

## بررسی روش استخراج با حلال برای تصفیه فسفریک اسید صنعتی

محمدنادر لطف‌اللهی\*<sup>+</sup>، مهدی بخشی

سمنان، دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

**چکیده:** از فسفریک اسید تولید شده به روش مرطوب (فسفریک اسید صنعتی) برای تولید کودهای شیمیایی و مکمل خوراک دام و طیور استفاده می‌شود. در هر یک از این کاربردها، ناخالصی‌های موجود در فسفریک اسید باید در حد مجاز و استاندارد باشد. در این پژوهش تصفیه فسفریک اسید صنعتی با استفاده از فرایند استخراج با حلال بررسی شده است. حلال‌های مورد استفاده، متیل ایزوبوتیل کتون (MIBK) و ایزوآمیل الکل (IAA) هستند. در این تحقیق کارایی این حلال‌ها و مخلوط آنها برای بازیابی اسید و همچنین اثر نسبت حلال به خوراک (اسید) روی جداسازی ناخالصی‌ها ارزیابی شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که مقدار استخراج فسفریک اسید با حلال IAA بیش از دو حلال دیگر است به نحوی که تنها با انجام دو مرحله استخراج می‌توان ۸۲/۲ درصد از اسید را استخراج کرد در حالی که این مقدار برای حلال MIBK پس از سه مرحله استخراج ۷۳/۵ درصد است. در آزمایش‌های انجام شده با حلال‌های متفاوت، غلظت  $CD^{2+}$  و  $Pb^{2+}$  در همان مرحله اول به مقدار ناچیز (Trace) کاهش یافت. بررسی نتیجه‌ها درباره جداسازی  $Mg^{2+}$  نشان می‌دهد که جداسازی آن با حلال MIBK در نسبت حلال به خوراک برابر با ۴ مقدار حداکثر ۸۷/۵ درصد است. درباره حلال IAA مقدار حداکثر جداسازی ۹۱/۷ درصد است که در نسبت حلال به خوراک برابر با ۸ رخ می‌دهد. در باره مخلوط حلال‌ها نیز حداکثر جداسازی ۹۲/۶ درصد در نسبت حلال به خوراک برابر با ۸ می‌باشد. نتیجه‌های به دست آمده در باره  $F^{-}$  نشان می‌دهد که درصد جداسازی با افزایش نسبت حلال به خوراک کاهش می‌یابد و بهترین حلال برای جداسازی آن، مخلوط دو حلال است. درصد جداسازی  $F^{-}$  با مخلوط حلال‌ها ۹۰/۷۸ درصد می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** فسفریک اسید تصفیه، استخراج با حلال، متیل ایزوبوتیل کتون، ایزوآمیل الکل.

**KEY WORDS:** Wet process phosphoric acid, Purification, Solvent extraction, Methyl iso butyl ketone, Iso amyl alcohol.

### مقدمه

در روش حرارتی از فسفر خالص به عنوان ماده اولیه استفاده می‌شود. غلظت  $H_3PO_4$  تولید شده از فرایند حرارتی به‌طور معمول در محدوده ۷۵ تا ۸۵ درصد است. فرآورده‌ی تولید شده از این روش دارای خلوص بالا بوده و به علت گران بودن تنها در تولید مواد پاک کننده، صنایع غذایی و دارویی استفاده می‌شود. بیش از

پس از سولفوریک اسید، فسفریک اسید دومین اسید تولیدی در جهان است. این اسید به‌عنوان ماده‌اولیه در تولید مواد پاک کننده، فرآورده‌های غذایی، مواد دارویی، مکمل غذای دام و طیور، کود شیمیایی و تولید برخی از سموم استفاده می‌شود [۱-۳]. فسفریک اسید به دو روش حرارتی<sup>(۱)</sup> و مرطوب<sup>(۲)</sup> تولید می‌شود.

\*عهده دار مکاتبات

+E-mail: mnlotfollahi@yahoo.com

(۱) Thermal

(۲) Wet

جدول ۱ - تجزیه فسفریک اسید صنعتی.

جزء	F	Pb	Cd	Mg	Fe	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
درصد	۰/۳	۰/۰۰۱۵	۰/۰۰۲	۰/۰۹۵	۲	۵۴/۵

مرسوم در صنعت تصفیه کردند [۷]. Singh و همکارانش در سال‌های ۲۰۰۳ و ۲۰۰۴ میلادی از حلال‌های متفاوت برای جداسازی اورانیم از فسفریک اسید صنعتی استفاده کردند [۸ و ۹]. این حلال‌ها شامل دی نونیل فنیل فسفریک اسید و تری نرمال بوتیل فسفات بوده‌اند. Kijkowska و همکارانش در سال ۲۰۰۲ میلادی از حلال MIBK برای تصفیه فسفریک اسید تولیدی به روش مرطوب استفاده کرده‌اند [۱۰].

در این تحقیق از روش استخراج با حلال برای رساندن غلظت ناخالصی‌ها به مقدار مجاز استفاده شده است. حلال مورد استفاده باید توانایی ایجاد دو فاز غیر قابل امتزاج را داشته باشد. به نحوی که یک فاز غنی از اسید و دیگری محتوی ناخالصی‌ها باشد. در این مقاله از متیل ایزوبوتیل کتون (MIBK) و ایزوآمیل الکل (IAA) و مخلوط این دو حلال برای جداسازی ناخالصی‌هایی همچون F<sup>-</sup>, Cd, Pb, Mg استفاده شده که نتیجه‌ها نشان می‌دهد که حلال IAA و مخلوط آن با MIBK نسبت به حلال پیشنهادی Kijkowska یعنی MIBK ارجحیت دارد.

### روش آزمایش

#### مواد و دستگاه‌ها

حلال‌های MIBK و IAA به کار رفته در این آزمایش‌ها ساخت شرکت Merck بوده که درجه خلوص آنها به ترتیب ۹۸ و ۹۶ درصد و دانسیته آنها نیز به ترتیب ۰/۸۰ و ۰/۸۱ g/cm<sup>۳</sup> می‌باشد. فسفریک اسید مورد استفاده از نوع صنعتی بوده و دارای دانسیته ۱/۷ g/cm<sup>۳</sup> است.

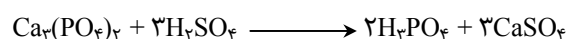
وسایل مورد استفاده عبارت‌اند از: حمام برای تثبیت دما، دکانتور ۲۵۰ میلی‌لیتری، بشر، همزن، لوله آزمایش، کاغذ صافی، قیف، ترازوی دیجیتالی برای توزین نمونه‌ها و دستگاه جذب اتمی با مدل Shimadzu-AA-۶۸۰-Japan برای شناسایی نمونه‌ها.

#### شرح آزمایش

آزمایش‌ها در دو مرحله انجام شده است:

- (الف) بررسی مقدار بازده اسید استخراج شده به وسیله‌ی حلال  
(ب) بررسی اثر مقدار حلال روی استخراج ناخالصی‌ها از اسید

۹۰ درصد فسفریک اسید تولیدی در جهان با روش مرطوب یعنی واکنش مستقیم سنگ فسفات با سولفوریک اسید تولید می‌شود.



در این روش ناخالصی‌های کادمیم، آهن، منیزیم، سرب، فلئور و اورانیم موجود در سنگ معدن نیز با اسید واکنش داده و به صورت ناخالصی وارد فسفریک اسید می‌شوند. به فسفریک اسید تولید شده با روش مرطوب، فسفریک اسید صنعتی نیز گفته می‌شود که تجزیه آن در جدول ۱ آمده است. این اسید برای تولید کودهای شیمیایی (مانند دی آمونیم فسفات) و مکمل غذای دام و طیور (مانند دی کلسیم فسفات) استفاده می‌شود. اگر غلظت ناخالصی‌ها به کمتر از مقدارهای استاندارد نرسد، این مواد در گیاهان و گوشت دام و طیور جمع شده و پس از مصرف به بدن انسان وارد می‌شوند. در نتیجه کاهش غلظت ناخالصی‌های سمی مانند منیزیم، فلئور، سرب و کادمیم ضروری است. به عنوان مثال، مقدار استاندارد ناخالصی‌های موجود در فسفریک اسید مصرفی در تولید کودهای شیمیایی به ترتیب برای F<sup>-</sup> حداکثر ۱۰۰۰ ppm، برای Cd و Pb حداکثر ۵ ppm و برای Mg نیز حداکثر ۱۰۰ ppm است.

Silem و همکارانش در سال ۱۹۹۲ میلادی از کربن فعال برای جداسازی مواد آلی محلول در فسفریک اسید صنعتی استفاده کردند [۴]. اگر در فسفریک اسید بیش از حد مجاز اورانیم وجود داشته باشد، جداسازی مواد آلی محلول قبل از جداسازی اورانیم ضروری است چرا که این مواد با حلال تشکیل کف می‌دهد و برای جداسازی اورانیم مزاحمت ایجاد می‌کنند.

در سال ۱۹۹۸ میلادی Almela و همکارانش کادمیم را از فسفریک اسید با معرف ۳۰۲ Cyanex در حلال نفت سفید استخراج کردند [۵]. مقدار کادمیم در فسفریک اسید صنعتی حدود ۱۸-۲۰ ppm می‌باشد که پس از استخراج به کمتر از مقدار مجاز کاهش یافته است. ۳۰۲ Cyanex یک معرف شناخته شده در بازار مواد شیمیایی است که به وسیله‌ی شرکت Cytec Canada برای بازیابی فلزها از محیط‌های اسیدی ساخته شده است.

Monser و همکارانش در سال ۱۹۹۹ میلادی از کربن فعال اصلاح شده با سدیم دو دسیل فسفونات برای تصفیه فسفریک اسید صنعتی استفاده کرده‌اند [۶]. آنها به این نتیجه رسیدند که با این روش غلظت کادمیم در اسید به صفر می‌رسد. غلظت وانادیم ۸۶ درصد و غلظت روی، بور و کروم ۵۰ درصد کاهش می‌یابد.

در سال ۲۰۰۲ میلادی Gonzales و همکارانش فسفریک اسید را با روش اسمز معکوس و نانو فیلتراسیون و با استفاده از غشاهای

جدول ۲- مقدار استخراج  $P_2O_5$  با حلال MIBK در سه مرحله.

مرحله	درصد استخراج $P_2O_5$
اول	۵۹/۲۳
دوم	۷۳/۱۸
سوم	۷۳/۵

جدول ۳- مقدار استخراج  $P_2O_5$  با حلال ایزوآمیل الکل در دو مرحله.

مرحله	درصد استخراج
اول	۶۲/۰۲
دوم	۸۲/۲

جدول ۴- مقدار استخراج  $P_2O_5$  با مخلوط دو حلال با نسبت‌های متفاوت.

نسبت حلال (IAA به MIBK)	درصد استخراج
۱ به ۱	۵۴/۶۴
۱ به ۲	۵۳/۰۱
۲ به ۱	۵۸/۴۹

جدول ۵- نتیجه‌های تجزیه اسید تصفیه شده با حلال MIBK.

شماره آزمایش	S <sub>o</sub> /A <sub>o</sub>	%F <sup>-</sup>	%Mg <sup>2+</sup>	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%Cd	%Pb
۱	۱	۰/۰۷	۰/۰۷۵۶	۳۱/۱۶	Trace	Trace
۲	۲	۰/۰۵	۰/۰۳۸۷	۲۳/۶۵	Trace	Trace
۳	۴	۰/۰۵۵	۰/۰۰۵۳	۱۶/۹۹	Trace	Trace
۴	۸	۰/۰۳۸	۰/۰۰۸۵	۶/۹۵	Trace	Trace

ساکن قرار داده می‌شود تا دو فاز آلی و آبی آن از یکدیگر جدا شوند. فاز آبی حاوی ناخالصی‌های اسید به همراه مقداری اسید فسفریک بوده و فاز آلی نیز حاوی اسید و حلال است. فاز آبی و آلی از یکدیگر جدا شده و توزین می‌شوند. در مرحله بعد نمونه برای تعیین مقدار ناخالصی‌ها به وسیله دستگاه جذب اتمی با مدل Shimadzu-AA-۶۸۰-Japan شناسایی می‌شود.

(۱) Extract

**الف) بررسی مقدار بازده اسیداستخراج شده به وسیله حلال**

ابتدا ۲۵ میلی لیتر متیل ایزوبوتیل کتون با ۲۵ میلی لیتر اسید در یک ظرف همزن دار به مدت ۵ دقیقه مخلوط می‌شود. سپس مخلوط به حالت ساکن قرار می‌گیرد تا دو فاز آلی و آبی جدا شوند. فاز آلی<sup>(۱)</sup> مخلوطی از اسید و حلال و فاز آبی<sup>(۲)</sup> مخلوطی از اسید و ناخالصی‌های آن است. در مرحله بعد اسید موجود در فاز آلی باید از حلال جدا شود، به همین منظور به فاز آلی ۲۵ میلی لیتر آب اضافه کرده که دوباره دو فاز تشکیل می‌شود. فاز آلی، غنی از حلال بوده و فاز آبی مخلوطی از اسید و آب است. حلال خروجی از این مرحله را می‌توان به وسیله یک واحد تقطیر بازیابی کرد و دوباره به سیستم باز گرداند. برای افزایش بازدهی می‌توان از دو یا سه مرحله استخراج استفاده کرد. به این ترتیب که فاز آبی جدا شده از مرحله نخست با ۱۰ میلی لیتر حلال مخلوط می‌شود تا فاز آلی و آبی تشکیل شود. مرحله استخراج دوباره برای فاز آلی تکرار می‌شود. طبق توضیح‌های بالا، اسید در سه مرحله استخراج شده است. نتیجه‌های به دست آمده از این آزمایش در جدول ۲ آورده شده است.

در قسمت بعد، آزمایش بالا برای حلال ایزوآمیل الکل تکرار شده که نتیجه آن در جدول ۳ موجود است. افزون بر حلال‌های خالص از مخلوط دو حلال IAA و MIBK با نسبت‌های به ترتیب ۱ به ۲، ۱ به ۱ و ۲ به ۱ استفاده شده است. در این آزمایش ابتدا ۱۰ میلی لیتر از حلال ایزو آمیل الکل و ۲۰ میلی لیتر از حلال MIBK با ۳۰ میلی لیتر اسید مخلوط می‌شود و سپس آزمایش مانند قسمت‌های قبل انجام می‌شود. لازم به ذکر است که در این قسمت استخراج به صورت تک مرحله ای انجام شده است. نتیجه‌های این آزمایش‌ها در جدول ۴ آورده شده است.

**ب) بررسی اثر مقدار حلال بر جداسازی ناخالصی‌ها از اسید**

در مرحله دوم اثر نسبت حلال به اسید بر استخراج ناخالصی‌ها بررسی می‌شود. این بخش نیز شامل سه قسمت است. قسمت اول با حلال MIBK، قسمت دوم با حلال IAA و قسمت سوم با مخلوط این دو حلال اجرا می‌شود. حلال و خوراک (اسید) با نسبت‌های انتخاب شده مخلوط می‌شوند و سپس مخلوط به مدت ۵ دقیقه به هم زده می‌شود. بعد از آن مخلوط درون دکانتور به انتخاب شده مخلوط می‌شوند و سپس به مدت ۵ دقیقه مخلوط به هم زده می‌شود. بعد از آن مخلوط درون دکانتور به حالت

(۲) Raffinate

جدول ۶- درصد استخراج  $P_2O_5$  و درصد جداسازی Mg و F با حلال MIBK.

شماره آزمایش	۱	۲	۳	۴
EX( $P_2O_5$ )	۵۱/۶	۶۸/۰۱	۶۹/۰۶	۵۲/۷
S(F <sup>-</sup> )	۷۹/۱	۷۴/۱	۵۹/۶	۴۸
S(Mg <sup>2+</sup> )	۲۸/۸۵	۳۶/۷۴	۸۷/۵	۶۳/۴

جدول ۷- نتیجه‌های تجزیه اسید تصفیه شده با حلال IAA.

شماره آزمایش	$S_0/A_0$	%F <sup>-</sup>	%Mg <sup>2+</sup>	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
۱	۱	۰/۰۵۳	۰/۰۶۳	۳۰/۱۴
۲	۲	۰/۰۶۰	۰/۰۳۳	۲۲/۵۶
۳	۴	۰/۰۳۸	۰/۰۱۳۸	۱۵/۳۹
۴	۸	۰/۰۶۵	۰/۰۰۱۸	۸/۵۶

جدول ۸- درصد استخراج  $P_2O_5$  و درصد جداسازی Mg و F با حلال IAA.

شماره آزمایش	۱	۲	۳	۴
EX( $P_2O_5$ )	۴۹/۵	۶۱/۹۳	۷۴/۱	۷۶/۵۱
S(F <sup>-</sup> )	۸۴/۳	۶۸/۶	۴۴	۷/۸
S(Mg <sup>2+</sup> )	۴۱	۴۸/۵	۶۲/۲	۹۱/۷

جدول ۹- تجزیه اسید تخلیص شده با مخلوط حلال‌ها.

شماره آزمایش	$S_0/A_0$	%F <sup>-</sup>	%Mg <sup>2+</sup>	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
۱	۱	۰/۰۳۲	۰/۰۵۳	۲۶/۵۳
۲	۲	۰/۰۳۷	۰/۰۳۰	۲۲/۹۸
۳	۴	۰/۰۳۰	۰/۰۰۸۷	۱۶/۴۶
۴	۸	۰/۰۳۳	۰/۰۰۱۶	۱۰/۵۴

جدول ۱۰- درصد استخراج  $P_2O_5$  و درصد جداسازی Mg و F با مخلوط حلال‌ها.

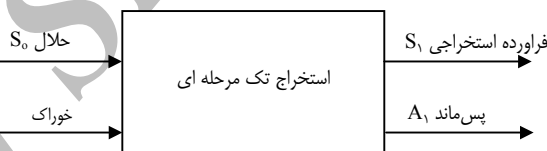
شماره آزمایش	۱	۲	۳	۴
EX( $P_2O_5$ )	۴۲/۴۸	۶۲/۸۳	۷۵/۳	۸۱
S(F <sup>-</sup> )	۹۰/۷۸	۸۱/۸	۷۵/۳	۵۴
S(Mg <sup>2+</sup> )	۵۱/۷	۵۹	۷۷/۴	۹۲/۶

در آزمایش اول از حلال MIBK استفاده شده و نسبت حلال به خوراک ( $S_0/A_0$ ) مقدارهای ۱، ۲، ۴ و ۸ انتخاب شده است. نتیجه‌های تجزیه اسید در جدول ۵ و درصد استخراج  $P_2O_5$  و درصد جداسازی Mg و F در جدول ۶ آورده شده است. پارامتر درصد استخراج و درصد جداسازی ناخالصی به ترتیب با معادله‌های (۱) و (۲) به دست می‌آیند [۸]:

$$Ex(j) = \frac{S_1 * Y_j^1}{A_0 * X_j^0} \times 100 \quad (1)$$

$$S(j) = 100 - Ex(j) \quad (2)$$

با توجه به شکل زیر،  $S_1$  جریان استخراج شده و  $Y_j^1$  جزء وزنی موجود در این فاز و  $A_0$  جریان خوراک و  $X_j^0$  جزء وزنی موجود در خوراک هستند.



همین آزمایش برای حلال ایزوآمیل الکل نیز تکرار شده که نتیجه‌های تجزیه و درصد استخراج به ترتیب در جدول‌های ۷ و ۸ گزارش شده اند.

در قسمت سوم از مخلوط دو حلال MIBK و IAA با نسبت به ترتیب ۱ به ۲ استفاده شده که نتیجه‌های آن برای تجزیه اجزا در جدول ۹ و مقدار استخراج اجزا در جدول ۱۰ آورده شده است.

## نتیجه‌ها و بحث

همان‌طور که از نتیجه‌های جدول‌های ۲ تا ۴ ملاحظه می‌شود در آزمایش‌های انجام شده با حلال MIBK، IAA و مخلوط این دو حلال، مقدار استخراج فسفریک اسید با حلال IAA بیش از دو حالت دیگر است به نحوی که تنها با انجام دو مرحله استخراج می‌توان ۸۲/۲ درصد از اسید را استخراج کرد درحالی‌که این مقدار برای حلال MIBK پس از سه مرحله استخراج ۷۳/۵ درصد می‌باشد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که حلال IAA درمقایسه با حلال MIBK و مخلوط دو حلال برای استخراج اسید مناسب‌تر است.

با ملاحظه جدول‌های ۵ تا ۱۰ مشخص می‌شود که غلظت Pb و Cd در همان مرحله اول به مقدار ناچیز (Trace) کاهش

برای جداسازی آن مخلوط دو حلال است. درصد جداسازی F با مخلوط حلالها ۹۰/۷۸ درصد است.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله بدین وسیله از زحمات آقایان دکتر موسوی و دکتر عموزاده به منظور شناسایی نمونه‌ها تشکر و قدردانی می‌کنند.

تاریخ دریافت: ۸۴/۳/۲۸ ؛ تاریخ پذیرش: ۸۴/۱۲/۱

می‌یابد. بررسی نتیجه‌ها درباره جداسازی Mg نشان می‌دهد که جداسازی آن با حلال MIBK در نسبت حلال به خوراک برابر با ۴ مقدار حداکثر ۸۷/۵ درصد می‌باشد. درباره حلال IAA مقدار حداکثر جداسازی ۹۱/۷ درصد می‌باشد که در نسبت حلال به خوراک برابر با ۸ رخ می‌دهد. درباره مخلوط حلالها نیز حداکثر جداسازی ۹۲/۶ درصد در نسبت حلال به خوراک برابر با ۸ است. نتیجه‌های به دست آمده درباره F نشان می‌دهد درصد جداسازی با افزایش نسبت حلال به خوراک کاهش می‌یابد و بهترین حلال

### مراجع

- [۱] شمسایی، ابراهیم؛ "طرح تولید فسفریک اسید تمیز"، واحد بررسی طرح‌های کود شیمیایی و سموم، شرکت ملی صنایع پتروشیمی، (۱۳۷۰).
- [2] European Fertilizer Manufacturers Association, "Production of Phosphoric Acid", Booklet No. 4 of 8 (2000).
- [3] Othmer, D.F., "Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 17, p. 462 (1982).
- [4] Silem, A., Boualia, A., Kada, R. and A. Mellah, A., *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 70, p. 491 (1992).
- [5] Almela, A., Elizalde, M. P., Gomez, J. M., *Fluid Phase Equilibria*, 145, p. 301 (1998).
- [6] Monser, Lotfi, Ben Amor, Mohamed, Ksibi, Mohamed, *Chemical Engineering and Processing*, 38, p. 267 (1999).
- [7] Gonzalez, M.P., Navarro, R., Saucedo, I., Avila, M., Revilla, J., Bouchard, Ch., *Desalination*, 147, p. 315 (2002).
- [8] Singh, Harvinderpal, Mishra, S.L., Anitha, M., Giriyalker, A. B., Vijayalakshmi, R., Kotekar, M. K., *Hydrometallurgy*, 70, p. 197, (2003).
- [9] Singh, Harvinderpal, Mishra, S.L., Vijayalakshmi, R., *Hydrometallurgy*, 73, p. 63 (2004).
- [10] Kijkowska, R., Pawlowska-Kozinska, D., Kowalski, Z., Jodko, M., Wzorek, Z., *Separation and Purification Technology*, 28, p. 197 (2002).