٣٠٩٤١

دانشگاه علم و صنعت ایران
دانشکده مهندسی شیمی

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران
تقدیم به مرکز

۱۳۷۹ /۵/ ۲۱

خالص‌سازی اسید فسفریک

17476

افسانه امیری

پایان‌نامه برای دریافت درجهٔ کارشناسی ارشد
در رشته شیمی معدنی

استاد راهنما: عباس طائب
رحمت الله رحیمی

آذر ۱۳۷۸

۳۰۹۴۱

دانشگاه علم و صنعت ایران
دانشکده مهندسی شیمی

خالص‌سازی اسید فسفریک

افسانه امیری

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد
در رشته شیمی معدنی

استاد راهنما : دکترعباس طائب
دکتر رحمتا... رحیمی
استاد مشاور : دکتر تورج محمدی

آذر ۱۳۷۸

تقدیم به :

پدر و مادر

فداکارم

چکیده

هدف از انجام این پروژه، زدودن چند ناخالصی از اسید فسفریک پتروشیمی رازی است که روش انتخابی، انجام خالص‌سازی به طریق شیمیایی است و به این منظور از روش افزایش pH به کمک سود و CaO استفاده می‌شود. همچنین اثر دما و pH بر میزان جداسازی ناخالصی‌ها بررسی می‌گردد. کلیه آزمایشها در سه محدودهٔ دمایی ۳۰ تا ۴۰°C، ۶۰ تا ۷۰°C و ۹۰ تا ۱۰۰°C انجام شده است. در pH حدود ۳ (بسته به دمای آزمایش) یون فلوئور که در اسید ناخالص به شکل H_2SiF_6 وجود دارد به صورت رسوب Na_2SiF_6 جدا می‌گردد. در pH حدود ۵ (بسته به دمای آزمایش) تقریباً تمام گچ موجود در اسید، رسوب کرده و جدا می‌شود. افزایش pH توسط CaO بعد از pH حدود ۵، اثری در کاهش شدت رنگ و میزان ناخالصی‌های باقی‌مانده در اسید ندارد. در خاتمه جهت رساندن pH محلول از حدود ۵ به pH اسید اولیه و نیز حذف یونهای سدیم که براثر افزایش سود به اسید اضافه شده‌اند، از رزین تبادل کاتیونی قوی نوع زرولیت استفاده می‌شود. این رزین نه تنها یونهای سدیم اضافه شده را خارج می‌سازد، بلکه یونهای سدیم و پتاسیمی را که در اسید ناخالص موجود هستند را به مقدار قابل ملاحظه‌ای کاهش و میزان یون Fe^{3+} را حدود ۲۰۰ppm افزایش می‌دهد. همچنین در صورتی که پیش از انجام آزمایشها از کربن فعال استفاده شود اسید نهایی یا خالص شده، کاملاً بی‌رنگ است و در صورت عدم استفاده از کربن فعال، رنگ آن سبز بسیار بسیار کم‌رنگ است یعنی حدود ۹۰٪ از رنگ اسید حذف شده است. ضمناً انجام آزمایشها در دمای بالاتر به دلیل کنترل راحت‌تر دمای مورد آزمایش، آسان‌تر می‌باشد، همچنین تغییرات دما اثر قابل ملاحظه‌ای بر میزان جداسازی ناخالصی‌ها ندارد.

تقدیر و تشکر

بر خود لازم می‌دانم از کلیه بزرگوارانی که مرا مورد لطف و عنایت خود قرار دادند، سپاسگزاری نمایم. آقای دکتر طائب استاد محترم راهنما که هدایت و حمایت مالی این پروژه را برعهده گرفتند.

آقای دکتر محمدی استاد محترم مشاور.

آقای دکتر محجوب استاد ارجمند ممتحن، که با حضور خود موجبات غنای علمی جلسه دفاعیه را فراهم آوردند.

آقای کرمی کارمند محترم مرکز تحقیقات سیمان که مرا در تنظیم پایان‌نامه یاری نمودند.

کارکنان مرکز تحقیقات سیمان، آقای یوسفی جمعدار دانشکده و همچنین آقای فلاح مسئول خرید دانشکده سپاس بیکران خود را حضورشان تقدیم می‌دارم.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: کلیات

مقدمه ۱

۱-۱- کاربردها ۱

۱-۲- تاریخچه و سابقه تولید ۴

۱-۳- سنگ فسفات ۷

۱-۴- مصارف اسید فسفریک در ایران ۹

۱-۵- انواع اسید فسفریک ۱۰

۱-۶- خواص فیزیکی و شیمیایی ۱۳

۱-۷- روشهای تولید ۱۵

۱-۷-۱- گرمای واکنش ۱۶

۱-۷-۲- انواع فرآیندهای مرطوب یا تر (Wet) ۱۷

۱-۷-۲-۱- فرآیند دی‌هیدرات ۱۸

۱-۷-۲-۲- شرح فرآیند همی‌هیدرات- دی‌هیدرات ۱۸

۱-۷-۲-۳- شرح فرآیند همی‌هیدرات ۲۱

۱-۷-۲-۴- واحد اسید فسفریک پتروشیمی رازی ۲۱

۱-۷-۳- محصولات فرعی ۲۲

۱-۸- نکات ایمنی و محیط‌زیست ۲۲

فصل دوم: خالص‌سازی

مقدمه ۲۴

۲-۱- مشکلات ناشی از مصرف اسید ۲۵

۲-۲- طبیعت ناخالصی‌ها ۲۵

۲-۳- اهمیت جداسازی ناخالصی‌ها ۲۶

۲-۴- مهم‌ترین فرآیندهای تولید اسید خالص ۲۸

۲-۴-۱- فرآیند IMI ۲۸

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
۲-۴-۲- فرآیند تویوسودا	۳۰
۲-۴-۳- فرآیند (IPROCHIM.ICECHIM)	۳۱
۲-۴-۴- فرآیند پریون(Prayon)	۳۲
۲-۴-۵- فرآیند (Rhone-poulenc)	۳۸
۲-۴-۶- فرآیند BESA-2	۳۹
۲-۵- برخی روشهای شیمیایی خالص‌سازی	۴۱
۲-۵-۱- زدودن یون سولفات	۴۱
۲-۵-۲- زدودن ناخالصی‌های آلی	۴۱
۲-۵-۳- حذف یونهای فلوئور	۴۱
۲-۵-۴- حذف ناخالصی‌های فلزی	۴۱
۲-۵-۴-۱- روش تبادل یونی	۴۱
۲-۵-۴-۲- کاهش یون مینزیم	۴۲
۲-۵-۵- بی‌رنگ کردن اسید فسفریک مرطوب	۴۲
۲-۶- برخی روشهای فیزیکی خالص‌سازی	۴۲
۲-۶-۱- استخراج توسط دی‌اتیل اتر	۴۲
۲-۶-۲- استخراج توسط سولفونیک اسید آلی	۴۲
۲-۶-۳- استخراج توسط اترهای دی‌آلیفاتیک	۴۳
فصل سوم: روشهای آزمایش	
مقدمه	۴۴
۳-۱- مراحل مختلف	۴۵
۳-۲- جداسازی یون فلوئورید	۴۶
۳-۳- جداسازی یون سولفات (مرحله دوم)	۴۷
۳-۳-۱- آزمون کیفی Fe^{3+}، Al^{3+} در رسوبات و محلول‌ها	۴۸
۳-۳-۲- اندازه‌گیری کمی Al^{3+}، Fe^{3+} در pH بهینه	۴۹

فهرست مطالب

عنوان | **صفحه**

۳-۳-۳- تعیین P_2O_5 در pH بهینه ۴۹

۳-۴- جداسازی کادمیم و منیزیم (مرحله سوم) ۵۱

۳-۵- استفاده از رزین‌های مبدل یونی ۵۳

۳-۵-۱- اندازه‌گیریی کمی یونهای مختلف در محلول‌های عبور داده شده از رزین ۵۴

فصل چهارم: نتایج و پیشنهادات

۴-۱- نتایج ۵۵

۴-۱-۱- غلظت یون فلوئور ۵۵

۴-۱-۲- آزمون کیفی Fe^{3+} و PO_4^{3-} در رسوبات و محلول‌های مرحله اول ۵۵

۴-۱-۳- غلظت یون سولفات ۵۶

۴-۱-۴- پراش‌سنجی اشعه ایکس رسوبات مراحل اول و دوم ۵۸

۴-۱-۵- آزمون کیفی Fe^{3+}، Al^{3+} و PO_4^{3-} رسوبات و محلول‌های مرحله دوم ۶۴

۴-۱-۶- pH بهینهٔ مرحله دوم ۶۵

۴-۱-۶-۱- مقادیر Fe^{3+} و Al^{3+} ۶۵

۴-۱-۶-۲- میزان P_2O_5 ۶۷

۴-۱-۷- مقایسه جذب Ni^{2+} و K^{+} در اسید ناخالص و اسید با $pH \simeq 5$ ۶۹

۴-۱-۸- مقادیر Ca^{2+} و Mg^{2+} (مرحله سوم) ۷۲

۴-۱-۹- غلظت یونهای مختلف در اسید خالص شده ۷۷

۴-۲- جمع‌بندی ۸۱

۴-۳- پیشنهادات ۸۱

مراجع ۸۳

فهرست اشکال

عنوان **صفحه**

شکل ۱-۱ : سیستم همی‌هیدرات- دی‌هیدرات بخش تهیه و انبار مواد اولیه ۱۹

شکل ۱-۲ : سیستم همی‌هیدرات- دی‌هیدرات ۲۰

شکل ۲-۱ : روش IMI ۲۹

شکل ۲-۲ : فرآیند تصفیه اسید فسفریک به روش تویوسودا ۳۱

شکل ۲-۳ : فرآیند خالص‌سازی اسید فسفریک به روش IPROCHIM/ICECHIM ۳۳

شکل ۲-۴ : مرحله تصفیه مقدماتی ۳۴

شکل ۲-۵ : مرحله تصفیه اسید ۳۴

شکل ۲-۶ : مرحله فلوئورزدایی ۳۵

شکل ۲-۷ : کلیه مراحل مربوط به فرآیند پریون (Prayon) ۳۷

شکل ۲-۸ : فرآیند خالص‌سازی به روش Rhone- poulenc ۳۹

شکل ۲-۹ : تولید اسید فسفریک به روش BESA-2 ۴۰

شکل ۳-۱: شمای کلی از دستور کار آزمایش ۴۵

شکل۴-۱ : منحنی استاندارد جذب برحسب غلظت سولفات باریم ۵۹

شکل۴-۲ : طیف XRD رسوب مرحله اول محلول دارای pH =۳/۳ دمای ۹۰ تا ۱۰۰°C ۶۰

شکل ۴-۳ : طیف XRD رسوب مرحله دوم صاف کردن محلول دارای pH =۳/۳ دمای ۹۰ تا ۱۰۰ ۶۱

شکل۴-۴ : طیف XRD رسوب مرحله دوم محلول دارای pH =۵/۱ دمای ۹۰ تا ۱۰۰ ۶۲

شکل۴-۵ : پیک جذب اتمی آهن و منحنی استاندارد جذب برحسب غلظت آهن ۶۵

شکل۴-۶: جذب اتمی آلومینیم و منحنی استاندارد جذب برحسب غلظت آلومینیم ۶۷

شکل۴-۷ : اندازه‌گیری نیکل توسط جذب اتمی و منحنی استاندارد جذب برحسب غلظت نیکل ۷۰

شکل۴-۸ : پیک جذب اتمی پتاسیم در اسید ناخالص و محلول با pH =۵/۴ ۷۱

شکل ۴-۹ : منحنی استاندارد جذب برحسب غلظت پتاسیم ۷۱

فهرست اشکال

عنوان **صفحه**

شکل ۴-۱۰: پیک جذب اتمی کادمیم محلول‌های با pH حدود ۹/۱ و منحنی استاندارد جذب برحسب غلظت کادمیم ۷۴

شکل ۴-۱۱ : پیک‌های جذب اتمی منیزیم محلول‌های با pH حدود ۹ و منحنی استاندارد جذب برحسب غلظت منیزیم ۷۵

شکل ۴-۱۲: پیک جذب اتمی کادمیم در محلول با pH =۵/۱ ۷۷

شکل۴-۱۳: پیک جذب اتمی سدیم و منحنی استاندارد مربوط به آن ۷۸

شکل ۴-۱۴: پیک جذب اتمی پتاسیم و منحنی استاندارد مربوط به آن ۷۹

شکل ۴-۱۵: پیک جذب اتمی آهن و منحنی استاندارد مربوط به آن ۷۹

شکل ۴-۱۶: پیک جذب اتمی کادمیم و منحنی استاندارد مربوط به آن ۸۰

فهرست جداول

عنوان **صفحه**

جدول ۱-۱: الگوی مصرف اسید فسفریک تولید شده به روش مرطوب و حرارتی ۲

جدول ۱-۲ : الگوی مصرف اسید فسفریک تولید شده به روش مرطوب و حرارتی ۳

جدول ۱-۳: اسامی کارخانه‌های تولیدکننده اسید فسفریک در کشورهای آمریکا، مراکش، تونس، اردن و سوریه ۴

جدول ۱-۴: مشخصات فیزیکی و شیمیایی اسید فسفریک مصرفی در صنایع غذایی ۱۱

جدول ۱-۵: آنالیز و مشخصات شیمیایی اسید فسفریک از نوع صنعتی مورد مصرف در صنایع ۱۲

جدول ۱-۶ : آنالیز اسید فسفریک جهت مصارف آزمایشگاهی یا اسید فسفریک آزمایشگاهی ۱۲

جدول ۱-۷: مشخصات فیزیکی و شیمیایی اسید فسفریک نوع تجارتی ۱۲

جدول ۱-۸: خواص فیزیکی اسید فسفریک با غلظت‌های مختلف ۱۴

جدول ۱-۹: فشار بخار محلول اسید فسفریک برحسب میلی‌متر جیوه ۱۵

جدول ۱-۱۰: ویسکوزیته سینماتیک محلول اسید فسفریک برحسب سانتی‌استوک ۱۶

جدول ۲-۱: pH تقریبی که برخی از ناخالصی‌های موجود در اسید فسفریک رسوب می‌نمایند ۲۶

جدول ۲-۲: آنالیز خوراک و اسیدهای تمیز و کثیف ۳۰

جدول ۲-۳: تأثیر غلظت اسید فسفریک خوراک در غلظت اسیدهای تولیدی ۳۰

جدول ۲-۴: آنالیز اسید فسفریک با گرید E ۳۵

جدول ۳-۱: لیست ناخالصی‌های موجود در اسید فسفریک براساس دورنگار ارسالی از پتروشیمی ۴۴

جدول ۳-۲: pHهای مختلف مرحله اول ۴۶

جدول ۳-۳: محلول‌های با pH حدود ۹ ۵۲

جدول ۴-۱: اندازه‌گیری غلظت یون سولفات به روش کدورت سنجی ۵۷

جدول ۴-۲: جذب محلول‌های استاندارد $BaSO_4$ ۵۸

جدول ۴-۳: غلظت یون سولفات در pH بهینه هر دما ۵۸

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۴-۴: خطوط طیف شکل ۴-۳	۶۳
جدول ۴-۵: محلول‌های با pH حدود ۵	۶۴
جدول ۴-۶: غلظت Fe^{3+} در pH بهینهٔ دماهای مورد آزمایش	۶۶
جدول ۴-۷: غلظت Al^{3+} در pH بهینهٔ هر دما	۶۷
جدول ۴-۸: غلظت P_2O_5 در pH بهینهٔ هر دما	۶۸
جدول ۴-۹: درصد وزنی/ حجمی P_2O_5 در pH بهینهٔ هر دما	۶۸
جدول ۴-۱۰: غلظت یون کادمیم در محلول‌های با pH حدود ۹	۷۵
جدول ۴-۱۱: غلظت یون منیزیم در محلول‌های با pH حدود ۹	۷۶

فصل اول:

کلیات

مقدمه

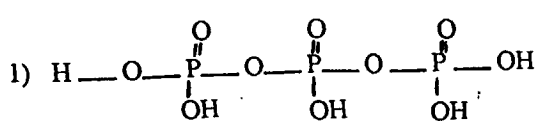
اسید فسفریک یک مادهٔ مهم و پرمصرف در صنایع شیمیایی و غذایی است که بیشترین مصرف آن در تولید انواع کودهای شیمیایی فسفاته است. با توجه به اینکه مدت زیادی است که از تولید فسفات‌های مورد مصرف در خوراک و پودرهای شوینده در دنیا می‌گذرد و هیچ سازمانی در ایران به طور جدی اقدام به تولید این ماده اساسی و پایه ننموده است. لذا سعی شده است با وجود محدود بودن زمان انجام پروژه، خالص‌سازی اسیدفسفریک بررسی شود. به این منظور ابتدا خواص فیزیکی و شیمیایی اسید فسفریک، روشهای تولید آن، انواع اسیدفسفریک، سابقه تولید و ... مورد بررسی قرار می‌گیرد.

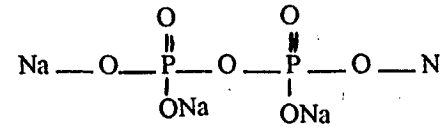
۱-۱- کاربردها

اسید فسفریک و مشتقات آن در صنایع مختلف مصرف می‌شوند. عمده‌ترین مصرف آن در تهیهٔ کودهای شیمیایی مانند منوآمونیم فسفات $(NH_4)H_2PO_4$، دی‌آمونیم فسفات $(NH_4)_2HPO_4$ و کودهای فسفاته مایع می‌باشد. در صنایع شیمیایی دیگر مانند تهیهٔ منو، دی و تری‌سدیم فسفات، تری‌پلی فسفات[1] منو، دی و تری کلسیم فسفات نیز به کار می‌رود. تری‌پلی فسفات و تتراسدیم پیروفسفات[2] دو ترکیب مهم فسفاته هستند که تقریباً پنجاه درصد مواد سازندهٔ پودرهای شوینده را تشکیل می‌دهند.

در ضمن، دیگر فسفات‌های سدیم در صنایع نساجی هنگام رنگ‌آمیزی محصولها، سبک کردن آبها و تهیهٔ لعاب‌های سرامیکی کاربرد فراوان دارند. در صنایع آبکاری و فلزکاری نیز اسیدفسفریک مصرف می‌شود. اسید فسفریک با درجهٔ خلوص بالا در صنایع غذایی و دارویی مصرف زیادی دارد. الگوی مصرف اسید فسفریک تهیه شده به روشهای مرطوب و حرارتی در جدول ۱-۱ و ۱-۲ داده شده است.

---

1) 

2) 

جدول ۱-۱ : الگوی مصرف اسید فسفریک تولید شده به روش مرطوب و حرارتی