehnică, București, 1986;
- 105.L.I.Mirchin, **Spravocinic po rengenostrocturnomu analizu policristalov**, Gost. izd. fiz.mat. lit., Moscva, 1961;
- 106.K.E.Lawson, **Infrared absorbtion of inorganic substances**, New York, Reinhold Publishing Corporation, 1961;
- 107.A.T.Balaban, M.Banciu, J.Pogany, **Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică**, Ed. științifică și enciclopedică, București, 1983;
- 108.I.I.Plușnina, **Infracrasnîe spectrî mineralov**, Izv. Moscovscovo Universiteta, 1977, p. 102-106;
- 109.P.Negrea, A.Iovi, **Chem. Bull. Techn. Univ. (Timișoara)**, 39(53), 1994, p.91;
- 110.P.Negrea, A.Iovi, **Zilele academice timișene**, Vol.I, Ed.Mirton, Timișoara, mai 1995, p.53;
- 111.*** **Methodes d'analyses complexometriques par les titriplex**, 3^o Edition, E.Merck, Darmstadt, Allemagne;
- 112.A.Iovi, P.Negrea, Corina Iovi, **Chem. Bull. Tech. Univ. (Timișoara)**, 40(54), nr.2, 1995,
- 113.A.Iovi, Ana .Nimară, V.Urdea, Corina .Iovi, **Chem. Bull. Tech. Univ. (Timișoara)**, 36(50), nr. 1, 1991, p. 159;
- 114.A.Iovi, Corina .Iovi, **Rev. chim.**, 44, nr.7, 1993, p.648;
- 115.A.Iovi, Ana .Nimară, P.Negrea, Corina .Iovi, **Chem. Bull. Techn. Univ. (Timișoara)**, 37(51), 1992, p. 10;
116. *** **Fișă ASTM 19-1458**
117. D.Tița, I.Julean, Z.Simon, **Revue Roumaine de Chimie**, 6, Juin, 1988, Ed.Acad.RSR, p. 569.

CUPRINS

	pag.
Introducere.....	1
Partea I. Îngrășăminte cu microelemente.....	2
Capitolul I. Generalități.....	3
1. Clasificarea îngrășămintelor cu microelemente.....	3
2. Rolul microelementelor în metabolismul plantelor.....	4
a. Borul.....	4
b. Zincul.....	5
c. Manganul.....	5
d. Fierul.....	5
e. Cuprul.....	6
f. Molibdenul.....	6
g. Cobalt.....	6
Capitolul II. Îngrășăminte primare cu microelemente.....	7
1. Sulfăți.....	7
a. Sulfatul de cupru.....	7
b. Sulfatul de cobalt.....	11
c. Sulfatul de zinc.....	11
d. Sulfatul de mangan.....	14
e. Sulfatul feros.....	16
f. Sulfatul feric.....	17
2. Cloruri.....	18
a. Cloruri de zinc.....	18
- Clorura de zinc.....	18

- Oxidul de zinc.....	19
- Clorura complexă de zinc-amoniac.....	20
b. Clorura de mangan.....	21
c. Cloruri de fier.....	22
- Clorura feroasă.....	22
- Clorura ferică.....	22
d. Cloruri de cupru.....	23
- Clorura de cupru.....	23
- Oxidul de cupru.....	24
e. Clorura de cobalt.....	26
3. Carbonați.....	26
a. Carbonatul de zinc.....	26
b. Carbonatul de mangan.....	27
c. Carbonatul de cupru.....	27
d. Carbonatul de cobalt.....	29
e. Carbonat de fier.....	29
Capitolul III. Îngrășăminte simple cu microelemente.....	30
1. Îngrășăminte solide simple cu microelemente.....	30
a. Azotatul de amoniu.....	30
b. Ureea.....	32
c. Superfosfatul simplu.....	34
d. Superfosfatul concentrat.....	35
2. Îngrășăminte lichide simple cu microelemente.....	36
PARTEA II. Cercetări experimentale.....	38
Capitolul IV. Studii asupra procesului de obținere a clorurilor de zinc-amoniac.....	39
A. Generalități.....	39
B. Modul de lucru.....	40

C. Studii asupra procesului de obținere a clorurii de zinc-amoniac din soluțiile de clorură de zinc tehnică.....	41
1. Studii asupra procesului de separare a zincului din soluție.....	41
a. pH-ul masei de reacție.....	41
b. Gradul de separare a zincului din soluție.....	43
- pH-ul masei de reacție.....	43
- Raportul $\text{NH}_3:\text{Zn}^{2+}$	45
- Temperatura.....	45
- Durata procesului.....	46
2. Studii asupra compoziției chimice a produșilor obținuți.....	47
3. Studii röntgenografice.....	48
4. Studii IR.....	49
5. Studii termogravimetrice și termodiferențiale.....	51
6. Concluzii.....	53
D. Studii asupra procesului de obținere a clorurii de zinc-amoniac din soluțiile reziduale de clorură de zinc.....	54
1. Studii asupra procesului de separare a zincului din soluție.....	54
a. pH-ul masei de reacție.....	54
b. Gradul de separare a zincului din soluție.....	57
- pH-ul masei de reacție.....	58
- Raportul $\text{NH}_3:(\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$	61
- Concentrația clorurii ferice.....	63
- Temperatura.....	64
- Durata procesului.....	64
2. Studii asupra compoziției chimice a produșilor obținuți.....	65
3. Studii röntgenografice.....	66
4. Studii IR.....	68
5. Studii termogravimetrice și termodiferențiale.....	69

6. Concluzii.....	71
Capitolul V. Studii asupra procesului de separare a fierului din soluții reziduale cu conținut ridicat de clorură de zinc.....	72
1. Generalități.....	72
2. Modul de lucru.....	73
3. Studii asupra procesului de separare a fierului din soluție.....	73
a. pH-ul masei de reacție.....	73
b. Gradul de separare a fierului din soluție.....	75
- pH-ul masei de reacție.....	76
- Temperatura.....	76
- Concentrația fierului.....	76
- Durata procesului.....	77
4. Studii asupra compoziției chimice a produșilor obținuți.....	77
5. Concluzii.....	78
Capitolul VI. Studii asupra procesului de separare a zincului din soluții reziduale sub formă de fosfați.....	79
1. Generalități.....	79
2. Modul de lucru.....	80
3. Studii asupra procesului de separare a zincului din soluție.....	80
a. pH-ul masei de reacție.....	81
b. Gradul de separare a zincului din soluție.....	83
- pH-ul masei de reacție.....	83
- Raportul $H_3PO_4 : Zn^{2+}$	86
- Temperatura.....	87
- Durata procesului.....	87
4. Studii asupra compoziției chimice a produșilor obținuți.....	89
5. Concluzii.....	89

Capitolul VII. Studii asupra procesului de obținere a carbonatului de zinc	
din soluții reziduale de clorură de zinc.....	91
1. Generalități.....	91
2. Modul de lucru.....	92
3. Studii asupra procesului de separare a zincului din soluție.....	92
a. pH-ul masei de reacție.....	92
b. Gradul de separare a zincului din soluție.....	95
- pH-ul masei de reacție.....	95
- Raportul $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Zn}^{2+}$	96
- Temperatura.....	98
- Durata procesului.....	98
4. Studii asupra compoziției chimice a produsului obținut.....	99
5. Studii röntgenografice.....	100
6. Studii IR.....	102
7. Studii termogravimetrice și termodiferențiale.....	103
8. Concluzii.....	105
Capitolul VIII. Procese tehnologice.....	106
1. Proces tehnologic de prelucrare a soluțiilor concentrate	
de clorură de zinc.....	106
2. Proces tehnologic de prelucrare a soluțiilor diluate	
de clorură de zinc.....	107
Capitolul IX. Concluzii.....	111
Bibliografie.....	115
Cuprins.....	120