چهارمین کنفرانس ملی پژوهش های نوین در
شیمی و مهندسی شیمی
تهران – مهر ۱۳۹۶
موسسه آموزش عالی بصیر

بررسی آزمایشگاهی اثر پارامترهای فرآیندی بر تولید وخلوص اسید فسفریک از روش لیچینگ و واکنش بین اسید سولفوریک و خاک باطله فسفات و دست یابی به سینتیک انحلال آپاتیت و کریستالیزاسیون سنگ گچ

محسن رنجبر[۱،*]، مهدی عادلی نسب[۲]، سید محمد علی موسویان[۳]، حمید عزیزی پور[۴]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران

۲- کارشناس ارشد تحقیقات، شرکت صنایع شیمیایی زین الدین

۳- عضو هیئت علمی دانشکده مهندسی شیمی(مرتبه علمی: استاد)، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران

۴- کارشناس ارشد مهندسی شیمی

خلاصه

در این تحقیق مطالعه آزمایشگاهی اثر پارامترهای فرآیندی بر تولید و درصد خلوص اسید فسفریک از واکنش بین اسید سولفوریک و خاک باطله فسفات، دست یابی به سینتیک انحلال خاک فسفات و کریستالیزاسیون کلسیم سولفات(سنگ گچ) و ارائه مدل ریاضی دقیق برای سینتیک واکنش، مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌های مورد استفاده در آزمایش‌ها از خاک باطله کارخانجات فسفر صنایع شهید زن الدین تهیه شد. اثرات اندازه ذرات، نسبت حجم آب به وزن خاک، نسبت حجم اسید سولفوریک به وزن خاک، دمای واکنش و مدت زمان واکنش انحلال و واکنش کانی فسفات(آپاتیت) مورد بررسی قرار گرفت. مشاهده گردید که افزایش دما، زمان واکنش و نسبت اسید مصرفی با میزان انحلال و درصد خلوص اسید فسفریک رابطه مستقیم و کاهش اندازه ذرات و نسبت آب مصرفی با میزان انحلال و درصد خلوص اسید فسفریک رابطه عکس دارد. بیان گردید که هر کدام از این پارامترهای بیان شده علاوه بر تاثیر مستقیم فرآیند، محدودیت‌های عملیاتی خاص خود را نیز دارا هستند که بیاد در انجام آزمایش و یا طراحی مد نظر قرار گیرند. مشخص شد که واکنش مذبور، در طی دو مرحله با دو نرخ واکنش متفاوت رخ می‌دهد. در بهترین حالت با اندازه ذرات کوچکتر از ۱۵۰ میکرون، دمای ۸۵ درجه سانتی گراد، نسبت حجم آب به وزن خاک۲ ml/gr، نسبت حجم اسید سولفوریک به وزن خاک ۱ ml/gr و مدت زمان واکنش ۹۰ دقیقه، اسید فسفریک با خلوص ۴۱ وزنی درصد حاصل شد. یک مدل ریاضی برای بیان سینیتک واکنش، به فرم $-\ln(1-X)=kt^m$ در نظر گرفته شد و با وارد کردن پارامترهای مورد بحث در آزمایش‌ها (اثرات اندازه ذرات، نسبت حجم آب به وزن خاک، نسبت حجم اسید سولفوریک به وزن خاک، دمای واکنش و مدت زمان واکنش) به عنوان متغیرهای مستقل در این معادله سینتیک واکنش به شکل $-\ln(1-X)=[k_0 D^{-0.52} C^{1.93} (S/L)^{-0.27} e^{-3567.52/T}]t^{0.7}$ توسعه یافت که

*Corresponding author:
Email: Ranjbarm71@ut.ac.ir

درنهایت با بررسی عددی میزان دقت بالای مدل پیشنهادی اثبات گردید و انرژی فعال سازی برای این فرآیند ۲۹/۶۶ Kj/mol محاسبه شد.

کلمات کلیدی: خاک باطله فسفات، اسید سولفوریک، اسید فسفریک، آپاتیت، سنگ گچ، لیچینگ، کریستالیزاسیون

۱.مقدمه

اسید فسفریک که دارای جایگاه مهمی در صنایع مختلف از جمله پتروشیمی ، غذایی و دارویی می باشد، از خاک‌های فسفات تولید به عمل می‌آید. اخیرا مصرف اسید فسفریک در سراسر جهان به طور متوسط در سال به میزان ۸ درصد افزایش یافته است[1]. انحلال اسیدی خاک‌های طبیعی فسفات یک فرایند اساسی در تولید اسید فسفریک و تولید محصولات مرتبط و مشتقات آن است، مانند انواع کودهای فسفاته، کلسیم فسفات‌ها، آمونیوم فسفات‌ها[2]. فرایند انحلال خاک فسفات در حضور اسید سولفوریک و آب بسیار پیچیده بوده و مکانیزم آن هنوز به طور دقیق مشخص نیست. تولید اسید فسفریک از خاک فسفات به دوطریق انجام می‌گیرد[3]:

- اسید فسفریک به روش مرطوب:

انحلال خاک فسفات اولیه یا خاک کلسینه شده در سولفوریک اسید، منجربه تولید فسفریک اسید می‌شود. در این فرآیند ذرات P_2O_5 در حضور اسید سولفوریک حل گشته و در اثر واکنش با مولکول‌های آب منجربه تشکیل اسید فسفریک می‌گردد.

- کوره الکتریکی فسفر و اسید فسفریک:

این فرآیند اجازه استفاده از خاک‌های عیار پایین تر از فرایند تولید اسید فسفریک مرطوب را می‌دهد. در این روش نیاز اصلی هزینه برق ارزان است. اسید فسفریک قوی، از طریق اکسیداسیون و هیدراسیون فسفر عنصری تولید می‌شود[4].

خاک‌های فسفات به خصوص فلوئورآپاتیت[1] ($Ca_5(PO_4)_3F$) شامل ترکیبات مختلف کلسیم، فلورین، آهن، آلومینیوم و سیلیکون هستند. آپاتیت به طور گسترده ای از مواد معدنی فسفات با ساختار کریستال شش ضلعی توزیع می-شود و براساس گروه‌های $F^-, Cl^-, OH^-, CO_3^{2-}$ شامل آنتی اکسیدان ها شامل آپاتیت کربناتی $[Ca_{10}(PO_4)_6.CO_3.H2O]$ و فلوئورآپاتیت نامگذاری می‌شوند[5]. ترکیبات فسفات ترکیبات معدنی ساده نیستند بلکه نشان دهنده یک شاخه پیچیده شیمیایی هستند. ترکیبات فسفات نقش مهمی در بسیاری از فرآیندهای بیوشیمیایی تشکیل پلی فسفات با کاتیون های فلز و تولید پلیمرهای مختلف آلی و غیرآلی دارند[6].

بسیاری از تلاش ها برای تشریح مکانیزم انحلال اسیدی فسفات در مقالات گزارش شده است. کلاوگ[2] و همکارانش تولید دی کلسیم فسفات را از سنگ فسفات در آب حاوی ترکیبات SO_2 و کربونیل مورد مطالعه قرار دادندو در بهترین حالت به بازدهی استخراج ۹۴ درصد جرمی دست یافتند[7]. دیرشل[3] در تولید دی کلسیم فسفات و اسید فسفریک از سنگ‌هایی با درجه مختلف فسفات با استفاده از H_2SO_4 به عنوان عامل استخراج کار کرد و ۱۵ دقیقه اول واکنش را مهمترین قسمت واکنش توصیف کرد که حدود ۸۵ درصد تبدیل در این مدت انجام می‌شد]۸[.

[1] **Fluorapatite**
[2] **Clouwg**
[3] **Dirichel**