

# VALORIFICAREA DEȘEURILOR CU CONȚINUT DE IONI METALICI CA ÎNGRĂȘĂMINTE PRIMARE CU MICROLEMENTE

**Ș. I. dr. ing. Adina NEGREA**  
Universitatea „Politehnica” din Timișoara



Absolventă a Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din cadrul Universității „Politehnica” din Timișoara, promoția 1991. În anul 1996 a absolvit studiile aprofundate, specializarea „Tehnologii de proces nepoluante”. A obținut titlul de doctor în anul 2002. A publicat 91 de lucrări științifice în reviste de specialitate și volumele manifestărilor științifice din țară și străinătate, 11 cărți în editură și a colaborat la realizarea a 34 contracte de cercetare în domeniul ingineriei chimice.



**Asist. dr. ing. Lavinia LUPA**  
Universitatea „Politehnica” din Timișoara

Absolventă a Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din cadrul Universității „Politehnica” din Timișoara, promoția 2003. În anul 2004 a absolvit studiile aprofundate, specializarea „Tehnologii de proces nepoluante”. Este asistent din anul 2007 în domeniul Ingineriei chimice. A publicat 67 articole și a fost colaborator la 13 contracte de cercetare.

**Cerc. șt. dr. ing. Mihaela CIOPEC**  
Universitatea „Politehnica” din Timișoara



Absolventă a Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din cadrul Universității „Politehnica” din Timișoara, promoția 2001. În anul 2004 a absolvit studiile aprofundate, specializarea „Tehnologii de proces nepoluante”. Este cercetător științific din anul 2007 în domeniul Ingineriei chimice. A publicat 42 articole și a fost colaborator la 10 contracte de cercetare.



**Drd. ing. Ramona GHIGA**  
Universitatea „Politehnica” din Timișoara

Absolventă a Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din cadrul Universității „Politehnica” din Timișoara, promoția 2002. Este doctorand cu frecvență din anul 2002 în domeniul Ingineriei chimice. A publicat 12 articole.

**REZUMAT.** Problema valorificării unor reziduuri industriale pentru obținerea îngrășămintelor cu microelemente este de strictă actualitate în condițiile crizei de energie și de materii prime. Astfel în lucrarea de față s-au efectuat studii privind stabilirea condițiilor optime ale proceselor de recuperare a ionilor metalici din catalizatorii uzurați proveniți de la conversia oxidului de carbon, în scopul revalorificării acestora sub formă de microelemente în procesul de obținere a fosfaților de amoniu cu zinc și cupru, în vederea utilizării lor ca îngrășămintele solide de tipul NP cu microelemente.

**Cuvinte cheie:** recuperarea metalelor, catalizator uzat, îngrășămintele NP cu microelemente.

**ABSTRACT.** The problem of industrial residues reuse for obtaining of fertilizers with microelements is of close actuality in conditions of the energy and prime material crisis. In the present paper we made studies regarding the establishment of the optimum condition of the recover processes of the metals ions from waste catalysts resulted from carbon oxide conversion, in the purpose of their reuse under microelements form in the obtaining process of ammonium phosphate with zinc and copper, in the view of their using as solid fertilizers of NP type with microelements.

**Keywords:** metals recover, waste catalysts, NP fertilizers with microelements.

## 1. INTRODUCERE

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Astfel în lucrarea de față s-au efectuat studii privind stabilirea condițiilor optime ale proceselor de recuperare a ionilor metalici din catalizatorii uzăți proveniți de la conversia oxidului de carbon, în scopul revalorificării acestora sub formă de microelemente în procesul de obținere a fosfaților de amoniu cu zinc și cupru, în vederea utilizării lor ca îngrășămintă solide de tipul NP cu microelemente.

## 2. MATERIALE ȘI METODE

Catalizatorul uzat a fost separat pe patru fracțiuni: I < 0,5 mm, II = 0,5 – 1 mm, III = 1 – 2 mm, IV = 2 – 4 mm. Catalizatorul separat pe fracțiuni a fost analizat în vederea stabilirii compoziției inițiale în ioni metalici.

Pentru extracția ionilor metalici s-au luat cantități stoechiometrice de catalizator uzat, care au fost supuse agitării într-un volum bine determinat de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (20 ml), de diferite concentrații (5, 10, 15, 20 și 30 %), timpuri diferite (2,5; 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 30; 45; 60 minute) și cu viteze de agitare diferite (200, 400, 600 și 800 rotații/minut) utilizând un agitator cu tijă de sticlă. După agitare, probele au fost filtrate, iar din soluție s-au determinat concentrațiile ionilor metalici prin spectrofotometrie de absorbție atomică utilizând un spectrofotometru VARIAN SpectrAA 110.

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

## 3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Datele experimentale privind compoziția catalizatorului uzat, separat pe cele patru fracțiuni, sunt prezentate în tabelul 1.

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

Tabelul 1. Compoziția catalizatorului uzat

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

Tabelul 2. Dependența concentrației zincului extras de concentrația H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și frațiunea catalizatorului, la 15 min. și 600 rot./min.

Frațiunea catalizatorului	Concentrația H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %				
	5	10	15	20	30
	Concentrația Zn <sup>2+</sup> extras, g/L				
I	12,4	13,8	14,7	15,5	16,8
II	11,9	13,2	14,2	15,4	16,7
III	10,5	12,2	13,1	14,1	16,0
IV	8,76	10,5	12,2	13,3	15,8

Tabelul 3. Dependența concentrației cuprului extras de concentrația H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> și frațiunea catalizatorului, la 15 min. și 600 rot./min.

Frațiunea catalizatorului	Concentrația H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %				
	5	10	15	20	30
	Concentrația Cu <sup>2+</sup> extras, g/L				
I	18,8	21,0	22,5	23,7	25,6
II	17,9	20,5	21,6	23,0	24,9
III	17,1	20,0	21,3	22,4	24,3
IV	15,7	18,8	21,1	22,3	24,1

Datele experimentale privind dependența concentrației ionilor metalici extrași, de concentrația H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizat și frațiunea catalizatorului, la timpul de agitare de 15 minute și viteza de agitare de 600 rotații/minut, sunt prezentate în tabelele 2 și 3.

Din datele experimentale se observă că, concentrația ionilor de zinc și cupru, scade cu creșterea dimensiunii particulelor catalizatorului și crește cu creșterea concentrației H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> utilizat. Se obține pentru frațiunea I o concentrație maximă extrasă a zincului de 16,8 g/L, iar a cuprului de 25,6 g/L.

Datele experimentale privind dependența concentrației ionilor de zinc și cupru extrași de timpul de agitare, pentru frațiunea < 0,5 mm și H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30%, sunt prezentate în tabelul 4.

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

Astfel condițiile optime de extracție a ionilor de zinc și cupru din catalizatorul uzat sunt: frațiunea catalizatorului uzat < 0,5 mm; concentrația acidului sulfuric 30%; timpul de agitare 15 minute; viteza de agitare 600 rot/min.

Tabelul 4. Dependența concentrației ionilor metalici extrași de timpul de agitare, pentru frațiunea < 0,5 mm și H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30%

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

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

Datele experimentale privind dependența concentrației ionilor metalici extrași, de viteza de agitare, pentru frațiunea I, concentrația H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 30% și 15 min, sunt prezentate în tabelul 5.

Tabelul 5. Dependența concentrației ionilor metalici extrași de viteza de agitare, pentru frațiunea I, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30% și 15 min.

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

Această soluție a fost utilizată ca sursă de microelemente în vederea obținerii îngrășămintelor de tipul fosfați de metal de amoniu.

În acest sens, soluția obținută în urma extracției a fost tratată cu un volum bine definit de fosfat diamoniacal de concentrație 0,5 mol/L, astfel încât raportul Me<sup>2+</sup>:P=1:1, apoi masa de reacție a fost neutralizată cu soluție amoniacală, până la atingerea valorii pH = 6. Procesul de neutralizare a fost realizat la 60°C.

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

Datele experimentale privind compoziția chimică a produsului solid obținut este prezentat în tabelul 6.

Tabelul 6. Compoziția chimică a produsului solid obținut

Compoziția chimică			
N	P	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
7,48	15,4	22,5	13,7

Din datele experimentale și prelucrarea acestora se observă că, ionii metalici extrași din catalizatorul uzat

provenit de la conversia CO pot fi valorificați sub formă de fosfat de metal amoniu, produsul solid obținut fiind un amestec de 60% fosfat de zinc-amoniu cu 40% fosfat de cupru amoniu.

Pe baza datelor experimentale s-a propus următoarea schemă tehnologică de valorificare a zincului și cuprului din catalizatorul uzat provenit de la conversia CO sub formă de microelemente în obținerea fosfaților de metal amoniu (fig. 1).

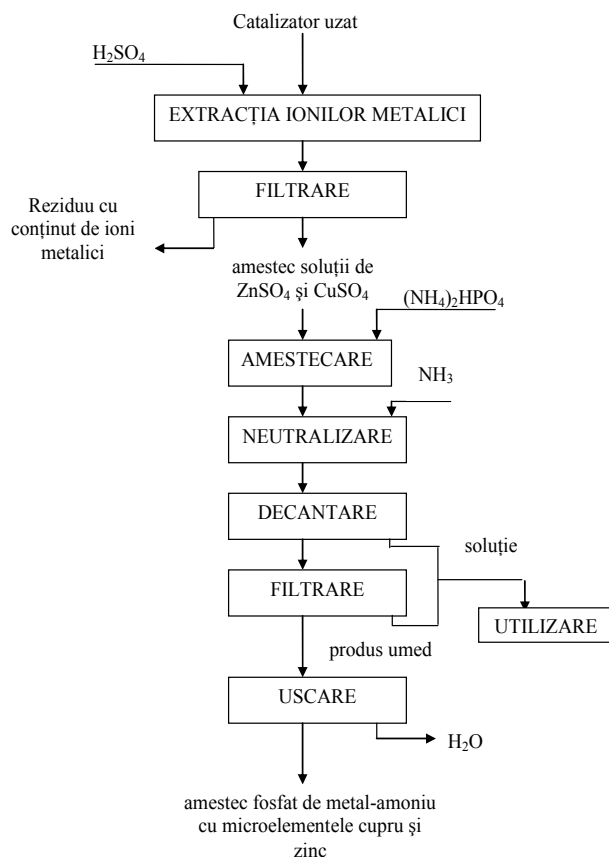


Fig. 1. Schema tehnologică de recuperare și valorificare a zincului și cuprului din catalizatorul uzat provenit de la conversia CO.

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

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

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

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

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

#### 4. CONCLUZII

Se observă că procesul de extracție al ionilor de zinc și cupru din catalizatorii uzați este influențat de parametrii de lucru: concentrația acidului sulfuric, fracțiunea catalizatorului, timpul de agitare și viteza de agitare.

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

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

Soluția obținută în urma extracției a fost tratată cu fosfat diamoniacal în vederea obținerii fosfaților de metal amoniu. Produsul solid obținut a fost supus analizei chimice și se observă că se obține un amestec de 60% fosfat de zinc-amoniu cu 40% fosfat de cupru amoniu.

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

#### BIBLIOGRAFIE

- [1] Ahmad I, Ali S, Jan MR. (2000). Physico-chemical analysis of fertilizer industry effluent and its effects on crop plants. *Pak J Sci Ind Res* 43(2), 83-89 p.
- [2] Vassileva, V. Z. and Petrovab, P. P. (2005). Formation and Characterization of Bisthiourea Zinc Formate, *Croatica Chemica Acta*, 78,(2) 295-299 p.
- [3] L. Lupa, P. Negrea, M. Sallai, M. Ciopec, **R. Ghiga**, Buletinul AGIR, 2007, 66.
- [4] L. Lupa, P. Negrea, A. Iovi, M. Ciopec, C. Muntean, **R. Ghiga**, 3<sup>rd</sup> International Conference on Life Cycle Management LCM 2007, Zurich, Elveția, 174.
- [5] G.R. Naik, Journal of Plant Nutrition, 1988, 1451.
- [6] V. Cochei, G. Burtică, E. Lorinczi, S. Herman, R. Pode, Buletin Științific și Tehnic al I.P.T.V. Timișoara, 1981.
- [7] P. Negrea, L. Lupa, A. Negrea, M. Ciopec, D. Băltăcescu, **R. Ghiga**, Chem. Bull. „Politehnica” Univ. (Timișoara), 51(65), 1-2, 2008, (sub tipar).
- [8] C. Muntean, A. Negrea, L. Lupa, M. Ciopec, **R. Ghiga**, P. Negrea, G. Moșoarcă, microCAD International Scientific Conference, Miskolk, 2007, 95.