

39206

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YAŞ YÖNTEMLE ÜRETİLEN FOSFORİK ASİDİN FÜZEL YAĞLARIYLA
ARITILMASI ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA

DOKTORA TEZİ

Yük.Müh. İtır AY

39206

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 5 Şubat 1993

Tezin Savunulduğu Tarih : 8 Temmuz 1993

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Oğuz RECEPOĞLU

Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. İsmet GORGEY

Prof.Dr. Nusret BULUTÇU

TEMMUZ 1993

ÖNSÖZ

Bu çalışmada yaş yöntemle üretilen fosforik asidin füzel yağı ile ekstrakte edilerek saflaştırılması incelenmiştir.

Bana bu konuyu doktora çalışması olarak veren, kıymetli bilgi ve tücrebeleriyle çalışmalarımı yönlendiren değerli Hocam Sayın Prof. Dr. Raşit TOLUN'a, çalışmalarım boyunca yakın ilgi ve desteğiyle her sorunuma çözüm bulan değerli Hocam Sayın Prof.Dr. Oğuz RECEPOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında sonsuz yardımlarını gördüğüm başta Alaadin YILMAZ ve Turan AYOK olmak üzere TÜBİTAK, Marmara Araştırma Merkezi Kimya Mühendisliği Araştırma Bölümündeki bütün çalışma arkadaşlarıma, tezimi büyük bir titizlikle daktilo eden Zekiye GÜNDOĞMUŞ'a bu vesile ile teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmada kullanılan fosforik asidin temininde gösterdikleri samimi yardım ve ilgilerinden dolayı GÜBRE FABRİKALARI A.Ş. yetkililerine teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın her aşamasında en büyük desteğim olan eşim Av.Hüseyin AY'a, anneme, babama ve kızıma da teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
ÖZET	v
SUMMARY	vi
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2. FOSFORİK ASİT TEMİZLEME YÖNTEMLERİ	3
2.1. Yaş Yöntemle Elde Edilen Fosforik Asit İçindeki Safsızlıklar	3
2.2. Safsızlıkların Uzaklaştırılmasında Kullanılan Yöntemler	4
2.2.1. Berraklaştırma	4
2.2.2. Kimyasal Ön Temizleme	8
2.2.2.1. Fluorun Uzaklaştırılması	8
2.2.2.2. Arsenik ve Kurşunun Uzaklaştırılması	10
2.2.3. Saflaştırma	10
2.2.3.1. Fosfat Tuzları Halinde Kristallendirerek Temizleme	11
2.2.3.2. Kimyasal Çöktürme Yolu ile Fosforik Asidin Temizlenmesi	12
2.2.3.3. Solvent Ekstraksiyonu ile Saflaştırma Yöntemleri	12
2.2.3.3.1. Su ile Tümüyle Karışabilen Çözücülerle Ekstraksiyon	15
2.2.3.3.2. Suda Sınırlı Olarak Çözünen Çözücülerle Ekstraksiyon	16
2.2.3.3.3. Su ile Hiç Karışmayan Çözücüler Kullanarak Ekstraksiyon	21
2.3. Literatür Araştırmasının Işığı Altında Çalışmanın Yeri	25
BÖLÜM 3. DENEYSEL BÖLÜM	27
3.1. Hammaddelerin Karakterizasyonu	27
3.1.1. Kullanılan Fosforik Asit	27
3.1.2. Kullanılan Süzme Yardımcı Maddeleri ve Fluor, Arsenik Giderme Maddeleri	28
3.1.3. Füzel Yağının Karakterizasyonu	31
3.2. Kimyasal Ön Temizleme, Çöktürme ve Süzme Deneyleri	40
3.2.1. Deneyler	40
3.2.2. Ön Temizleme Deneylerinin Sonuçları	48
3.3. Solvent Ekstraksiyonu ile Saflaştırma Deneyleri	48
3.3.1. Kesikli Solvent Ekstraksiyonu Deneyleri ve Yıkama Suyu Miktarının Belirlenmesi	49
3.3.1.1. Deney Cihazı ve Deneylerin Yürütülüşü	49
3.3.1.2. Ham Füzel Yağı ile Ön Ekstraksiyon Deneyleri	50
3.3.1.3. Rafine Füzel Yağı ile Kesikli Ekstraksiyon Deneyleri	51

3.3.1.3.1.	Fosforik Asitin Füzel Yağına Oranının P_2O_5 Ekstraksiyon Verimine Etkisi	51
3.3.1.3.2.	Sıcaklığın P_2O_5 Ekstraksiyon Verimine Etkisi	51
3.3.1.3.3.	Karıştırma Hızının P_2O_5 Ekstraksiyon Verimine Etkisi	52
3.3.1.3.4.	Karıştırma Süresinin P_2O_5 Ekstraksiyon Verimine Etkisi	52
3.3.1.3.5.	Fosforik Asitteki Safsızlıkların P_2O_5 Ekstraksiyon Verimine Etkisi	55
3.3.1.3.6.	Füzel Yağı Bileşiminin ve Saf İzo-Amil Alkolün P_2O_5 Ekstraksiyon Verimine Etkisi	55
3.3.1.3.7.	P_2O_5 Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Verimine Etkisi	57
3.3.1.3.8.	Kesikli Solvent Ekstraksiyonu Deney Sonuçları	57
3.3.1.4.	Ekstrakte Edilen P_2O_5 'in Su ile Geri Kazanımı	59
3.3.1.4.1.	Su/Alkol Fazı Oranının ve Sıcaklığın P_2O_5 Geri Ekstraksiyon Verimine Etkisi	59
3.3.1.4.2.	Su ile Geri Kazanım Deney Sonuçları	60
3.3.2.	Sürekli Solvent Ekstraksiyonu ve Suyula Geri Kazanım Deneyleri	62
3.3.2.1.	Deney Cihazı ve Deneylerin Yürütülüşü	62
3.3.2.2.	Fosforik Asitin Füzel Yağı ile Tek Kademeli Ekstraksiyonu	63
3.3.2.3.	Fosforik Asitin Füzel Yağı ile İki Kademeli Ekstraksiyonu	67
3.3.2.4.	Fosforik Asitin Füzel Yağı ile Üç Kademeli Ekstraksiyonu	69
3.3.2.5.	Alkol Fazından P_2O_5 'in Su ile Geri Kazanımı	72
BÖLÜM 4.	SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	75
KAYNAKLAR		78
ÖZGEÇMİŞ		83

ÖZET

Bu çalışmada, fosfat kayalarının sülfürik asit ile asitlenmesi yoluyla elde edilen kirli fosforik asitin füzel yağı ile ekstrakte edilerek arıtılması ve sodyum tripolifosfat üretiminde kullanılabilecek nitelikte saf fosforik asit elde edilmesi üzerine çalışılmıştır.

Bu konu üzerinde yapılan literatür araştırmasına dayanarak saf-
laştırma iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Önce kirli fosforik asit kimyasal bir ön temizlikten geçirilerek, içerdği %2 oranındaki SO_4 , $BaCO_3$ kullanılarak tümüyle uzaklaştırılmış, %0,5 oranındaki F kizelgur yoluyla %0,02'ye, 4,85 ppm oranındaki As ise Na_2S kullanılarak 1,6 ppm'e düşürülmüştür.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise ön temizlikten geçmiş fosforik asitin füzel yağı ile ekstraksiyonu incelenmiştir. Bu amaçla hacimce %80 oranında izo-amil alkol içeren rafine füzel yağı kullanılmıştır. Önce kesikli solvent ekstraksiyonu yöntemi ile karıştırma hızı, karışma süresi, sıcaklık, asitteki P_2O_5 oranı, füzel yağındaki izo-amil alkolün oranı, fosforik asitteki safsızlıklar ve fosforik asitin füzel yağına oranı gibi değişkenlerin P_2O_5 ekstraksiyon verimine etkisi incelenerek en yüksek P_2O_5 ekstraksiyon verimini sağlayan koşullar belirlenmiş ve bu koşullar sürekli ekstraksiyon deneylerinde kullanılmıştır.

Sürekli ekstraksiyon deneyleri Fischer çok kademeli, karıştırıcı-çöktürücülü ekstraktörde ters yönlü olarak yürütülmüş ve kademe sayısı arttırılarak safsızlıkların giderilme oranı ve P_2O_5 ekstraksiyon verimi belirlenmiştir. Bu deneyler sonucunda fosforik asitin füzel yağına oranı hacimce 1/4 olduğunda en yüksek P_2O_5 ekstraksiyon verimine ulaşılmıştır. 0ç kademeli ters yönlü ekstraksiyon sonucunda elde edilen P_2O_5 yüklü rafine füzel yağı yine aynı ekstraktörde su ile ekstrakte edilmiş ve sodyum fosfat tuzları üretiminde kullanılacak nitelikte teknik fosforik asit elde edilmiştir.

AN INVESTIGATION ON THE PURIFICATION OF WET PROCESS PHOSPHORIC ACID BY FUSEL OIL EXTRACTION.

SUMMARY

An investigation on the purification of wet process phosphoric acid by fusel oil extraction.

In this study, purification of wet process phosphoric acid by fusel oil extraction and obtaining technical grade phosphoric acid were investigated.

Sodium tripolyphosphate (STPP) is for example one of the main chemical phosphates imported and consumed in large amounts in Turkey (about 30,000 t/year). It is a main additive of synthetic detergents which contains normally 20-30% STPP. Detergent grade STPP should be highly pure and the mean specifications should satisfy the following values:

Fe	100 ppm (max)
Cu	5 ppm (max)
As	10 ppm (max)
Ca and Mg	100 ppm (max)

Although this specification is satisfied by thermic phosphoric acid, attempts are also made to produce an equivalent grade phosphoric acid from wet process product. The main process of this purification is the solvent extraction by suitable solvents.

Wet process phosphoric acid is produced by the acidulation of phosphate rocks with sulfuric acid. Therefore it contains large amount of impurities. Typical analysis of main components and impurities of wet process phosphoric acids are given in the following table.

These impurities come from the phosphate rock itself, from the reagents used for enriching the rock, from sulfuric acid used and from the reactor linings due to corrosion of material. Some of these impurities are soluble and some of them are colloidal and settle in time and cause difficulties during filtration and storage. As it is seen from the table this acid can be used in fertilizer production but it is not suitable for STPP production. Therefore

Typical compositions of wet process phosphoric acids:

	Weight %
P ₂ O ₅	27,00-30,00
SO ₃	1,00- 3,70
F	1,50- 2,50
CaO	0,10- 1,26
MgO	0,22- 0,33
Fe ₂ O ₃	0,26- 2,00
Al ₂ O ₃	0,28- 1,60
Na ₂ O	0,06- 0,10
K ₂ O	0,02- 0,07
SiO ₂	0,20- 0,60

they should be removed before purification.

In this study, wet process phosphoric acid produced by the acidulation of Magdeş (Israel) phosphates (which contains 15% Mazıdağı (Mardin) phosphates) in Iskenderun Fertilizer Factory of Gübre Fabrikaları A.Ş. was used as a typical wet process phosphoric acid. The chemical analysis of main components and impurities of this acid is given in the following table.

	Weight %
P ₂ O ₅	30.0000
SO ₄	2.0070
F	0.5200
Ca	0.0052
Fe	0.0064
Al	0.0054
Cr	0.0122
Ni	0.0034
Cu	0.0015
Mn	0.0007
Si	0.0149
Organic C	0.0670
As	4.85 ppm
Mg	0.0184

Basing on the literature survey, wet process phosphoric acid is purified in two steps. Normally the first step is a chemical treatment which is followed by a solvent extraction. Chemical treatment is applied to remove sulfate, fluorine and arsenic. Sulfates are generally removed as BaSO₄ by the addition of BaCO₃, fluorine is removed as H₂SiF₆ (fluorosilicic acid) and SiF₄ by the addition of silicious earths like diatomaceous earth or kieselguhr. Arsenic is removed as As₂S₃ or As₂S₅ by the addition of BaS or Na₂S. Besides these, flocculants are added to increase the settling rate and filter aids like bentonite, perlite, lintex cellulose are also added for an easy and clean filtration. The organic compounds which give brown or green colours to the acid are removed through

adsorbtion on active carbon.

For this reason, in this study Iskenderun wet process phosphoric acid was first passed through a chemical treatment. Raw BaS, technical grade BaCO_3 and Na_2S were used to remove anions like SO_4^{2-} , F^- and heavy metal cations like As^{3+} . Besides these chemicals, kieselguhr was added to remove fluorine. Diatomaceous earth, linters cellulose, perlit and bentonite were also investigated as filter aids.

The best results were obtained when the mixture of BaCO_3 and Na_2S together with kieselguhr was added to impure phosphoric acid at 70°C and at 250 rpm mixing rate. The precipitate formed was filtered through a precoat under 550 mm Hg. Precoat was prepared by mixing diatomaceous earth and linters cellulose. As a result of these experiments, 2% SO_4 impurity in Iskenderun phosphoric acid was eliminated completely, 0,5 %F impurity was reduced to 0,02% and 4,85 ppm As impurity was reduced to 1,6 ppm.

The phosphoric acid obtained after the chemical treatment has a technical grade to be used in the production of dicalcium phosphate which can be consumed as an additive of animal fodder.

In the second step of the purification, the chemically treated acid was extracted by fusel oil. There has been many studies about the purification of phosphoric acid by the extraction with aliphatic alcohols like propyl alcohol, butyl alcohol, amyl alcohol which have limited solubilities in water. In this study, fusel oil which contains mainly iso-amyl alcohol was used as the extraction solvent.

Fusel oil is a by product formed during ethyl alcohol fermentation from molasses and obtained as a bottom product when raw alcohol is distilled. Its colour changes from yellow to brown, it is oily and has a very strong odour. Its composition and density changes depending on the starting raw material and it contains small amount of ethyl alcohol, water, 2-15 % propyl alcohol, 15-30 % iso-butyl alcohol, small amount of iso-propyl and n-butyl alcohols and 45-90 % amyl alcohols. Since the aliphatic alcohols give azeotropic mixtures, it is difficult to obtain amyl alcohols separately.

In this study, fusel oil obtained as a by product in Eskişehir Alcohol Factory was used as a solvent. Gas chromatographic analysis showed that the iso-amyl alcohol content of Eskişehir fusel oil was considerably high, changing between 79 and 85 % by volume. Since the higher alcohols, steroids and waxes which boil above 134°C may form emulsions with acid, the raw fusel oil was first distilled and the fraction boiling below 134°C was used as a solvent in the extraction.

İskenderun wet process phosphoric acid which has been chemically treated was first extracted by refined Eskişehir fusel oil in a batch reactor. This reactor has a hot water jacket, a helical type glass mixer and a tap at the bottom for separating the two phases after extraction. In these experiments the effect of variables such as speed of mixer, mixing time, temperature, P_2O_5 concentration of acid, iso-amyl alcohol content of fusel oil, impurities of the phosphoric acid and phosphoric acid/refined fusel oil ratio (by volume) on the efficiency of P_2O_5 extraction were studied. The optimum values which give the highest P_2O_5 extraction were then determined. Optimum extraction conditions which has been found is as follows.

Phosphoric acid/fusel oil ratio (by volume) :	1/4
Mixing rate :	400 rpm
Mixing time :	10 min
Temperature :	25°C

An increase in iso-amyl alcohol concentration of fusel oil resulted in an elevation of P_2O_5 extraction efficiency.

Stripping of P_2O_5 from fusel oil by water was also investigated in a batch reactor. Effect of water/ P_2O_5 loaded fusel oil ratio and temperature on the efficiency of P_2O_5 extraction were studied. Optimum stripping conditions which has been found is as follows.

Optimum stripping conditions:

Water/ P_2O_5 loaded fusel oil (by volume) :	1/5
Temperature :	25°C

Continuous extraction experiments were performed in Fischer's multistage mixer-settler glass extractor by countercurrent flow. The effect of number of stages on P_2O_5 extraction and removal of impurities were determined. Optimum P_2O_5 extraction was obtained in three stages with the phosphoric acid to fusel oil ratio of 1/4. The P_2O_5 loaded fusel oil was also stripped in three stages with the water to fusel oil ratio of 1/5. At the end of these experiments a technical grade, highly purified phosphoric acid with 18% P_2O_5 was obtained. The main components and impurities of the product acid are as follows.

Composition of product acid:

P ₂ O ₅	18%
Ca	2.5 ppm
Mg	0.05 ppm
Cr	0.25 ppm
Fe	0.43 ppm
Mn	0.08 ppm
Cu	0.25 ppm
Pb	0.50 ppm
Si	9.58 ppm
Al	1.00 ppm
Ba	1.25 ppm



BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bu çalışmada yaş yöntemle üretilen fosforik asiti temizleyip, solvent ekstraksiyonu yoluyla arıtarak sodyum tripolifosfat (STPP) gibi kimyasal fosfatların üretiminde kullanılabilecek saflıkta teknik fosforik asit eldesi amaçlanmıştır.

Ülkemizde önemsenecek miktarda tüketilmekte olan kimyasal fosfatların başında sodyum tripolifosfat gelmekte olup, tümü dışalım yoluyla sağlanmakta ve yılda yaklaşık 30,000 ton tüketilmektedir. Sentetik deterjanlara %20-30 oranında katılmakta olan STPP'nin üretiminde kullanılan fosforik asitin ise oldukça saf olması gerekmektedir. Isıl yöntem ile elde edilen fosforik asit bu amaç için kullanılmakla birlikte enerji yoğun bir süreç ile üretilebildiğinden, dünyada bunun yerine solvent ekstraksiyonu ile saf fosforik elde etme süreçleri yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır. Bu nedenle ülkemizde de solvent ekstraksiyonu yoluyla saf fosforik elde etmenin uygun olacağı düşünülmüştür.

Bu amaçla Iskenderun Gübre Fabrikaları A.Ş'nin Iskenderun Fabrikası'nda, içinde %15 oranında Mazıdağı (Mardin) fosfatı içeren Magdeş (İsrail) fosfatlarının asitlenmesiyle üretilen %30 P_2O_5 'lik fosforik asit hammadde olarak kullanılmıştır. Bu asit önce sülfat, fluor anyonları ile arsenik safsızlığını gidermek için kimyasal bir ön temizlikten geçirilmiştir. Ham fosforik asit içindeki %2 oranında SO_4 , %0.5 oranında F ve 5 ppm dolayındaki As safsızlığını gidermek için İstanbul Kelebek Kimya Sanayi'inin ürettiği teknik BaS ve $BaCO_3$ ile Şeker Fabrikaları A.Ş'nin ürettiği kizelgur kullanılmıştır. Oluşan çökeleğin en hızlı ve en temiz biçimde süzülmesini sağlamak içinde çeşitli süzme yardımcı maddeleri denenmiş ve Madak dialit ile Dalaman linters selülozuyla hazırlanan ön kaplama maddesi en iyi sonucu vermiştir.

Kimyasal ön temizlikten geçen fosforik asitin solvent ekstraksiyonu ile saflaştırılmasında bütanol, propanol, izo-amil alkol gibi

suda sınırlı olarak çözünen alifatik alkoller kullanılmaktadır. Bu alkoller P_2O_5 'i seçici olarak ekstrakte ederken safsızlıklar asitte kalmaktadır. Ülkemizde bu alkoller tek başına üretilmemekle birlikte, Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş'nin Eskişehir İspirto Fabrikası'nda etil alkol üretimi sırasında yan ürün olarak elde edilen füzel yağı, bu alkollerin karışımını içermektedir. Bu nedenle solvent ekstraksiyonu deneyleri için füzel yağının kullanılması düşünülmüştür.

Füzel yağının içindeki, $134^{\circ}C$ nin çok üstünde kaynayan yüksek alkoller, sterol ve waxlar asit ile emülsiyon oluşturacağından, füzel yağı önce damıtılmış ve $134^{\circ}C$ 'nin üstünde kaynayan bölüm ayrılarak, solvent ekstraksiyonu deneylerinde hacimce yaklaşık %80,3 oranında izo-amil alkol, %47 oranında n-propanol, %8,7 oranında izobütanol ve %6,8 oranında etil alkol içeren rafine füzel yağı kullanılmıştır.

En yüksek P_2O_5 ekstraksiyon verimini sağlayacak optimum fosforik asit/füzel yağı oranı, sıcaklık, karıştırma hızı, karıştırma süresi gibi koşulları belirlemek amacıyla önce kesikli ekstraksiyon deneyleri yürütülmüştür. Daha sonra belirlenen bu koşullar kesiksiz ekstraksiyon deneylerinde kullanılmıştır.

Kesiksiz ekstraksiyon deneyleri için Fischer çok kademeli karıştırıcı-çöktürücülü ekstraktör (multi-stage mixer-settler extractor) kullanılmıştır. Rafine füzel yağı ve ön temizlikten geçmiş fosforik asit ekstraktöre ters yönde pompalanmış ve kademe sayısı arttırılarak füzel yağının P_2O_5 ekstraksiyon verimi, safsızlıkların giderilmesi incelenmiştir. Yine aynı ekstraktörde P_2O_5 yüklü rafine füzel yağı su ile geri ekstrakte edilerek kimyasal fosfatların üretiminde kullanılabilecek nitelikte saf fosforik asit elde edilmesi amaçlanmıştır.

BÖLÜM 2. FOSFORİK ASİT TEMİZLEME YÖNTEMLERİ

2.1. Yaş Yöntemle Elde Edilen Fosforik Asit İçindeki Safsızlıklar

Yaş yöntemle elde edilen fosforik asit içindeki safsızlıkların çoğunluğunu, çözünmüş ve kolloidal haldeki organik ve inorganik maddeler oluşturur. Bu safsızlıkların kaynağı fosfat kayasının kendisi, kayanın zenginleştirilmesi sırasında yüzeyde tutulan ayıraçlar, çözünürleştirirken kullanılan sülfürik asit ve üretim boyunca fiziksel ve kimyasal olarak aşınma sonucu karışan malzemedir. Bu nedenle safsızlıkların cinsi ve miktarı farklı hammadde ve üretim yöntemlerinin kullanıldığı süreçlere göre oldukça değişir.

Fosfat kayası, yaş yöntemle elde edilen asit içinde çözünen ve sonuçta çamur oluşturan safsızlıkların önemli bir bölümünün başlıca kaynağıdır. Fosforik asit üretiminde kullanılan fosfat kayalarının çoğu tortul kayadır ve ana olarak apatit sınıfı cevherlerin yanı sıra karbonat, kil, kuvars, silikat ve metal oksitleri gibi çeşitli cevherleri de içerir [1].

Tablo 2-1'de Florida, Tennessee, Western States, Güney ve Kuzey Karolina, Kuzey Afrika (Fas, Mısır, Tunus), Batı Afrika (Toğó, Senegal)'da çıkarılan 15 fosfat kayasından oluşan bir grubun en yüksek ve en düşük P_2O_5 ve CaO oranları ile, içerdikleri safsızlıklar, ortalama değerleri ve Mazıdağı fosfat konsantresinin bileşimi verilmiştir [2, 3]. Görüldüğü gibi Mazıdağı fosfatlarının bileşimi ve safsızlık oranları dünyadaki öbür fosfat kayalarıyla aynı oranlardadır ve fosforik asit üretiminde kullanılabilecek niteliktedir.

Tablo 2-1 Dünyada çıkarılan 15 fosfat kayasının ortalama bileşim değerleri ve Mazıdağı fosfat kayası konsantresinin bileşimi

Bileşen	Dünyadaki 15 fosfat kayası		Mazıdağı fosfat kayası
	En düşük - en yüksek	Ortalama	
	% Ağırlık	% Ağırlık	% Ağırlık
P ₂ O ₅	29	38	33
CaO	46	54	51
SiO ₂	0,2	8,7	2
Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃	0,4	3,4	1,4
MgO	0,1	0,8	0,2
Na ₂ O	0,1	0,8	0,5
CO ₂	0,2	7,5	4,5
F	2,2	4,0	3,7
Cl	0,0	0,5	0,02
SO ₃	0,0	2,9	1,0
CaO/P ₂ O ₅	1,35	1,70	1,5
(ağırlık oranı)			

2.2. Safsızlıkların Uzaklaştırılmasında Kullanılan Yöntemler

2.2.1. Berraklaştırma

Fosforik asitin depolanması ve taşınması sırasında sürekli çöken CaSO₄.1/2H₂O, sodyum ve potasyum fluosilikatlar, demir ve alüminyum fosfatlar, organik bileşikler nedeni ile işlemler zorlaşmakta, süzme ile uzaklaştırılırsalar bile filtreler tıkanmakta ve süzüldükten sonra da çökmeler devam etmektedir.

Clevenger [4], buna çözüm olarak, borik asit, boraks sodyumperborat gibi borlu bileşiklerini 1 ton asit için 0,5-15 kg arasında, 80°C de ekleyerek ve suda çözünen yüksek molekül ağırlıklı poliakrilamid tipi flokülantlardan da her ton asit için 0.001-0.2 kg arası kullanarak çökmeyi kolaylaştırmıştır.

Williams [5] 60°C'nin üstündeki asiti hızla soğutarak ve flokülant kullanarak çökmeyi hızlandırmıştır.

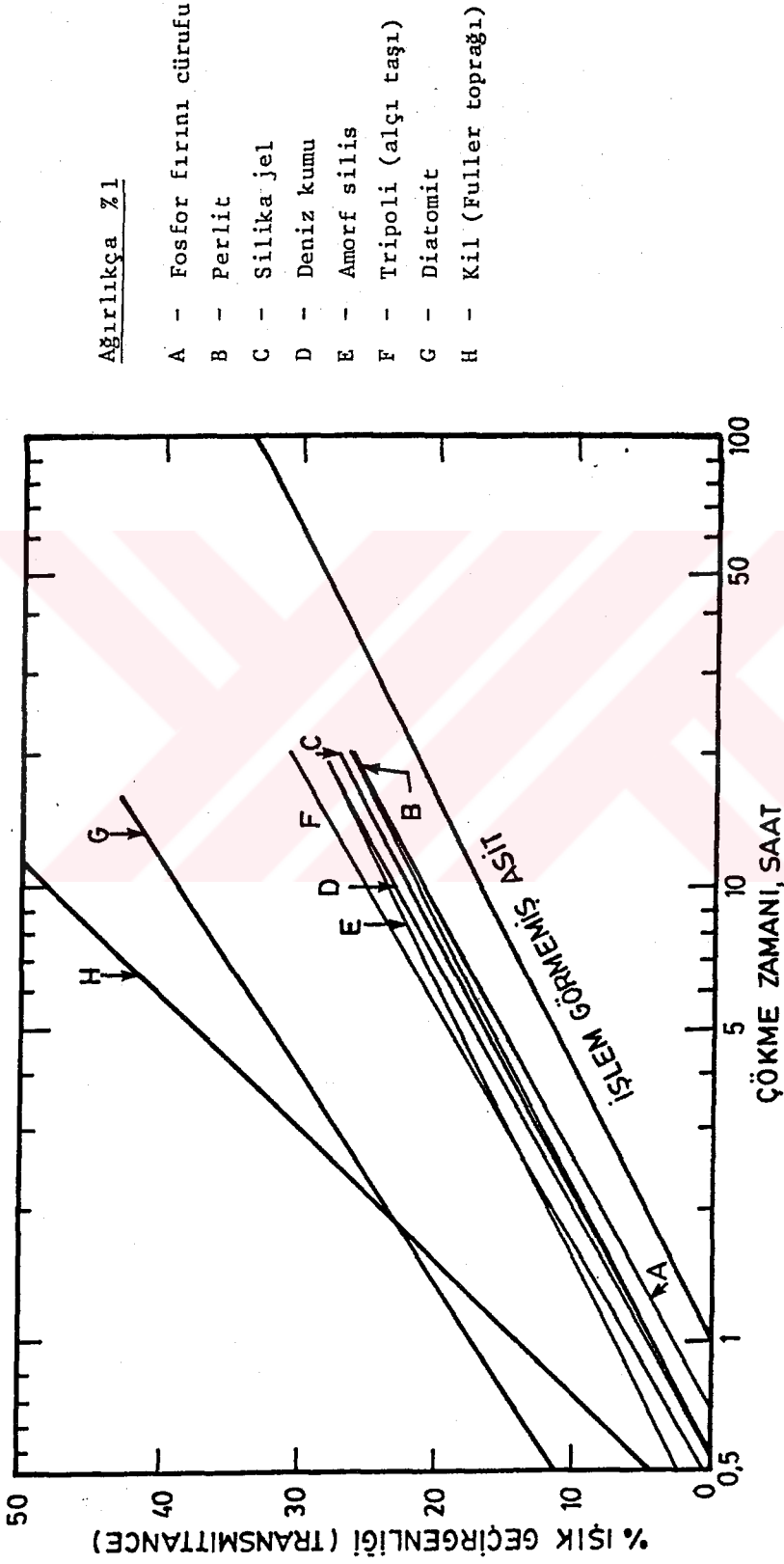
Smith, A [6] ise aside uygun miktarda, çok ince öğütülmüş silis veya silikatlar karıştırıp, asılı duran parçacıkları çöktürerek ekstraksiyon öncesinde asidi temizlemeye, berraklaştırmaya çalışmıştır. Böylece hem "humus" ve jips gibi parçacıklar hızla çökerken, asitteki Si/F oranında artarak fluor safsızlığında azalmaktadır. Şekil 2-1 de asitin ağırlığının %1'i oranında silisli topraklar eklemenin çökmeye ve arıtmaya etkisi görülmektedir.

Smith, Hudson [7] ve arkadaşları, çökme zamanını kısaltmak ve fluor miktarını yarı yarıya düşürmek için, içine ağırlığının onda biri oranında selüloz lifleri katılmış diatomiti süzme yardımcı maddesi olarak kullanmışlardır. Şekil 2-2 de görülen süzme sisteminde, 70°C de 500 mm Hg vakumu altında, kesikli süzme yapılmaktadır. Tane büyüklüğü dağılımı da süzme hızını etkilediğinden, işlemden, 650 µm üzerinde çok az, 250 µm üzeri %8, 100 µm üzeri %50 ve 44 µm üzeri %95 olan iri taneli diatomit kullanılarak döner tambur filtre üzerine ön kaplama hazırlanmaktadır. Böylece fluor miktarı da %2 den %0,7 ye düşmektedir.

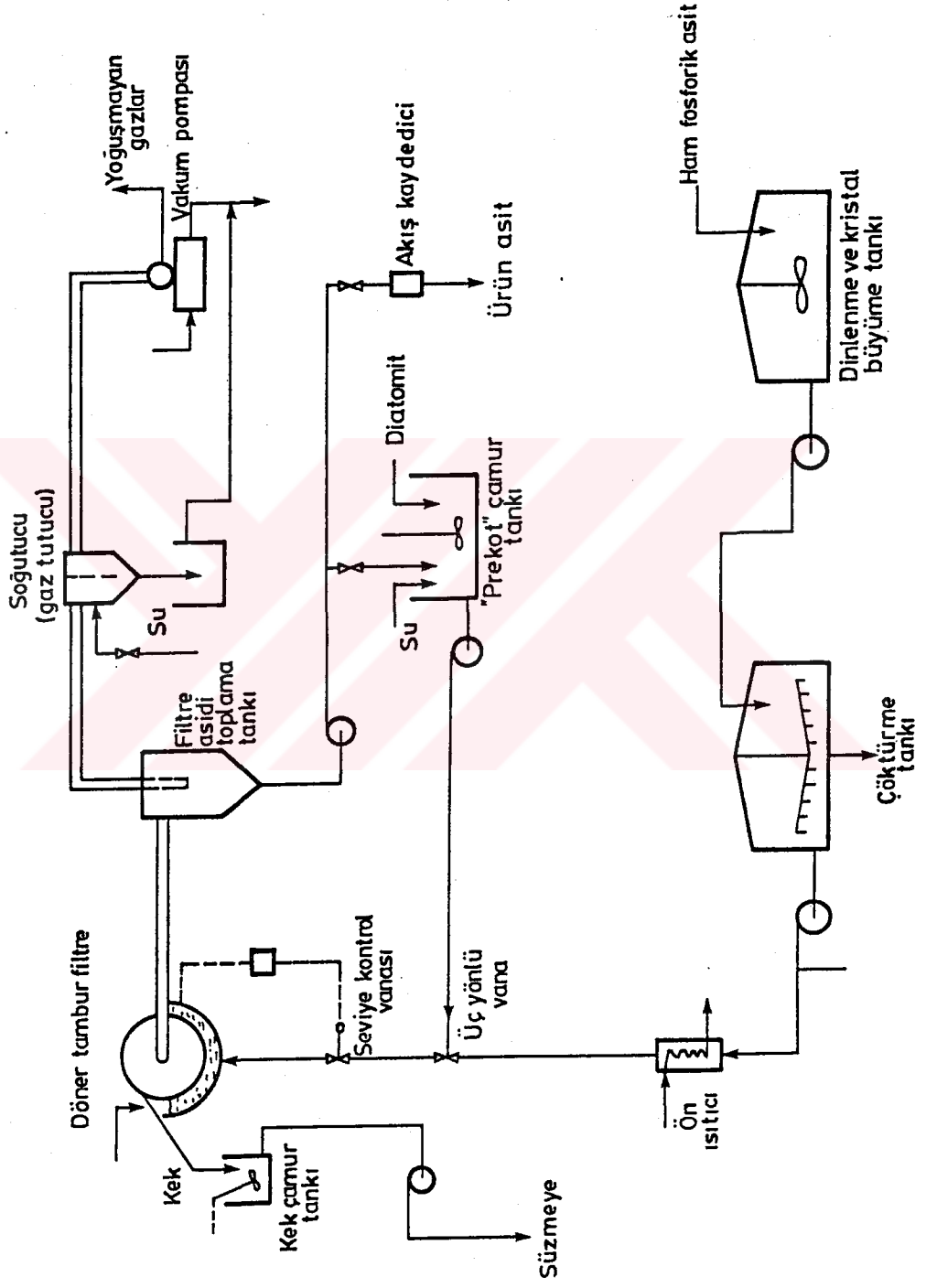
Gillis [8] ve Irani [9], asiti berraklaştırmak için aktif kömür kullanmışlar, Reese [10] ise katı organik maddeleri uzaklaştırmak için gazyağı gibi organik hidrokarbonlar kullanarak organikleri içine alan bir emülsiyon oluşturup arıtılmış asidi ayırmıştır.

Hill [11], fosforik asiti özel olarak hazırlanmış bir perlit süzme yardımcı maddesinden geçirerek berraklaştırmakta, Alon [12] ise asite bir aldehit ve aldehitte kopolimer oluşturabilen bir bileşik ekleyerek çözünmüş organik maddeleri polimerleştirmekte ve sonra polimerleri ayırarak asidi temizlemektedir.

Berry [13] ve arkadaşları, helezonlu soğutucular kullanarak, jips ve benzeri inorganik maddelerin aşırı doygunluğunu önlemek için asidi hızla 50°C ye soğutmakta, asılı duran parçacıkları flok haline getirebilmek için, ağırlığının %0.30-0.35'i arasında aktive edilmiş bentoniti aside doğrudan katıp hızla karıştırmakta, oluşan flokları çöktürmek için de asit içinde 5-15 ppm olacak biçimde flokülan eklemektedirler.



Şekil 2-1 Ham fosforik asite çok ince taneli silisli maddeler eklenmesinin çökmeye ve berraklaşmaya etkisi [6].



Şekil 2-2 Ham fosforik asit süzme sistemi [7].

Wood [14], fosforik asit içinde asılı duran parçacıkların elektrik yükleri olduğunu ve yüksüzleştirildiklerinde normalden daha kısa sürede çökeceklerini, bu nedenle çok iyi öğütülmüş kükürt katarak bunu sağladığını, Hixon [15] buzlu asetik asit ekleyerek demir, alüminyum ve kurşun gibi metal safsızlıklarını %1.3'ten %0.07 ye düşürebildiğini, Low [16] ise fosforik asitin 300°C ye ısıtılmasıyla demir ve alüminyumun metafosfatlar olarak çökeceğini, bu arada uçucu safsızlıkların da uzaklaştığını söylemektedirler.

TVA (Tennessee Valley Authority)'de [17] yapılan bir çalışmada da, demir ve alüminyumun çözünmeyen fosfatlar olarak çökmesini önlemek için, potasyum sülfat eklenerek demir ve alüminyum $(Fe,Al)_3KH_4(PO_4)_8 \cdot 4H_2O$ bileşiği olarak çöktürülmüştür.

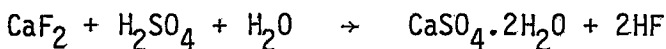
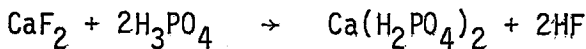
2.2.2. Kimyasal Ön Temizleme

2.2.2.1. Fluorun Uzaklaştırılması

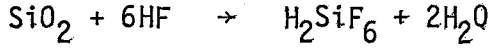
Fosforik asit içindeki fluorun uzaklaştırılması ya içinden kızgın buhar geçirerek buharlaştırma yolu ile, ya içine çok iyi öğütülmüş silis katıldıktan sonra ısıtılarak SiF_4 'ün buharlaşması yolu ile, ya da Na_2CO_3 , $NaOH$, $BaCO_3$ ve benzeri tuzlar eklenerek fluosilikatların çöktürülüp süzülmesi yolu ile olmaktadır.

Hettrich [18], Manning [19] ve Smalter [20] içinden kızgın buhar geçirerek, 4-5 saat içinde asit içindeki fluor miktarını 1000 ppm'in altına düşürmeyi başarmışsa da, bu yol ekonomik olmamaktadır.

Fosfat kayası içindeki CaF_2 'ün asitleme sırasında aşağıda yazılı tepkimeler sonucu HF 'e dönüştüğü düşünülmekte,

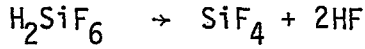


ve oluşan HF'in fosfat kayası içinde her zaman bulunan silisle tepkimeye girerek,



H_2SiF_6 'nın oluştuğu varsayılmaktadır.

Asitleme sonucu elde edilen %28-30 P_2O_5 içerikli asit daha sonraki işlemlerde kullanılmak üzere değiştirilirken, H_2SiF_6 'nın büyük bir bölümü



tepkimesine göre buharlaşmaktadır.

Fosforik asit içindeki fluorun tümünün H_2SiF_6 'ya dönüşmesini sağlamak için, içine çok ince öğütülmüş silis katılarak daha sonra değiştirilmekte ve SiF_4 olarak uzaklaştırılmaktadır. Davister [21] ve arkadaşlarının Prayon fabrikaları için geliştirdikleri ekstraksiyon öncesi ön arıtmada, asit içindeki SO_4 fazlasını CaSO_4 olarak çöktürmek için, önce çok ince öğütülmüş fosfat kayası eklenmekte, çökmeyi kolaylaştırmak için flokülant katılmakta, çamur ayrıldıktan sonra, fosforik asit değiştirilmeye gitmeden, fluorla tam olarak tepkimeye girecek miktarda silis eklenerek, fluor SiF_4 olarak buharlaştırılmaktadır. Solvent ekstraksiyonu ile temizlenmeye gitmeden önce, asit içindeki arsenik de çöktürme yolu ile uzaklaştırılmakta ve %58-60 P_2O_5 , %0.25'ten az SO_4 , %0.25 ten az F ve 1 ppm den az As içeren bir asit elde edilmektedir.

Fosforik asit içindeki fluorun fluosilikat olarak çöktürülmesi için de pek çok çalışma yapılmış olup, bunlardan Hodges [22] ve arkadaşları, Atkin [23] ve arkadaşları, Central Glass [24], Omoto [25] ve arkadaşları, Potapov [26] ve arkadaşları, Na_2CO_3 , NaOH , Na_2SO_4 kullanılarak yan ürün olarak sodyumfluosilikat da elde etmektedirler.

2.2.2.2. Arsenik ve Kurşunun Uzaklaştırılması

Ham fosforik asit içindeki arsenik ve kurşun safsızlıkları, asit içinden H_2S gazı geçirerek veya Na_2S , BaS gibi sülfürlü bileşikleri ekleyerek As_2S_3 , PbS olarak çöktürülüp uzaklaştırabilmektedir. Ancak asitlik derecesi yüksek olan çözeltilerde kurşun miktarını 1 ppm'in altına indirmek zor olmakta, arsenik için ise her zaman iyi sonuçlar alınamamaktadır. Bazik çözeltilerde ise kurşun tümü ile uzaklaştırılabilirken, arseniğin büyük bir bölümü çözeltide kalmaktadır.

Kepfer ve Devor [27], %20 lik Na_2S çözeltisi kullanmış, $50^\circ C$ de ve birkaç saat bekleme sonunda arsenik ve kurşun miktarını 1 ppm'in altına düşürmüşlerdir.

Carothers [28] ve arkadaşlarıda kristallendirme yolu ile saf fosforik asit hazırlarken, H_2S geçirerek arsenik sülfürü çöktürmüş, daha sonra sodyum silikat ile flüoru uzaklaştırmış ve asidi süzdükten sonra $0-10^\circ C$ arasında aşırı kristaller ekleyerek fosforik asiti kristallendirmiştir.

Sakomura [29] ve arkadaşları ise, arseniği As_2S_3 ve As_2S_5 olarak çöktürürken, süzülmesi zor olan çok ince taneli kükürt parçacıklarının oluşacağını söylemekte ve bu nedenle de demir ve arsenik miktarlarını 1 ppm'in altına indirebilecek bir sıvı iyon değiştirici önermektedirler.

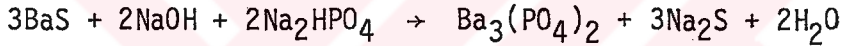
2.2.3. Saflaştırma

Kimyasal ön temizlikten geçirilen fosforik asit, sodyumtripoli-fosfat üretiminde ve gıda sanayiinde kullanılacak nitelikte fosforik asit elde edebilmek amacıyla daha ileri bir işlemde geçirilerek saflaştırılmaktadır.

2.2.3.1. Fosfat Tuzları Halinde Kristallendirerek Temizleme

Çok eskiden beri sodyum hidroksit, sodyum karbonat, baryum sülfür, kalsiyum hidroksit gibi baz ve bazik tuzlar kullanarak fosforik asitten fosfatları kristallendirmek ve daha sonra bu kristalleri sülfürik asit ile çözerek oldukça saf fosforik asit elde edildiği bilinmektedir.

Alcock [30] yaş yöntemle elde edilmiş fosforik aside NaOH veya Na_2CO_3 ekleyerek dibazik sodyum fosfat (Na_2HPO_4) veya tribazik sodyum fosfat (Na_3PO_4) oluşturmuş, bunları BaS ile aşağıdaki tepkimeye sokarak, Na_2S ve $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ karışımı elde edip, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ 'ı süzerek ayır-



dıktan sonra H_2SO_4 ile çözerek çözünmeyen BaSO_4 ve saf H_3PO_4 üretmiştir.

Moore [31] da ham fosforik aside Na_2CO_3 ekleyerek Na_2HPO_4 'ı çözeltiden kristallendirip tekrar suda çözmüş, az miktarda H_3PO_4 içeren saf jips ile tepkimeye sokarak çöken dikalsiyum fosfatı derişik H_2SO_4 ile çözüp saf fosforik asit ve tekrar kullanılan saf jips elde etmiştir.

Vivian [32] ise Na_2CO_3 ekleyerek NaH_2PO_4 elde edip, beyaz çamur adı verilen Na_2SiF_6 ve kalsiyum, demir, alüminyum fosfatları süzüp ayırdıktan sonra, süzüntüyü yeniden sülfürik asit ile karıştırarak temiz fosforik asit elde etmekte, sodyum sülfatı da glauber tuzu ve susuz sodyum sülfat karışımı olarak kristallendirip ortamdan uzaklaştırmaktadır.

Nederost [33] önce BaCO_3 veya BaCl_2 ekleyerek $\text{SO}_4^{=}$ ve $\text{SiF}_6^{=}$ iyonlarını çöktürmekte, daha sonra pH=4.6 ya kadar Na_2CO_3 ekleyerek NaH_2PO_4 oluşturmakta, çökenleri süzdükten sonra, süzüntüyü buharlaştıırıp, NaH_2PO_4 'ı kristallendirip, üzerine saf HCl ekleyerek saf

H_3PO_4 elde etmektedir. Elde edilen bu fosforik aside ise $pH=9.4$ olana kadar Na_2CO_3 ekleyip $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 'ı kristallendirmekte ve daha sonra HCl katılmasıyla ileri derecede temiz fosforik elde etmektedir.

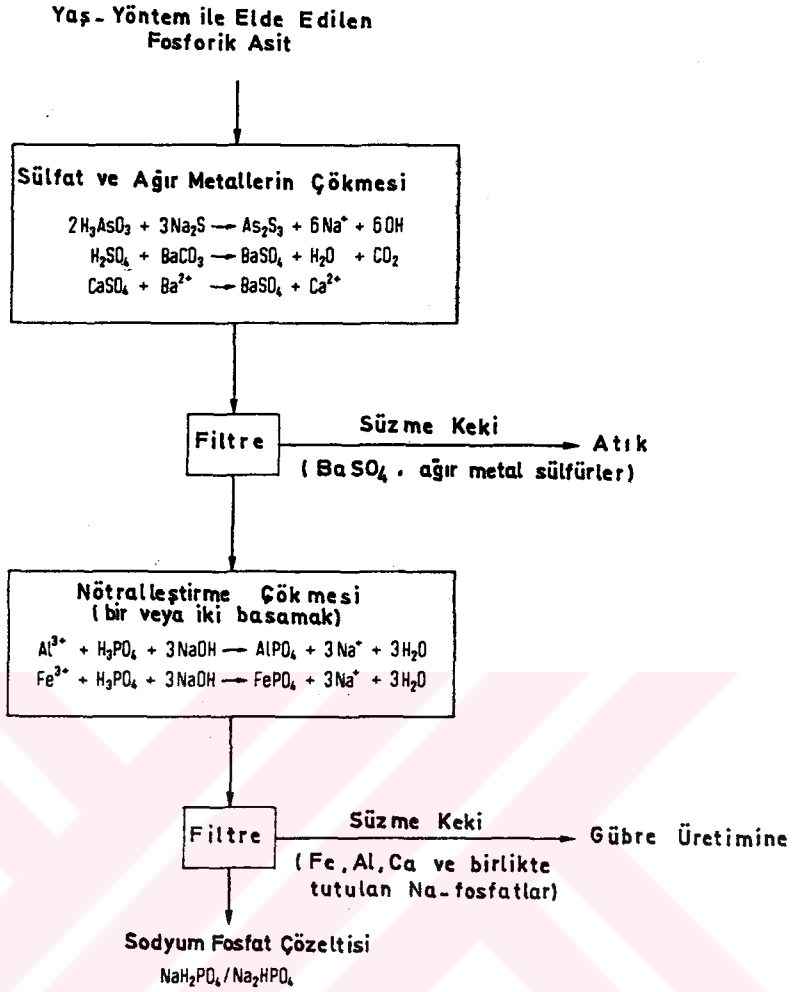
Chemische Fabrik Budenheim'da [34] geliştirilen bir yöntemde de, BaS ve $BaCO_3$ kullanılarak önce SiF_6^- ve SO_4^{2-} anyonları ve As^{+++} katyonu, $BaSiF_6$, $BaSO_4$ ve As_2S_3 olarak çöktürülmekte, Fe^{2+} katyonları da Fe^{3+} 'e yükseltgenmektedir. Daha sonra fosforik asit sulfone polystiren bir katyon değiştiriciden geçirilerek Ca, Mg, Al ve Fe'in büyük bir bölümü tutularak saf H_3PO_4 elde edilmektedir.

2.2.3.2. Kimyasal Çöktürme Yolu ile Fosforik Asitin Temizlenmesi

Kimyasal yolla temizleme, seçici çökeltme ve birçok safsızlığın birbiri ardısıra pek çok adımda uzaklaştırılmasına dayanır [35]. Ham fosforik asit Şekil 2-3'de görülen bir sıra çöktürme işlemlerinden geçer. Ham fosfatların asitte çözülmesi sırasında oluşan hexafluorosilisilik asit, çoğunlukla asitleme sırasında sodyum sülfat veya sodyum fosfat katılmasıyla sodyum fluosilikat (Na_2SiF_6) olarak çöküp jips ile birlikte ayrıldıktan sonra, $BaCO_3$ eklenerek sülfat iyonları, Na_2S eklenmesiyle arseniğin yanısıra bakır ve kurşun da sülfürler olarak çöker. En sonunda yapılan nötralleştirme ile de alüminyum ve demirin yanısıra kalsiyum ve magnezyum uzaklaştırılır.

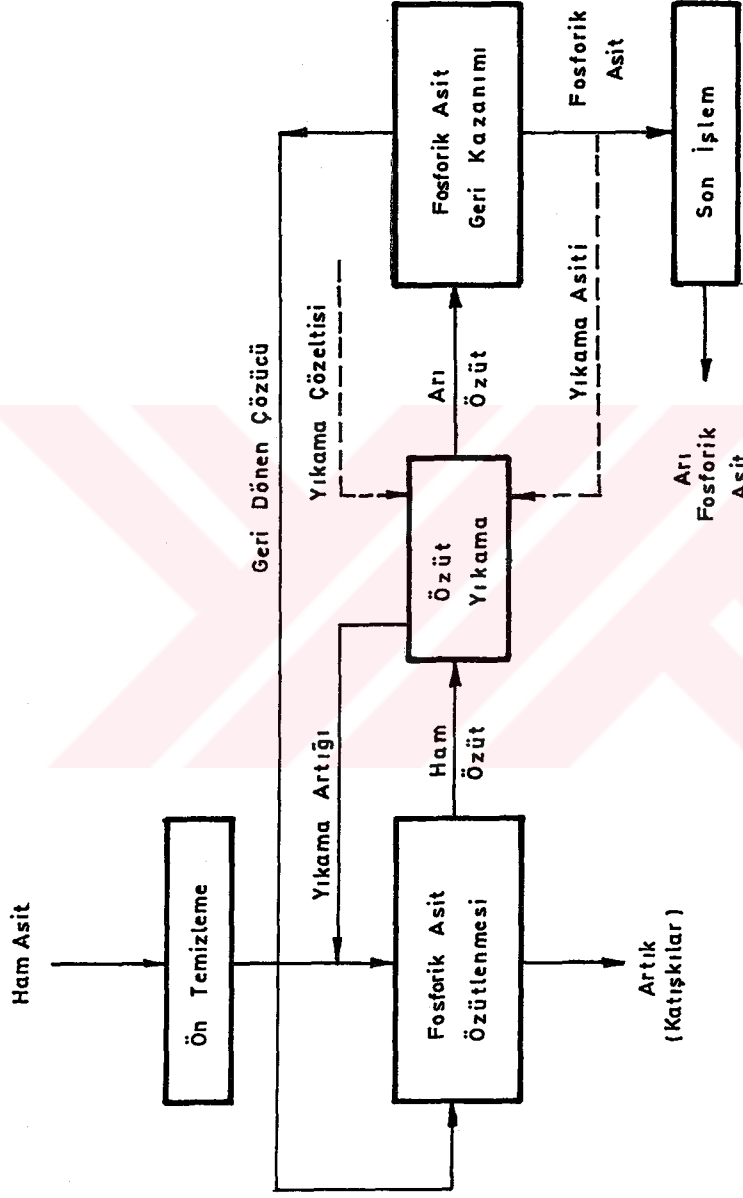
2.2.3.3. Solvent Ekstraksiyonu ile Saflaştırma Yöntemleri

Yaş yöntem ile elde edilen fosforik asiti bir çözücü ile ekstrakte ederek arıtma yöntemlerinin tümünün Şekil 2-4'de gösterilen ortak bir temeli vardır. Ekstraksiyon işleminde, ön temizlikten geçerek sülfat, fluor gibi safsızlıklardan temizlenmiş ham asit, çözücü ile ters akımlı birkaç kademede biraraya getirilir ve fosforik asit çok az safsızlıkla birlikte organik faza geçer. Safsızlıkların büyük çoğunluğu sulu rafinat fazında kalır. Yalnızca birkaç yöntemde bu işlemin tam tersi uygulanarak, inorganik safsızlıklar ekstrakte edilir



Şekil 2-3 Yaş yöntemle elde edilen fosforik asidin çöktürme yoluyla temizlenmesi [35].

ve temizlenmiş asit ayrılır. Safsızlıkları içeren sulu rafinat, çözücü uzaklaştırıldıktan sonra buharla sıyrılarak (stripping), P₂O₅ içeriğine göre ya gübre maddelerine gider, ya da ham fosfatın çözülmesinde kullanılır veya atılır. Yıkama basamağında ham ekstrakt iyonik safsızlıkların büyük bir bölümünün uzaklaştırılması için az miktarda su, fosforik asit veya tuz çözeltisi ile karşıt akımlı olarak yıkanır. Yıkama çözeltisinin türüne göre demir, magnezyum, çinko gibi katyonik safsızlıkların yanısıra sülfat, fluor gibi anyonik safsızlıklar da uzaklaştırılır. Fosforik asit, ham ekstrakttan su ile veya bazlarla tekrar ekstrakte edilerek veya çözücünün damıtılması yoluyla kazanılırken, safsızlıkları tutan sulu rafinat ekstraksiyon kademesine geri döner.



Şekil 2-4 Çözücüyle ekstrakte etme yoluyla, yaşı yöntemle elde edilen fosforik asidin arıtılma prensibi [35].

Tablo 2-2'de öntemizlikten geçmiş ve daha sonra ekstraksiyon ile arıtılmış bir fosforik asidin nitelikleri görülmektedir [35].

Tablo 2-2 Fosforik asidin değişik basamaklardaki niteliğine bir örnek.
(Bütün değerler P_2O_5 üzerinden %'li olarak verilmiştir)

Safsızlıklar	Yaş yöntemle elde edilmiş fosforik asit		Arıtılmış fosforik asit	
	Ham	Ön temizlikten geçmiş	Teknik	Çok saf (gıda derecesi)
SO_4^{2-}	5	0.6	0.6	0.01
F	1	0.5	0.05	0.001
C organik	0.3	0.05	0.03	0.01
$\Sigma Fe, Al, Mg, Ca$	2	2	0.01	0.005
Σ diğer metaller	<0.5	<0.5	0.0005	0.0005

Solvent ekstraksiyonu ile fosforik asidi arıtma süreçleri, kullanılan çözücünün türüne göre üç grupta toplanmaktadır. Birinci gruptaki ekstraksiyonlar su ile hiç karışmayan çözücülerle yapılırken, ikinci gruptakiler su ile sınırlı olarak karışabilen çözücülerle yapılmakta, üçüncü gruptakiler ise su ile bütünüyle karışabilen çözücülerle çalışılmaktadırlar [35].

2.2.3.3.1. Su ile Tümüyle Karışabilen Çözücülerle Ekstraksiyon

Suda tümüyle karışabilen organik çözücüler kullanıldığında [36], safsızlıklar çöktükten sonra, çözücü damıtılma yoluyla saflaştırılmış asitten ayrılabilmekte, ya da ekstrakta derişik bazlar katarak fosforik asit, amonyumlu veya bazik tuzlar olarak elde edilebilmektedir. Ancak bu çözücüler suyla karıştıklarında suyun çözücü özelliklerini göstermeye başladıklarından ve Ca^{+2} , Mg^{+2} , Al^{+3} gibi katyonlar ve H_2SO_4 'in bir bölümü dağılarak çözücünden tümüyle uzaklaştırılamadığından yetersiz seçicilik sorunu ortaya çıkmaktadır [37].

Frankfeld [39], Chemische Fabrik Budenheim firması için, çözücü olarak izopropanol ve $\text{NH}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ mol oranı 0.06-0.12'ye dek değişecek şekilde amonyak veya amonyum tuzları kullanarak, ekstrakt ve tuz fazlarını en iyi biçimde ayıran bir proses geliştirmiş, ekstrakti doymuş NaH_2PO_4 çözeltisi ile yıkayarak, alkali ve amonyum iyonlarının uzaklaştırılması için bir iyon değiştiriciden geçirerek, çözücüyle damıtma ile ayırmıştır.

Redies [40] ve arkadaşları, W. and H.M. Goulding firmasınca kullanılan proseslerinde, önce asitte çözünebilen potasyum dihidrojen fosfat ekleyerek asiti deriştirmekte ve bu karışıma bir kristalizatörde yavaş yavaş metanol ekleyerek karıştırmakta, çöken katı maddeleri santrifüjde ayırarak, metanollü çözeltiyi damıtma kolonuna göndermekte ve metanol geri kazanılırken, arıtılmış asit elde edilmektedir.

Gleason [41] FMC firması için geliştirdiği proste, çözücü olarak 1/3 ağırlık oranında metanol/izopropanol karışımı kullanmakta, bu alkol karışımı arıtılacak asit ile 1/1-1/2 oranında 25-30°C de karıştırılmakta ve oluşan çökelek süzülerek, süzüntü vakumda damıtılıp alkoller geri kazanılırken, yarı saflıktaki fosforik asit ise gübre sanayinde kullanılabilir.

Borisov [42] ve arkadaşları da, yaş yöntem ile elde edilen asiti P_2O_5 içeriği %56-60 olana dek damıtarak deriştirmekte, asitte bulunan fosfat tuzlarını hidrolize edebilmek için %1-2 su katmakta ve her mol P_2O_5 için 0.13-0.16 mol NH_3 olacak şekilde amonyum bileşiklerini içeren aseton ile asiti karıştırmaktadırlar. Oluşan çökelek süzildükten sonra, sıvı faz damıtılarak aseton geri kazanılırken, temizlenmiş fosforik asit elde edilmektedir.

2.2.3.3.2. Suda Sınırlı Olarak Çözünen Çözücülerle Ekstraksiyon

Suda sınırlı olarak çözünebilen n-bütanol, amil alkol gibi alkollü çözücülerin fosforik asit temizliğinde kullanılmasını ilk öneren Milligan [43, 44, 45] olmuştur. Bu alkoller ekstraktın suyla

sıyrılabilmesini sağladıklarından oldukça ilgi çekicidirler. Ancak beslenen asit, kendisinden daha saf bir bölümle, beslenenden daha kirli bir artık aside ayrılır. Bu nedenle böyle bir ekstraksiyonda fosforik asidin tümüyle ekstrakte edilemeyeceği açıktır. Bu yaklaşım ile arıtma yapıldığında, derişik bir asit beslendiğinde çözücüde yüksek asit derişimi sağlanmakla birlikte seçicilik zayıf olmakta, düşük derişimli bir asit beslendiğinde ise seçicilik artmakta ancak arıtılmış olan fosforik asit derişimi azalmaktadır [46].

Baniel ve Blumberg [47], IMI (Israel Mining Industry) için geliştirdikleri proseste, fosfat kayasını HCl ile çözmekte, buna yaş yöntemle elde edilmiş fosforik asit ekleyerek derişimi arttırmakta ve böylece tümüyle ekstrakte edilebilme sınırlarını genişletmektedirler. Çözücü olarak izo-amil alkol kullanılmaktadır.

Toyo Soda [48] firmasının kullandığı proseste de ham asit ön bir arıtmadan geçirilerek $SO_4^{=}$, F^- , Si^{+++} uzaklaştırıldıktan sonra, bir alifatik alkol kullanarak ekstraksiyon yoluyla arıtılmaktadır. Ekstraksiyon veriminin %75 olduğu bu proseste elde edilen %30-32 P_2O_5 içeren teknik asit deterjan sanayiinde kullanılırken, kirlilikleri taşıyan rafinat asidi gübre üretimine verilmektedir. Teknik asit, içindeki arsenik ve iz metaller uzaklaştırıldıktan sonra, bir de aktif kömürden geçirilerek gıda sanayiinde kullanılacak nitelikte asit elde edilebilmektedir. Bu proseste kullanılan ham asit ve elde edilen asit bileşimlerine örnekler Tablo 2-3'de görülmektedir.

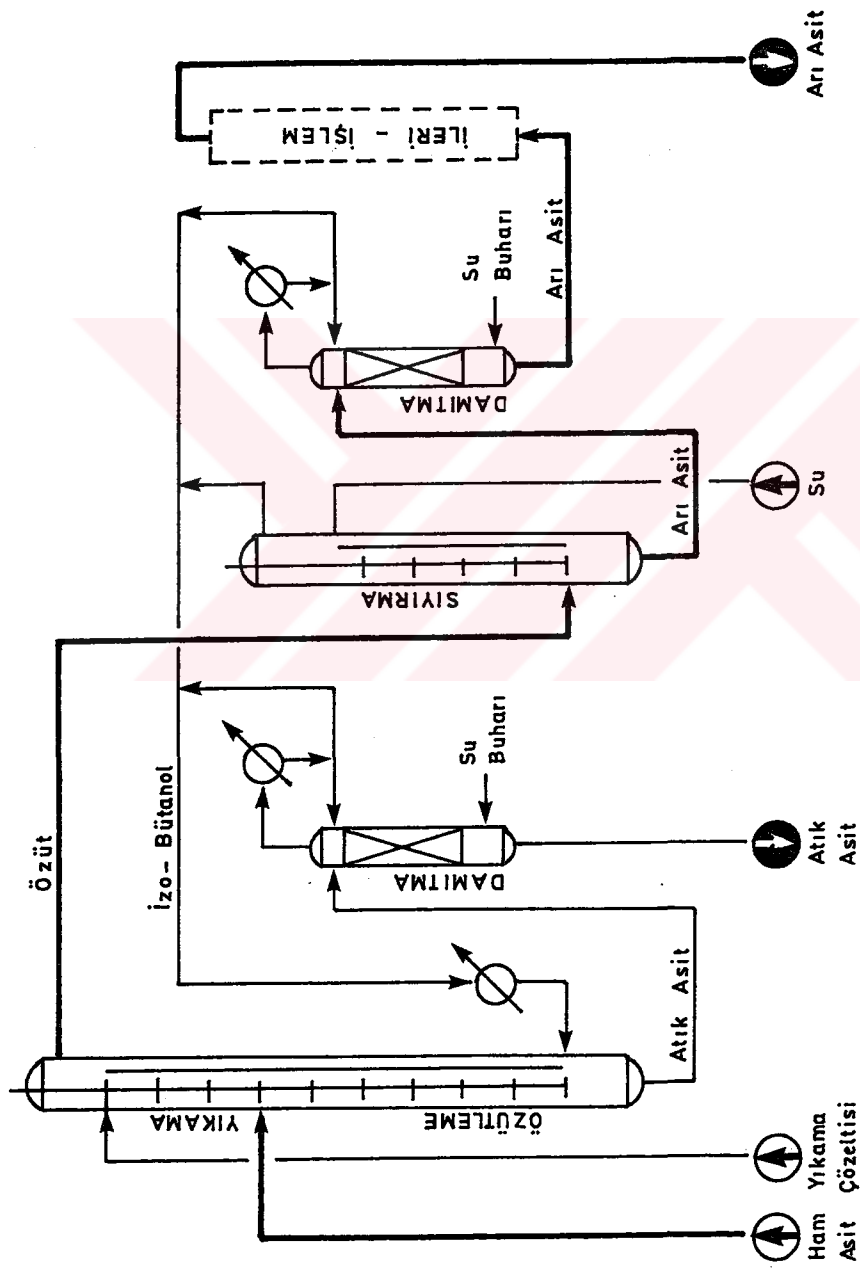
Bergdorf ve Fischer [49], akım şeması Şekil 2-5'de görülen Phorex prosesinde, ham fosforik asiti izo-bütanol ile bir karıştırıcı döner disk (Agitator rotating disc) tipi ekstraktörde ekstrakte ettikten sonra, alkollü fazı bir yıkama çözeltisinden geçirerek alkol fazına geçebilen kirlilikleri temizlemekte, daha sonra fosforik asidi bir sıyırma basamağında su ile yada bir bazik çözeltiyle geri ekstrakte ederek temiz asit veya temiz fosfat ürünleri elde etmektedir. Sıyırma maddesi olarak son ürüne gerekli olan hidroksitler veya karbonatlar katılarak Na, K, NH_4 , Ca gibi çeşitli bazik fosfat çözeltileri doğrudan elde edilebilmektedir. Gıda sanayiinde kullanılabilecek nitelikte asit elde etmek için, sıyırma basamağından sonra bir ileri saflaştırma işlemi daha uygulanmaktadır.

Tablo 2-3 Toyo soda arıtma sürecinde elde edilen asitlerin bileşimi (% Ağırlık)

Bileşen	Ham asit	Ürün Asit		Atık asit
		Teknik	Gıda	
P ₂ O ₅	32	32	58	10
SO ₄	2.50	0.1	0.005	0.2
Si	0.06	0.03	0.006	0.03
F	0.20	0.05	<0.0005	0.15
Cl	0.02	0.002	<0.0005	0.01
Fe	0.60	0.003	0.0005	0.60
Al	0.50	0.003	0.0005	0.50
Ca	0.80	0.002	<0.0001	1.20
Mg	0.30	0.001	<0.0001	0.3
As	0.001	0.001	0.00001	0.001
Pb	0.005	0.001	0.00001	0.004

Araştırmacılar, bir safsızlığın ham asitteki derişiminin ürün çözeltilisindeki derişimine oranını ayırma faktörü olarak tanımlayarak, katyonlar için ekstraksiyon seçiciliğinin daha yüksek olduğunu, Fe, Al ve Mg için bu ayırma faktörünün 100 ile 1000 arasında değiştiğini, Ca için bu faktörün 10 olduğunu, SO₄ ve F gibi anyonların ise önemli ölçüde alkolle ekstrakte edildiğini göstermişlerdir. İzo-bütanol, diğer çözücülere oranla fosforik asiti yükleme kapasitesinin yüksek olması, katyon türü safsızlıklara oranla fosforik asite seçiciliğinin yüksek olması, organik safsızlıklar ve kolloidal maddelere karşı ilgisinin az olması, ekstraksiyonun 25-35°C'de yapılabilmesi, ürün çözeltililerindeki çözünürlüğünün oldukça düşük olması, iyi faz ayırabilmesi, kimyasal kararlılığı ve uygun bir fiyatı olması nedeniyle seçilmiştir.

Nair, Radhakrishnan ve Sasikumas [50], Hindistan'da, FACT (The Fertilizers and Chemicals Travancore Ltd.) için geliştirdikleri süreçte n-bütanolü çözücü olarak kullanırken, sisteme amonyak ekleyerek inorganik safsızlıkları suda çözünebilen kompleksler halinde su fazında tutmuşlar, böylece saflığı oldukça yüksek ürün asit elde etmişlerdir. Amonyak yerine, çeşitli aminlerde etkili olarak kullanılabilir. Fosforik asit, alkollü ekstraktlerden su ile veya



Şekil 2-5 Phorex fosforik asit arıtma fabrikasının akım şeması.

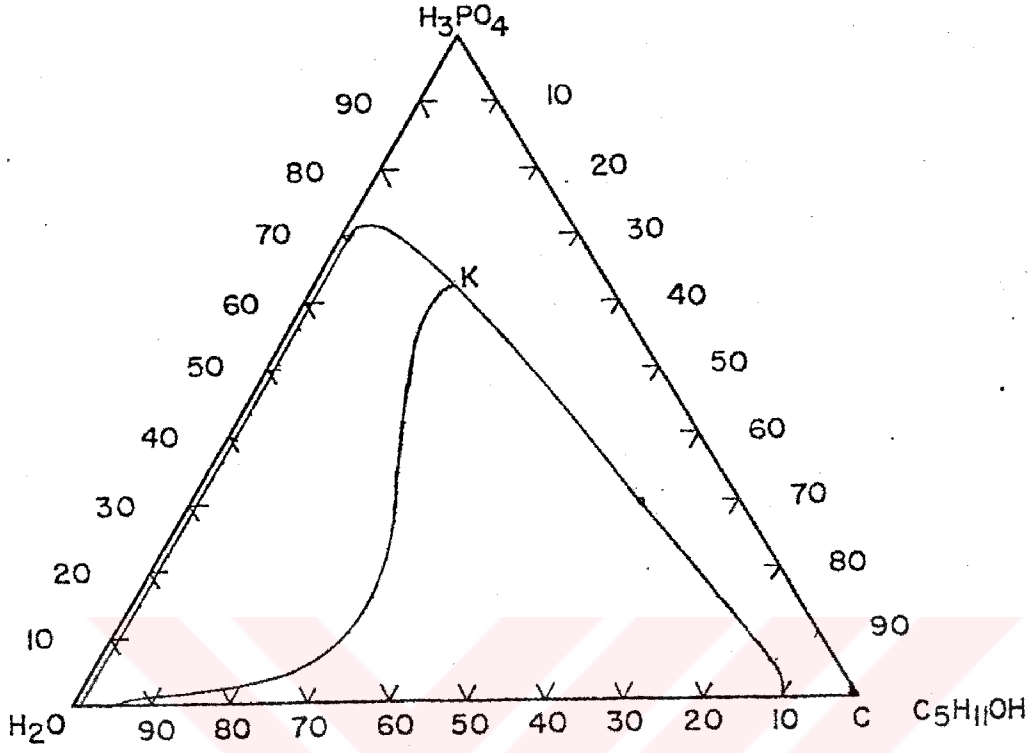
bir bazik çözelti ile ekstrakte edilerek geri kazanılmaktadır.

Ehlers [36] ve arkadaşları, Hoechst A.G.'de uygulanmakta olan süreçlerinde ise, Fas fosfatlarından elde edilen ham fosforik asidi, C₅-alkol karışımı ile ekstrakte etmişlerdir. Bu süreçte esas olarak çözücünün tümü ham fosforik asitte çözünmekte asit içindeki safsızlıklar katı tuzlar olarak çöküp ayrılmaktadır. Söz konusu işlemden gerekli olan en az çözücü miktarının %10-15 fazlası kullanılmış, ham fosforik asit içinde fosfat tuzları olarak bulunan bileşikler de kazanmak için karışıma kuvvetli bir inorganik asit de katılmıştır. Ekstraksiyon 20-80°C arasında yürütülmüş, karışım uygun bir yıkama çözeltisi ile yıkandıktan sonra fosforik asit tekrar su ile geri ekstrakte edilerek çözücü ve temiz fosforik asit ayrılmıştır. Bu süreçteki çalışma yönteminin yolunu Şekil 2-6'da gösterilen fosforik asit-su-amil alkol üçlü diyagramı belirlemektedir.

Bu diyagram, saf fosforik asit ve amil alkol için verilmiş olmakla birlikte, belli sınırlamalarla saf olmayan fosforik aside ve başka çözücülere uygulanabilir. Bu diyagramda K, karışımın kritik ayrılma noktasını göstermektedir. Araştırmacılar bu çalışmada, suyla sınırlı olarak çözünen çözücülerle yapılan çalışmaların tersine, yalnızca fosforik asit-alkol ikili bileşen eksenleriyle, binodal eğrinin uzandığı üç bileşenin tümüyle karışabilirlik bölgesi arasında çalışmışlardır. Böylece serbest fosforik asitin ham asitte tutulan bölümü ve bağlı olmayan su çözücü içinde tümüyle çözünürken, katyon türü safsızlıklar, katı fosfatlar, silikatlar, florlar olarak ayrılmaktadır. Ham fosforik asidin derişimine bağlı olarak en az çözücü miktarları bu diyagramdan hesaplanmaktadır.

Bu buluşun değindiği başka bir noktada, ham asitteki serbest fosforik asit miktarının ağırlık olarak 100 bölüm P₂O₅ için 5-15 bölüm kuvvetli bir inorganik asit (H₂SO₄, HCl, HNO₃) eklenmesiyle artırılmasıdır. Böylece her derişimdeki fosforik aside karşı gelen en az çözücü ile, 2 basamaklı, ters akımlı ekstraksiyonla ham asitteki toplam P₂O₅'in %98'i ekstrakte edilip ayrılabilir.

Ekstraksiyon işlemi için karıştırıcı-çöktürücü tipi veya döner diskli kolonlar kullanılabilir, ekstrakt önce bir yıkama



Şekil 2-6 H_3PO_4 - H_2O -Amil alkol üçlü durum diyagramı.

çözeltisiyle yıkanarak safsızlıklar uzaklaştırılmakta, daha sonra yine ters akımlı bir ekstraksiyonla suyla veya bazik bir çözelti ile geri kazanılmaktadır. Böylece geri kazanılan çözücü, daha sonra bir destilasyon kolonunda susuzlaştırılarak yeniden kullanılabilir. Bu yöntemde kullanılan ham fosforik asit ve ekstraksiyonla temizlenmiş fosforik asit bileşimi Tablo 2-4'de görülmektedir.

2.2.3.3.3. Su ile Hiç Karışmayan Çözücüler Kullanarak Ekstraksiyon

Su ile karışmayan organik çözücüler kullanıldığında ortaya çıkan sakıncalar, yüksek ekstraksiyon verimine ulaşmak için fosforik asidin dağılma katsayısının düşük olması nedeniyle yüksek çözücü/asit oranı ve bu nedenle çok sayıda ekstraksiyon kademesi gerektirmesidir [36]. Bu yolla elde edilen asit genellikle çok seyreltik olduğundan uygulama alanı bulmak zor olmaktadır. Ekstraksiyon kademelerinin sayısı, ham fosforik asit arıtıldıktan sonra bir

Tablo 2-4 Hoechst yöntemi ile yapılan çalışmada kullanılan kirli ve temizlenmiş fosforik asit bileşimi [59]

Bileşen	Ham asit	Temiz asit
P ₂ O ₅ , %	28.96	23.4
Fe, ppm	5700	<30
Al, ppm	5700	<50
Ca, ppm	1700	<20
Mg, ppm	6000	<20
V, ppm	610	< 5
Mn, ppm	80	< 2
As, ppm	15	< 1
SiO ₂ , ppm	1500	<100
SO ₄ , ppm	83000	<500
F, ppm	2300	<100

bölümünün ham fosforik aside katılmasıyla azaltılabilmektedir.

Igal Raz [51] IMI (Israel Mining Industry) için geliştirdiği süreçte, safsızlıklara oranla fosforik aside karşı önemli miktarda seçicilik gösteren diizopropileter kullanmıştır. 2-5 kademeli bir karıştırıcı - çöktürücülü (mixer-settler) ekstraktörle, beslenen ham asidin %60'ı ekstrakte edilebilmiş ve Tablo 2-5'de görülen nitelikte temiz asit elde edilmiştir.

Tablo 2-5 IMI sürecine göre elde edilen bir temiz asit bileşimi [51].

Bileşen	Beslenen asit	Temiz asit
P ₂ O ₅ , %	55.1	48.2
SO ₄ , %	2.5	1.0
F, ppm	9000	800
Fe, ppm	8500	80
Al, ppm	8800	30
Ca, ppm	500	20
Mg, ppm	2500	3

Baniel ve Blumberg [52], fosforik asidin çözücü ve su arasında dağılımının sıcaklığa bağlı olmasından yararlanarak, %50'den fazla P₂O₅ içeren ham asidi iki sıcaklık seviyesi arasında döndürülen n-butil etere katmakta ve asidin bir bölümü düşük sıcaklıkta

ekstrakte edilirken, ekstrakte edilen asit yüksek sıcaklıkta ayrılmaktadır. Bu süreçle, beslenen asitteki P_2O_5 'in %50-90'ı arasında kazanım olmakta, SO_4 , Fe ve F safsızlığı azalmakta ama bütünüyle yokedilememektedir. H^+ dışındaki toplam katyonlar %0.1-0.2'ye dek düşürülmekte olup elde edilen temiz asit ve atık asit bileşimleri Tablo 2-6'da görülmektedir.

Tablo 2-6 Çözücünün sıcaklık çevrimiyle (temperature cycling) temizlenen fosforik aside bir örnek [52].

Bileşen	Ham fosforik asit % Ağırlık	Atık asit % Ağırlık	Temiz asit % Ağırlık
P_2O_5	48-55	42-47	45-49
SO_4	1.5-6.5	2.0-8.0	0.5-5.0
Fe	0.2-0.9	0.4-2.0	0.01-0.1
Al	0.1-0.9	0.2-2.0	0.01-0.03
Ca	0.1-1.0	0.3-1.5	0.02-0.05
F	0.1-1.2	0.2-2.5	0.05-0.1
Mg	0.5-0.9	1.0-1.5	0.01-0.05
Cr	0.02-0.04	0.04	0.001
SiO_2	0.2	-	0.03

Goret ve Winand [53] Saint Gobain için geliştirdikleri süreçte çözücü olarak tributil fosfat kullanmıştır. 10 kademeli ters akımlı ekstraksiyonun beşinci kademesinde %98'lik H_2SO_4 eklemiş, fosfat yüklü tributil fosfat, önce 10 kademeli su ile geri ekstraksiyon kademesinden çıkan arıtılmış fosforik asidin bir bölümüyle yıkanıp, daha sonra su ile ekstrakte edilmiştir. Fosfat yüklü tributil fosfatı yıkamak için kullanılan fosforik asit, tekrar temizlenmek üzere ham asit ile birlikte ilk ekstraksiyona beslenmiştir. Böylece ham fosforik asitteki P_2O_5 'in %90'ından fazlası kazanılmıştır. Tablo 2-7'de bu süreçte beslenen ve çıkan temiz asidin bileşimi görülmektedir.

Japonya'da, Central Glass [54] firması için geliştirilen süreçte de çözücü olarak, düşük sıcaklıkta (10-20°C) fosforik asitteki P_2O_5 'in büyük bir yüzdesini ekstrakte edebilen, yüksek sıcaklıkta ise (70-85°C) bunu yapamayan, alkil grubunda 4 ile 8 arası C atomu içeren trialkil fosfatlar kullanılmış, çözelti pH'si H_2SO_4 ile 1.3'ün altında tutularak, %97'ye varabilen ekstraksiyon verimi

Tablo 2-7 Saint Gobain sürecinde kullanılan ham asit ve elde edilen temiz asit bileşimi [53]

Bileşen	Ham asit	Temiz asit
H ₂ SO ₄ , %	3.9	0.5
Fe, %	1.56	60 ppm
V, ppm	247	4
Mn, ppm	298	1.8
Ca, ppm	4050	44
Mg, ppm	1920	37
F, ppm	9700	1500
Al, ppm	6600	16
SiO ₂ , ppm	4000	1500
Cr, ppm	208	8
Y ve diğer eser elementler ppm	250	40

sağlanarak oldukça saf asit elde edilebilmiştir.

Davister ve Martin [55] tarafından Prayon firması için geliştirilen süreçte ise izopropil eter ile tributil fosfattan oluşan bir çözücü kullanılmış, beslenen fosforik asitteki P₂O₅'ın %60'tan fazlası ekstrakte edilebilmiştir.

Williams ve Cussons [56] çözücü olarak metilizobutylketon kullanarak, başlangıç derişimi %65'den fazla olan ham asitten oldukça saf asit elde etmişlerdir.

Su ile hiç karışmayan çözücü kullanarak P₂O₅'ı ekstrakte etmenin yanı sıra, su ile hiç karışmayan çözücü kullanarak safsızlıkları da ekstrakte etmek mümkün olmaktadır.

Koerner ve Saunders [57] bu işlem için, önce %10'luk "trikaprilamin" (R₃N), R: C₈H₁₇ ve C₁₀H₂₁ karışımı ile fosforik asitteki F ve SO₄ safsızlıklarını ekstrakte etmiş, daha sonra %57'lik trikaprilamin sülfat çözücüsü ile diğer safsızlıkları ekstrakte ederek asidi arıtmışlardır.

Kenneth [58] ve Bradford [59] ise, çözücü olarak hafif petrol ürünleri içinde seyreltilmiş dinonilnaftalin sülfonik asit kullanmışlar ve asite 1/3 ile 1/7 oranı arasında katarak, 4-5 kademeli

ekstraksiyonla temiz bir fosforik asit elde etmişlerdir.

Cuer ve Floreancing'ce [60] geliştirilen süreçte de iki ayrı ekstraksiyon bölümü kullanılmakta, ilk bölümde suda sınırlı olarak çözünen n-butil alkol, amil alkol, di-izopropileter, di-izobutil eter gibi çözücüler kullanılarak fosforik asit içindeki katyon türü safsızlıklar uzaklaştırılmakta, ikinci bölümde ise fosforik asiti çok az çözen ve suda hiç çözünmeyen uzun zincirli triheksilamin, trioktilamin, dilaurylamin, trikaprilamin gibi aminler kullanılarak anyon türü safsızlıklar uzaklaştırılmaktadır.

2.3. Literatür Araştırmasının Işığı Altında Çalışmanın Yeri

Yukarıda özetlenen literatür incelemesinin sonunda yaş yöntemle elde edilen fosforik asitten teknik arılıkta kimyasal fosfatlar elde edilebilmesi için fosforik asitin önce kimyasal bir ön temizlikten geçirilerek SO_4 , F ve As safsızlıklarının uzaklaştırılması gerektiği görülmektedir. Bu konuda pek çok çalışma yapılmış olup sülfatların genellikle $BaCO_3$ ile $BaSO_4$ olarak, fluorun diatome toprak, kizelgur gibi silisli topraklar ile H_2SiF_6 (fluosilisik asit) ve SiF_4 olarak ve arseniğin BaS , Na_2S gibi sülfürlü bileşikler ile As_2S_3 ve As_2S_5 olarak uzaklaştırıldığı anlaşılmaktadır. Ayrıca çökmeyi hızlandırmak için flokülün ve temiz süzme için diatomit, bentonit, perlit, linters selüloz gibi süzme yardımcı maddeleri kullanılmaktadır. Asite renk veren organik bileşikler ise aktif kömür yoluyla giderilmektedir.

Kimyasal ön temizlikten geçirilen fosforik asitin propanol, bütanol, amil alkol gibi alifatik alkollerle ekstrakte edilerek saflaştırılması konusunda da pek çok çalışma yapılmış olup bazıları üretim süreçlerinde kullanılmaktadır. Ancak alkoller karışımı olan füzel yağı ile ekstraksiyon çalışmasına literatürde rastlanmamıştır.

Füzel yağı alkol mayalanması sırasında oluşan bir yan ürün olup, ham ispierto damıtılırken ve saflaştırılırken alt ürün olarak elde edilmektedir. Sarıdan kahverengiye kadar renkleri olup, yağ

gibi, çok keskin ve hoş olmayan, öksürten kokusu olan bir sıvıdır. Yoğunluğu $0.84-0.88 \text{ g/cm}^3$ arasında, bileşimi ise başlangıç hammadde-sine ve mayşenin yaşına bağlı olarak değişmekte olup, az miktarda etanol, su, %2-15 arası 1-propanol, %15-30 arası izo-butanol, az miktarda izo-propanol, n-bütanol ve bol miktarda, %45-95 arası amil alkoller içermektedir [60]. İçerdiği yüksek alkoller azeotropik bir karışım oluşturduğundan, amil alkolleri saf olarak elde etmek içinde pek çok çalışma yapılmıştır [61, 62, 63, 64].

Sunulan bu çalışmada Gübre Fabrikaları A.Ş.'nin İskenderun Fabrikası'nda üretilen %30 P_2O_5 'lik ham fosforik asit, kimyasal bir ön temizlikten geçirilerek önce SO_4 ve F safsızlıkları ile As uzaklaştırılmıştır, daha sonra bu asidin Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş.'nin Eskişehir İspirto Fabrikasında alt ürün olarak ortaya çıkan füzel yağı ile ekstraksiyonu ve saflaştırılması incelenmiştir.

BÖLÜM 3. DENEYSEL BÖLÜM

İskenderun Gübre Fabrikası'nda yaş yöntemle elde edilen fosforik asitten teknik saflıkta fosforik asit elde edebilmek için deneyler iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

Birinci aşamada kirli fosforik asit kimyasal ön temizlikten geçirilmiştir. İçerdiği fluoru gidermek için kizelgur, dialit, bentonit gibi silisli topraklar, sülfat ve arseniği gidermek için BaS , $BaCO_3$ ve Na_2S kullanılmıştır. Süzme yardımcı maddesi olarak perlit, kizelgur, linters selülozdan hazırlanan ön kaplamalar denenmiştir.

İkinci aşamada ise kimyasal ön temizlikten geçmiş fosforik asitin solvent ekstraksiyonu yoluyla saflaştırılması deneyleri yürütülmüştür. Solvent olarak Eskişehir İspirto Fabrikası'nın yan ürünü olan ham füzel yağı kullanılmıştır. Füzel yağı $134^{\circ}C$ 'ye kadar damıtılarak rafine edilmiş ve içerdiği alkoller belirlenmiştir. Ekstraksiyon deneyleri ise kesikli ve sürekli olmak üzere ayrı ayrı incelenmiştir.

3.1. Hammaddelerin Karakterizasyonu

3.1.1. Kullanılan Ham Fosforik Asit

Bu çalışmada kullanılan fosforik asit, Gübre Fabrikaları A.Ş.'nin İskenderun'da kurulu tesislerinde yaş yöntemle üretilen fosforik asittir. Bu asit, içine yaklaşık %15 oranında Mazıdağı (Mardin) fosfat cevheri karıştırılmış Magdeş (İsrail) fosfatlarının asitlenmesi ile üretilmiştir. Yoğunluğu 1.2711 g/cm^3 olan kahverenkli bu asitin bileşimi Tablo 3-1'de görülmektedir.

Tablo 3-1 Ham fosforik asidin bileşimi

Bileşen	% Ağırlık
P ₂ O ₅	30,000
SO ₄	2,007
F	0,520
Ca	0,0052
Mg	0,0184
Fe	0,0064
Al	0,0054
Cr	0,0122
Ni	0,0034
Cu	0,0015
Mn	0,0007
Si	0,0149
C organik	0,067
As	4,85 ppm

3.1.2. Ön Temizlemede Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Süzme Yardımcıları

Kirli fosforik asit içindeki sülfat ve arsenik safsızlıklarını çöktürüp uzaklaştırmak amacıyla, Kelebek Kimyevi Madde Sanayisi'nce baritin (BaSO₄) kömürle kavrulması yolu ile üretilen ve %71.60 BaS içeren, tane iriliği 250 µm'nin altında olan BaS ve C karışımı ile yine bu firmanın ürettiği teknik BaCO₃ ve piyasada satılan teknik Na₂S kullanılmıştır.

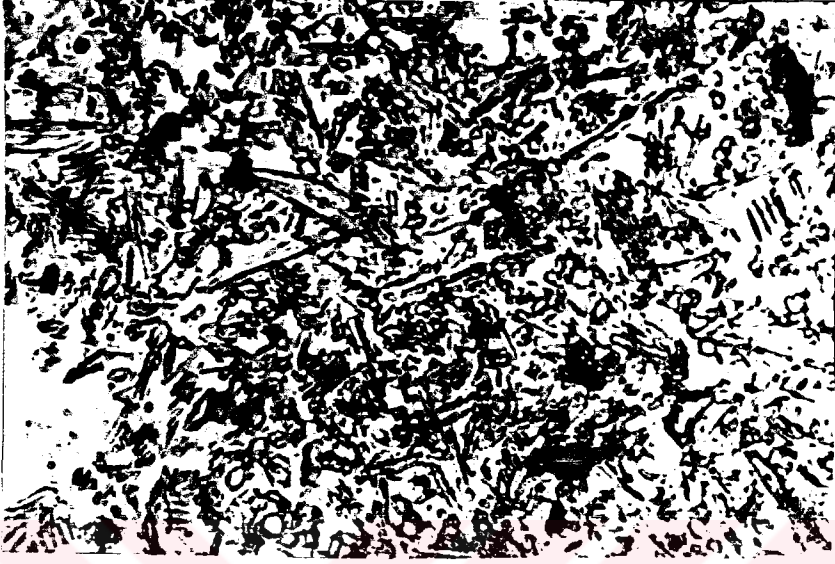
Fluor safsızlığını gidermek ve aynı zamanda oluşan çok ince taneli fluosilikatlar ve sülfatların süzülmesinde yardımcı olmak üzere Etibank sıfır numara perlit, Şeker Fabrikaları A.Ş.'nce üretilen 3 no.lu kizelgur, Madak A.Ş.'nin hazırladığı dialit, bentonit ve Dalaman linters selülozu, öğütülmüş odun selülozu denemiştir.

Süzme yardımcı maddelerinin sulu ortamda mikroskop altında görünümleri Şekil 3-1, 3-2, 3-3 ve 3-4'de 1-100 µm arası tane iriliği dağılımları ise Şekil 3-5 ve 3-6'da görülmektedir. Bu maddelerin katı yoğunlukları ise sırasıyla, perlit için 0,8030 g/cm³, kizelgur



Şekil 3-1 Etibank perlitinin mikroskop altında görünümü (3 cm=100 μ m)

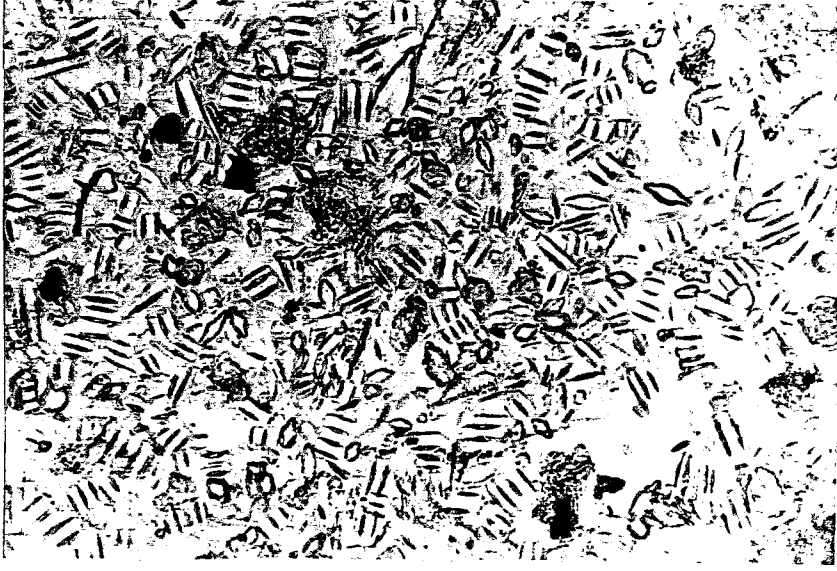
3 için 3,3879 g/cm³, Madaks bentonit için 3,4021 g/cm³, dialit için 1,9615 g/cm³'tür. Kizelgur 3'ün kimyasal bileşimi ise %92,38 SiO₂, %3,04 R₂O₃ (1.28 Fe₂O₃), %1.27 CaO, %0.85 MgO'ten oluşmaktadır [65].



Şekil 3-2 Şeker kizelgur 3'ün mikroskop altında görünümü
(3 cm=100 µm)



Şekil 3-3 Madak bentonitin mikroskop altında görünümü (3 cm=100 µm)



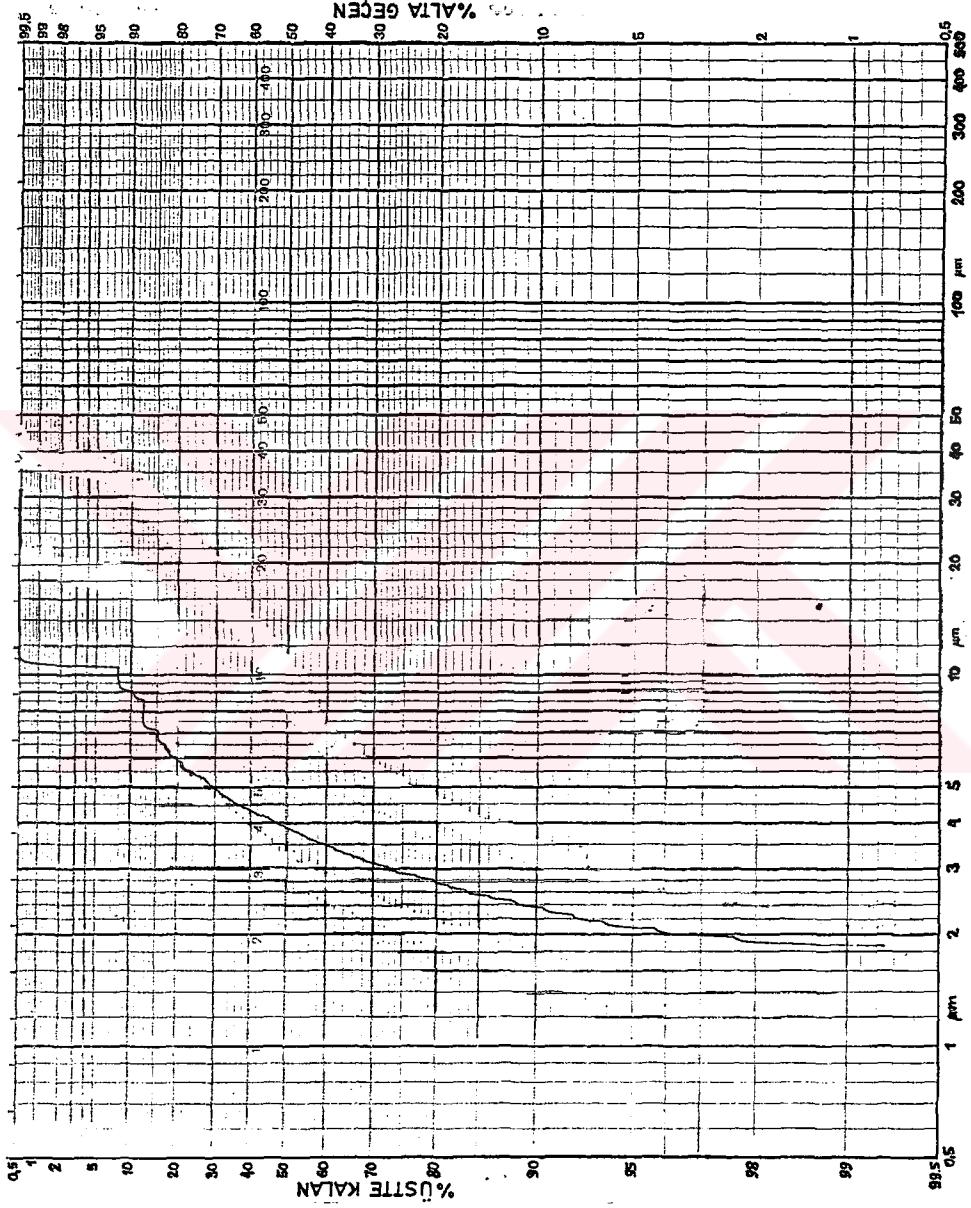
Şekil 3-4 Madak dialitin mikroskop altında görünümü (3 cm=100 μ m)

3.1.3. Füzel Yağının Karakterizasyonu

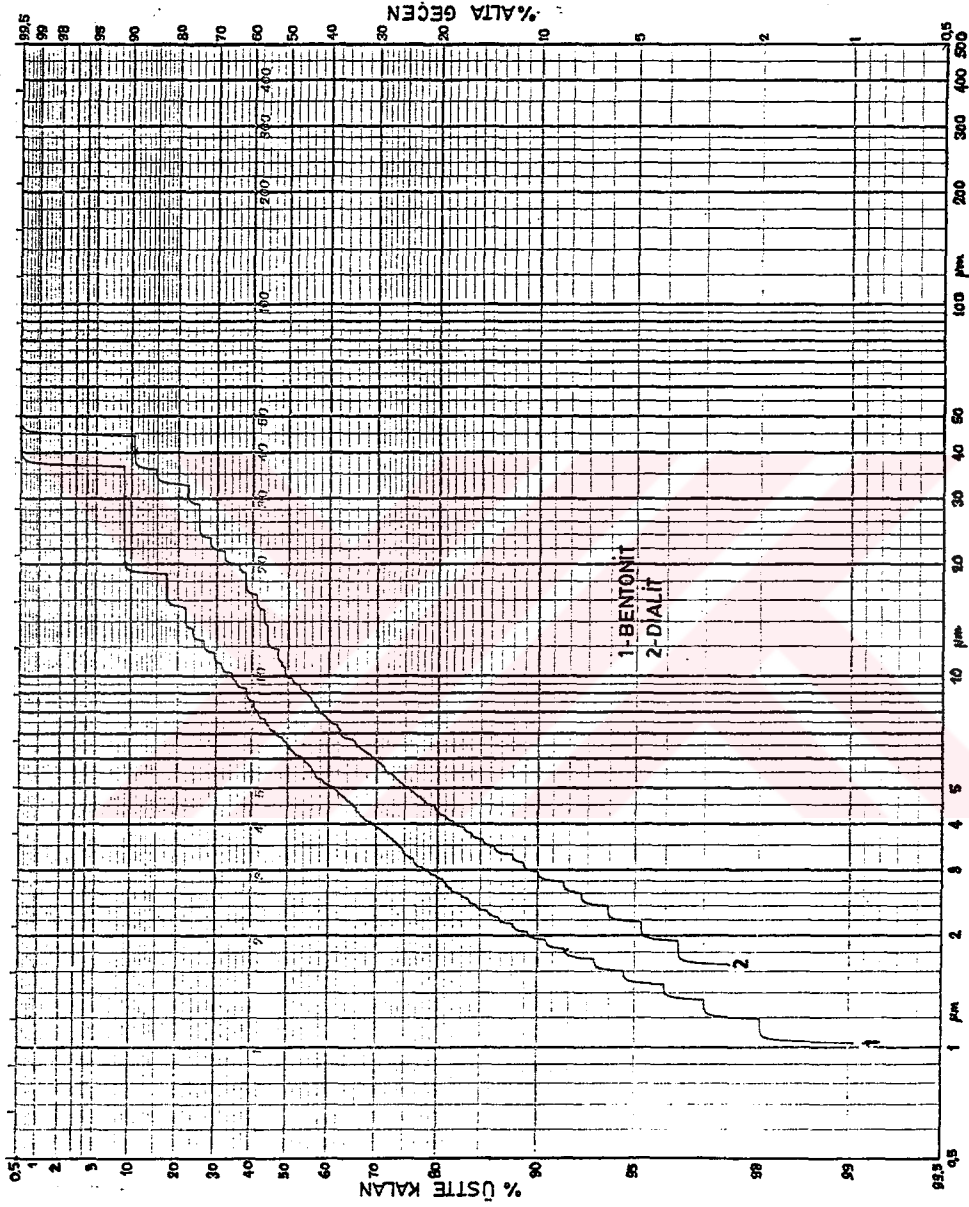
Eskişehir İspirto Fabrikası'nın yan ürünü olan ham füzel yağı tam olarak bileşiminin bulunabilmesi ve çözücü olarak kullanılabilmesi amacıyla normal bir vigro kolon takılmış 1 litrelik cam balon ile 134°C'ye kadar aşırsal olarak damıtılmış ve ham füzel yağı, rafine füzel yağı ve ayrımların bileşimleri gaz kromatografi cihazı ile bulunmuştur.

Özellikle içerdığı alifatik alkollerin tanımlanması ve dağılım oranlarının bulunması için en uygun olan gaz kromatografisi yöntemi seçilmiş, amaca uygun olan kolon, dedektör ve ısı koşulları belirlendikten sonra ham füzel yağının ve damıtmayla elde edilen ayrımların içerdığı alkol türleri ve yüzde oranları Applied Science şirketinin standart alkol karışımları kullanılarak belirlenmiştir. Füzel yağlarındaki ve ayrımlardaki nem miktarları ise "Beckman KF4B Aquameter" nem tayin cihazında Karl Fischer yöntemine göre bulunmuştur.

Gaz kromatografik analizde kullanılan cihaz, kolonun özellikleri ve deney koşulları aşağıda sıralanmıştır.



Şekil 3-5 3 Nolu şeker kizelgurun 1-100 µm arası tane büyüklüğü dağılımı



Şekil 3-6 Madak bentonit ve dialitin 1-100 µm arası tane büyüklüğü dağılımı.

Cihaz	: Packard 439 GC
Kolon	: 2 m. elik
Dolgu tipi	: Chromosarb W (80-100) zerine kaplı %10'luk SE-30
Kolon sınırı	: 300°C
Dedektör sıcaklığı	: 250°C
Enjektör sıcaklığı	: 200°C
Fırın ilk sıcaklığı	: 60°C
Fırın son sıcaklığı	: 220°C
Fırın sıcaklık artışı	: 10°C/dak
Başlangıç zamanı	: 2 dak
Dedektör	: FID
Taşıyıcı gaz	: N ₂
Gaz geçiş hızı	: 30 ml/dak
Numune miktarı	: 0,2 µL

Fzel yağının damıtma sıcaklık aralıkları, ayırım hacimleri, ayırımların su oranları ve damıtma verimleri Tablo 3-2'de, ayırımlardaki alkollerin oranları Tablo 3-3'de verilmiş, grafik olarak da şekil 3-7'de gösterilmiştir.

Tablo 3-4'de fzel yağının doğrudan enjeksiyonu ile elde edilen alkol analizlerinin sonuçları görülmektedir. Aynı tabloda damıtma sonucunda elde edilen ayırımların tek tek analizlerinden yola çıkılarak hesaplanan fzel yağı alkol bileşimleri de verilmiştir. Tablo 3-4'den görülebileceği gibi doğrudan enjeksiyon ile fzel yağının sağlıklı bir analizinin yapılması mümkün olmamaktadır.

Ham fzel yağının 134°C'nin üstünde kaynayan ağır bölümlerinin bileşimini belirleyebilmek amacıyla ktle spektrometresi ile birleştirilmiş gaz kromatografisi cihazı (GC/MS) da kullanılmıştır. Bu analizler İngiltere Aston niversitesi'nde yaptırılmış olup analiz hakkında bilgiler aşağıda sunulmuştur.

Tablo 3-2 Eskişehir füzel yağının ayırimsal damıtılması ile elde edilen ayırımların nem oranları ve damıtma verimleri

Ayırım No	Sıcaklık aralığı °C	Ayırım hacmi ml	H ₂ O oranı %	Damıtma verimi %	Damıtma* verimi %
1	75-77	20.0	28.54	1.99	1.42
2	77-80	10.5	27.30	1.05	0.76
3	80	147.8	29.73	14.71	10.34
4	80-84	70.2	40.51	6.99	4.16
5	84-86	23.0	46.63	2.29	1.22
6	84-86	33.2	41.41	3.31	1.94
7	84-96	23.1	44.93	2.30	1.27
8	84-86	13.0	45.56	1.30	0.71
9	86-88	24.8	31.77	2.47	1.68
10	88-90	5.4	24.68	0.54	0.41
11	90-106	10.2	13.21	1.02	0.88
12	106-110	30.3	5.34	3.02	2.86
13	110	34.8	-	3.46	3.46
14	110-115	34.4	-	3.42	3.42
15	115-124	23.7	-	2.36	2.36
16	124-130	382.5	-	38.07	38.07
17	130-134	34.0	-	3.38	3.38
18	134	22.5	-	2.24	2.24
19	134	8.9	-	0.89	0.89
Artık	170	54.0	-	5.38	5.38

*Susuz bazda

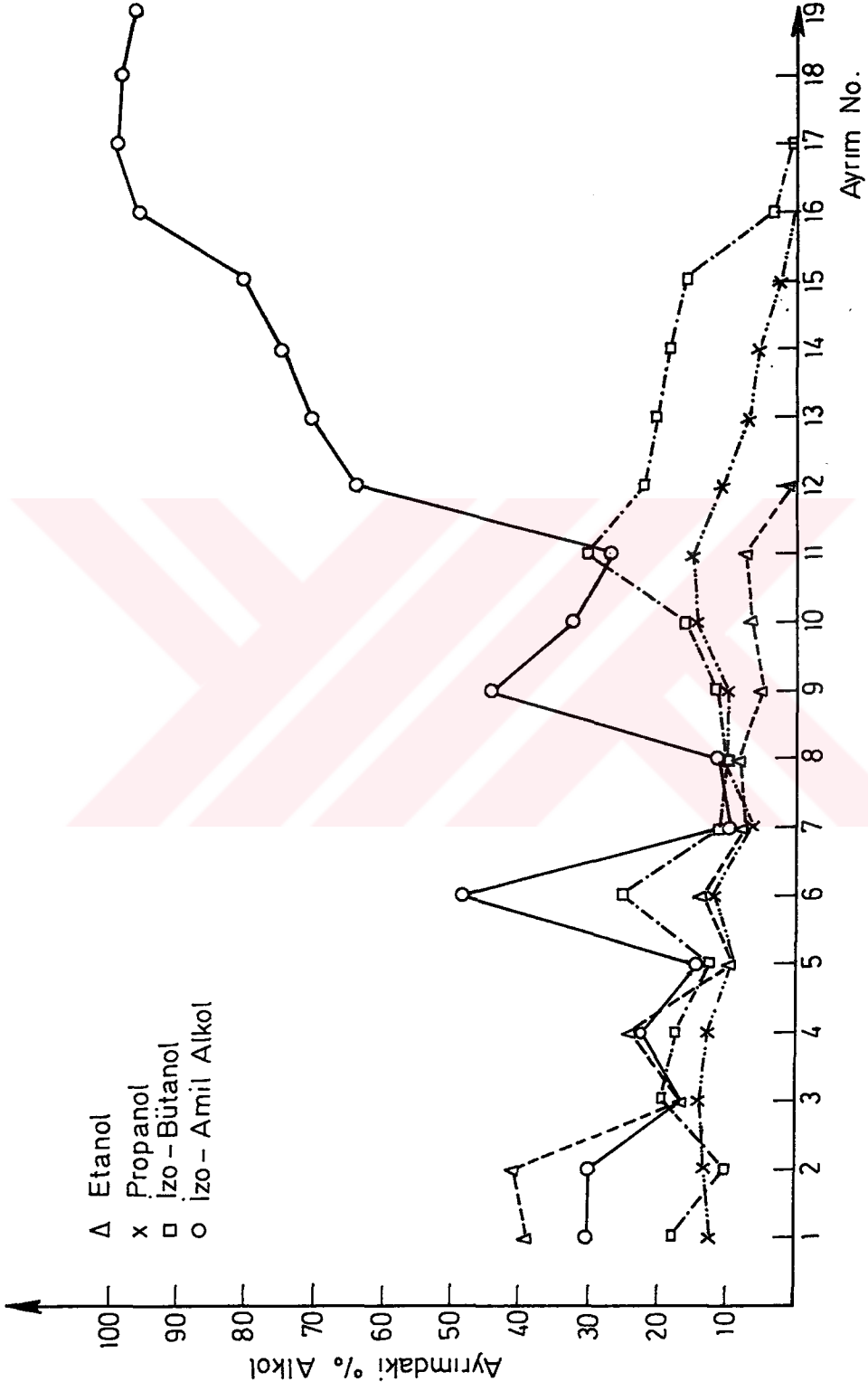
Cihaz : VG Micromass 12/12 kütle spektrometresi
Packard gaz kromatografisi
Kolon : Chromosorb W üzerine kaplı %10'luk SE-30
İyonlaşma voltajı : 70 eV
İyonlaşma odası basıncı : 10^{-6} mm Hg

Şekil 3-8'de füzel yağının ağır bileşenlerinin GC/MS fragmentogramları görülmektedir. Gaz kromatografi kolonu ile ayırmayıp gözlenemeyen, ancak kılcal kolonlu GC/MS sisteminde tanımlanabilen ve alkol olmayan bileşenler Şekil 3-8'de görülen oktanoik asit-etil esteri, metil naftalin, C₁₀-asit esteri, dimetil naftalin ve n-C₁₅H₃₂ ile benzer spektrumlar veren C₁₅-C₁₉ arası normal parafinlerdir. Ancak bu ağır bileşenlerin oranı düşük olup, füzel yağının %10'unu geçmemektedir.

Tablo 3-3 Eskişehir füzel yağının ayırimsal damıtılmasıyla elde edilen ayırımların bileşimleri*

Ayırım No	Sıcaklık Aralığı °C	Etanol %	1-Propanol %	2-Metil 1-Propanol (izobutanol) %	1-Butanol %	4-Metil 2-Pentanol %	1-Pentanol %	2-Pentanol %	İzoamfilal- kol %	1-Hexanol %	1-Heptanol %
1	75-77	39.4	12.3	17.8	-	-	-	-	30.4	-	-
2	77-80	41.0	13.1	15.2	-	-	-	-	30.1	-	-
3	80-84	16.7	14.7	19.5	-	-	14.7	-	17.3	-	-
4	80-84	24.7	13.0	17.3	-	-	-	6.3	23.7	-	-
5	84-86	9.3	9.9	12.9	-	-	37.3	8.1	14.0	-	-
6	84-86	13.7	12.6	25.1	-	-	-	-	48.6	-	-
7	84-86	7.8	7.0	10.2	-	-	-	-	10.7	-	-
8	84-86	8.9	10.2	9.4	-	13.6	35.9	10.9	11.2	-	-
9	86-88	5.5	10.0	11.9	-	13.9	29.6	12.6	44.8	-	-
10	88-90	7.0	14.9	16.1	0.2	-	-	-	32.9	-	-
11	90-106	7.7	15.6	30.5	0.5	-	-	-	27.3	-	-
12	106-110	1.3	11.0	22.7	0.3	-	-	-	64.7	-	-
13	110	0.3	7.6	20.8	0.3	-	-	-	70.9	-	-
14	110-115	0.3	5.6	18.8	0.3	-	-	-	75.0	-	-
15	115-124	-	2.9	16.4	0.4	-	-	-	80.3	-	-
16	124-130	-	0.3	3.5	0.2	-	-	-	96.1	-	-
17	130-134	-	-	0.5	-	-	0.2	-	99.3	-	-
18	134	-	-	-	-	-	0.7	-	98.5	0.3	0.4
19	134	-	-	-	-	-	1.6	-	96.6	0.4	0.5
Artık	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

* Susuz bazda

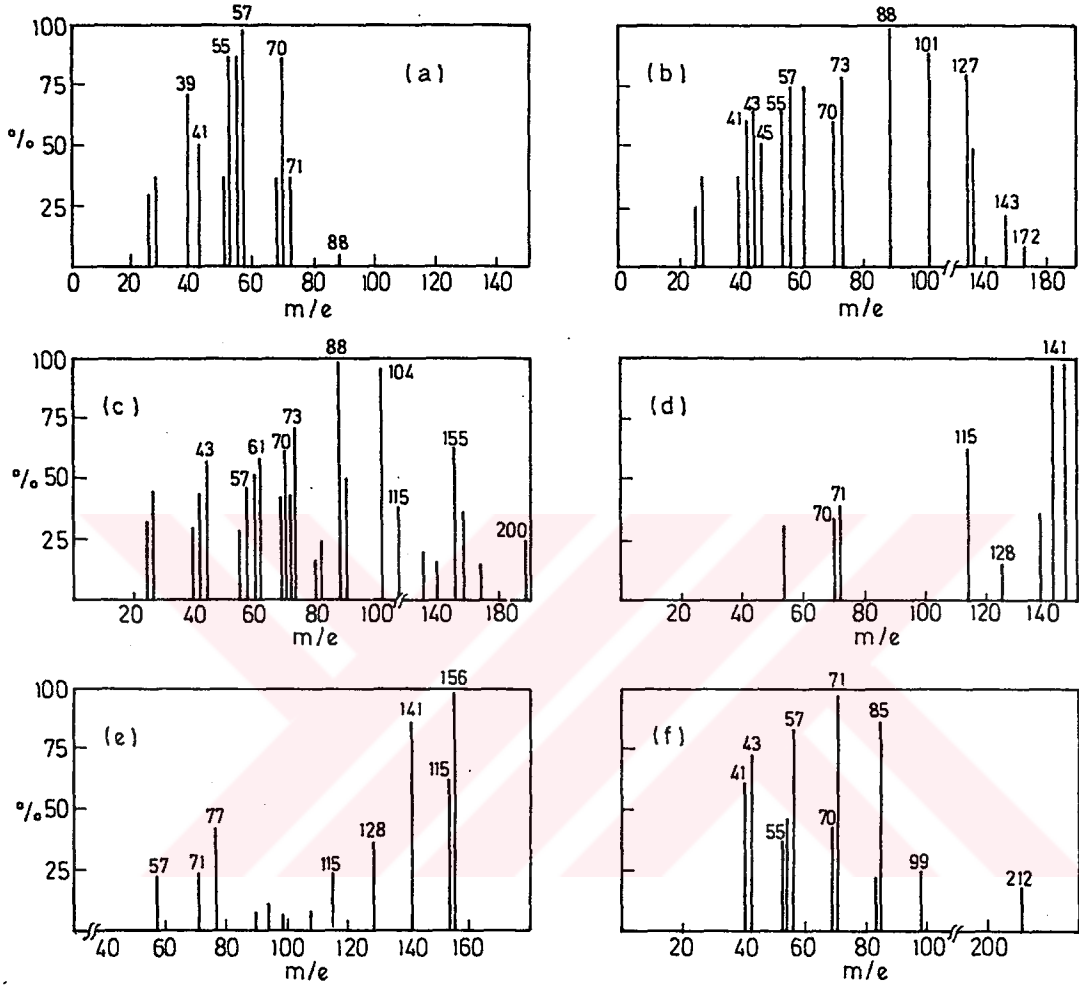


Şekil 3-7 Eskişehir füze yağının ayrışma damıtılmasıyla elde edilen ayrımların alkol yüzdeleri

Tablo 3-4 %10.1 Sulu Eskişehir füzeli yağının doğrudan enjeksiyonla gaz kromatografide saptanan bileşimi ve ayırımsal damıtılmayla elde edilen ayırımlardan hesaplanan bileşiminin karşılaştırılması

	Etanol		1-Propanol		İzo-butanol		1-Butanol		4-Metil 2-pentanol		1-Pentanol		2-Pentanol		İzo-amil alkol		1-Hexanol		1-Heptanol	
	%		%		%		%		%		%		%		%		%		%	
Füzeli yağının doğrudan enjeksiyonla bulunan bileşimi*	6.68		3.89		8.71		-		-		-		-		62.29		0.51		0.08	
Ayırımlara göre hesaplanan bileşimi *	4.41		4.17		8.28		0.12		0.27		2.69		0.59		57.69		0.01		0.01	

* Oranlar sulu füzeli yağ üzerinde bulunmuştur.



Şekil 3-8 Füzel yağının bazı bileşenlerinin GC/MS fragmentogramları
 (a) izoamil alkol, (b) oktanöik asit-etil ester,
 (c) c-10 asit, (d) metil naftalin
 (e) dimetil naftalin (f) n-C₁₅H₃₂

Yapılan bu deneyler sonunda, Eskişehir füzel yağının ana bileşen olarak 5 tip alkol içerdiği anlaşılmıştır. Bunlar etanol, 1-propanol, izo-bütanol, izo-amilalkol ve 1-hexanol'dür. En büyük orana izo-amil alkol, en küçüğüne ise 1-hexanol sahiptir. Alkollerin yanı sıra füzel yağları çok düşük miktarlarda metil ve etilnaftalinler, bazı asit esterleri ve n-parafinler içermektedir. Ayrımsal damıtma işleminde, bütün ayrımlarda izo-amil alkol, izo-bütanol, 1-propanol ve etanol değişen miktarlarda elde edilmekte, bu nedenle de izo-amil alkol dışındaki alkollerin füzel yağından saf olarak üretilmesinin zor olduğu anlaşılmaktadır.

3.2. Kimyasal Ön Temizleme, Çöktürme ve Süzme Deneyleri

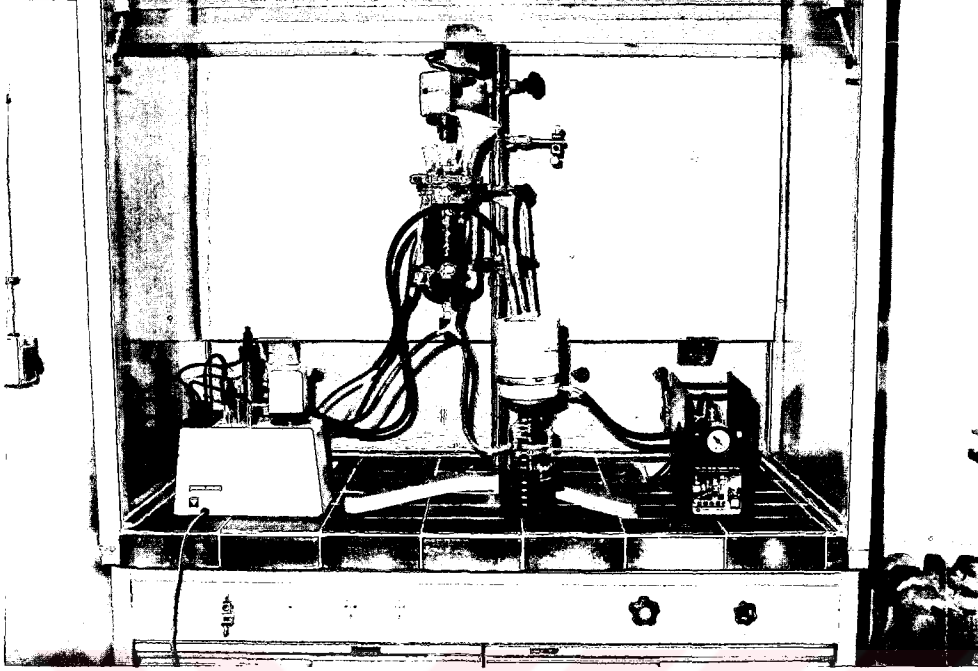
3.2.1. Deneyler

Ön temizlik deneyleri Şekil 3-9 da görülen deney sisteminde yapılmıştır. Reaktör olarak 1 litre hacimli, dıştan ısıtma ceketli ve alttan boşaltmalı, karıştırıcılı cam bir reaktör, oluşan çamuru süzmek için 11 cm çapında, 1 litre hacimli delikli nuçe süzgeci ve vakumu ayarlanabilen vakumlu süzme sistemi, süzme bezi olarak da Keçesan keçe sanayiince dokunan, her bir cm'sinde 22.5 atkı, 26.5 çözgü bulunan ve geçirgenliği 20 mm su sütununda 7600 litre/dm²-saat olan bez kullanılmıştır. Ön temizlemenin etkinliğini saptamak amacıyla toplam 7 deney gerçekleştirilmiştir.

Deney 1: Bu deneyde fosforik asit içindeki florun ön kaplama maddelerindeki silisle tepkimeye girerek giderilmesi amaçlanmıştır.

Deney Koşulları:

Ön kaplama	: 25 g perlit + 25 g kizekgur 3 + 400 ml su
Sıcaklık	: 70°C
Süzme basıncı	: 500 mm Hg
Süzme hızı	: Çok hızlı



Şekil 3-9 Ön temizlik deneylerinde kullanılan düzenek

Sonuç:

Süzüntü asit çok bulanık geçmiş ve asit içindeki fluorun kaplama maddelerindeki silisli tepkimeye girerek azalması gerçekleşmemiştir. Tablo 3-5'de görüldüğü gibi F miktarı %0.44 olurken asit içindeki safsızlıklarda artmıştır.

Deney 2: Bu deneyde fosforik asit içindeki fluorun bentonitle, sülfatın ham BaS (kömür karışımı halinde) ile tepkimeye girerek giderilmesi ve flokulan eklenerek çökme ve süzme hızının artırılması amaçlanmıştır.

Deney Koşulları:

Kullanılan fosforik asit hacmi: 1 lt

Sıcaklık : 70°C

Karışma hızı : 200 d/dak

Kimyasal işlem : 50 g ham BaS (sülfati gidermek için stokiometrik miktardan daha az) 70°C deki aside 1 saatte eklendi.

Katılan silisli madde : 10 g Madak bentonit
 Katılan flokülan : Magnafloc R-155 (5 ppm)
 Ön kaplama : 50 g Madak dialit + 5 g Dalaman 1inters
 selülozu + 400 ml su.
 Süzme basıncı : 500 mm Hg
 Süzme hızı : 17.39 ml/dak

Deney 3: Bu deneyde Deney 2'deki koşullardan yalnızca flokülan eklenmesi kaldırılarak berraklaşan asidin süzme hızı bulunmuştur.

Ön kaplama : 50 g Madak dialit + 10 g öğütülmüş odun selülozu + 400 ml su
 Süzme hızı : 16.7 ml/dak

Sonuç:

Şekil 3-10 da görüldüğü gibi flokülanlı çöktürmenin süzme hızına büyük bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Deney 4: Deney 3'deki ön kaplama maddesi değiştirilerek kizelgur 3'ün süzme hızına ve berraklaşmaya etkisi incelenmiştir.

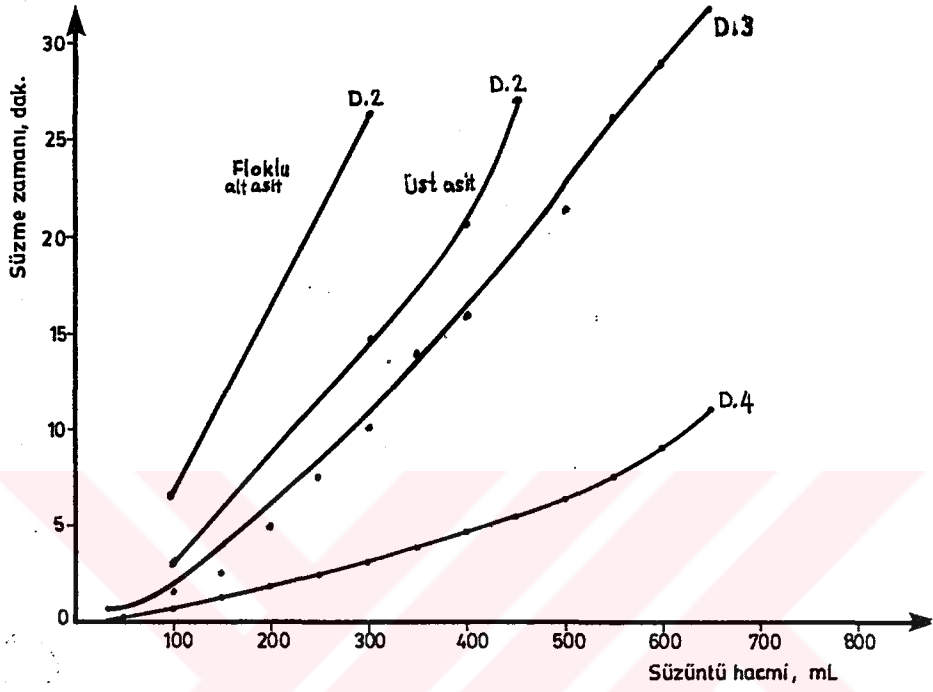
Ön kaplama : 50 g kizelgur 3 + 10 g odun selülozu + 400 ml su

Sonuç:

Süzüntü asit 66.7 ml/dak hızla, çok bulanık geçti (Şekil 3-10).

Tablo 3-5'den görüldüğü gibi, Deney 2, 3 ve 4'de kullanılan ham BaS'ün sülfati gidermeye yetmediği, eklenen silisli maddenin ve kullanılan ön kaplama maddelerinin de fluoru yeterli oranda uzaklaştıramadığı anlaşılmıştır.

Deney 5: Fluoru gidermek amacıyla doğrudan kizelgur 3, sülfati gidermek amacıyla stokiometrik miktarda ham BaS eklenerek katkıların ön temizliğe etkisi incelenmiştir. Ayrıca asitle yıkanmış meşe kömürünün renk gidermeye etkisi de incelenmiştir.



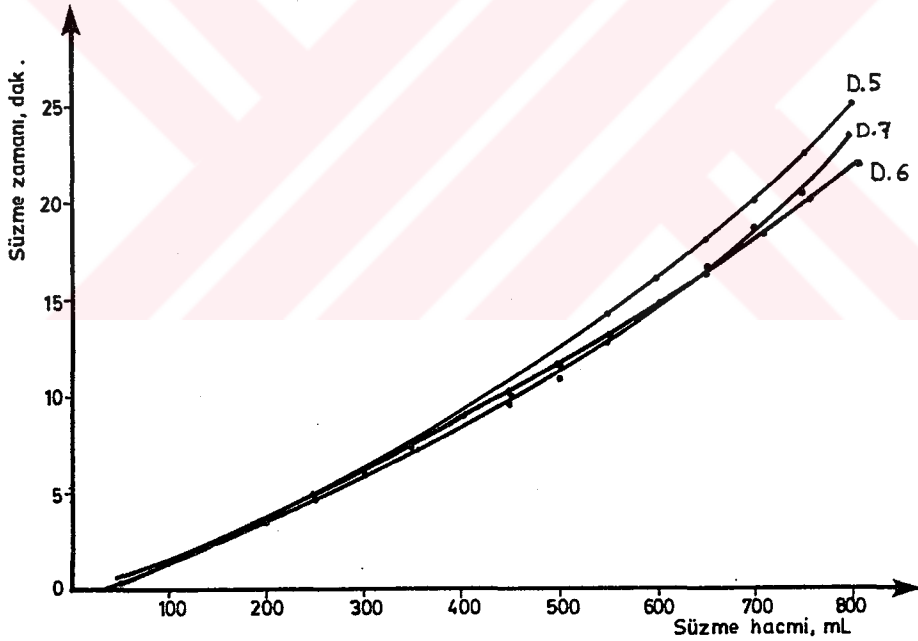
Şekil 3-10 Deney 2, 3 ve 4'deki berraklaşan asidin süzüntü hacminin zamana göre değişimi

Deney Koşulları:

Kullanılan fosforik asit hacmi :	1 lt
Sıcaklık :	70°C
Karışma hızı :	250 d/dak.
Kimyasal madde :	90 g ham BaS ve 10 g kizelgur (aside yarım saatte eklendi)
Renk giderici madde :	HCl ile yıkanmış, 180-250 µm tane büyüklüğünde 5 g meşe kömürü
Ön kaplama maddesi :	30 g Madak diyalit + 10 g odun selülozu + 400 ml su

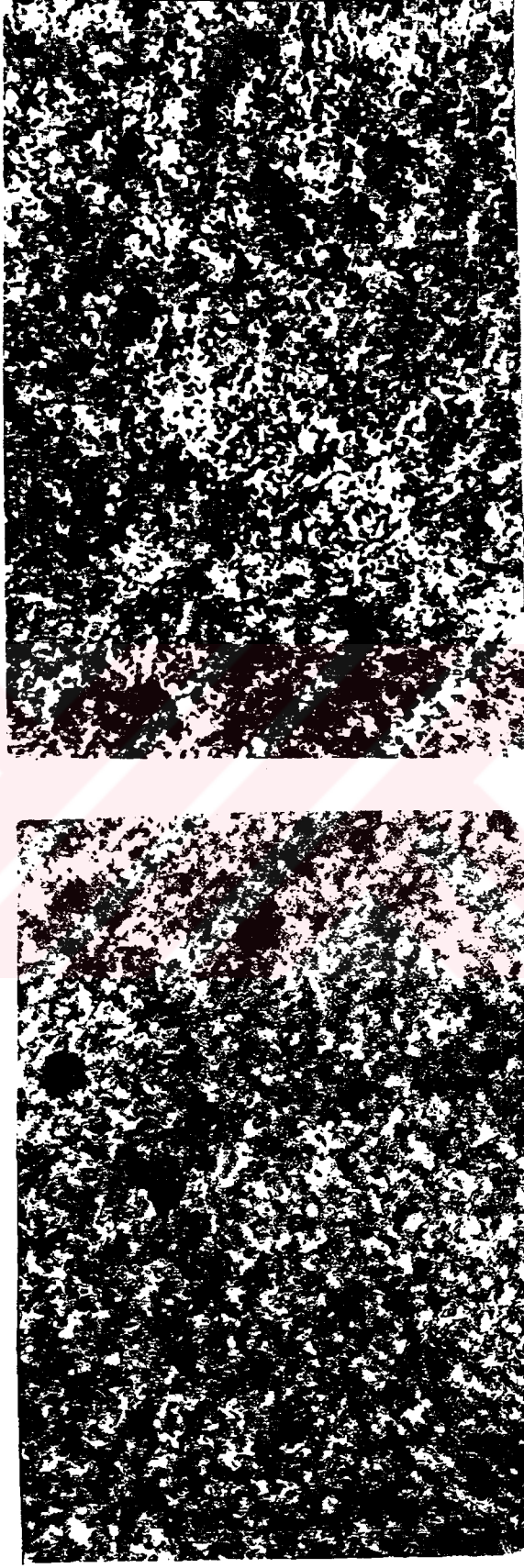
Sonuç:

Süzme hızı önce 40 ml/dak iken, sonraları 22.2 ml/dak'ya düşmüştür. Şekil 3-12'de asidin BaS karışımı beslendikten hemen sonra ve yarım saat karıştıktan sonra mikroskop altındaki görünümü görülmektedir. Tablo 3-4'den görüleceği gibi de ham BaS kullanıldığında asitteki safsızlıklar artmış ve organik karbon miktarında bir azalma olmamıştır.



Şekil 3-11 Deney 5, 6 ve 7'deki süzüntü asit hacminin zamana göre değişimi.

Deney 6: Aside safsızlık girmesini önlemek amacıyla ham BaS yerine teknik BaCO_3 kullanılmış ve 5. deneydeki koşullar sağlanarak deney tekrarlanmıştır.

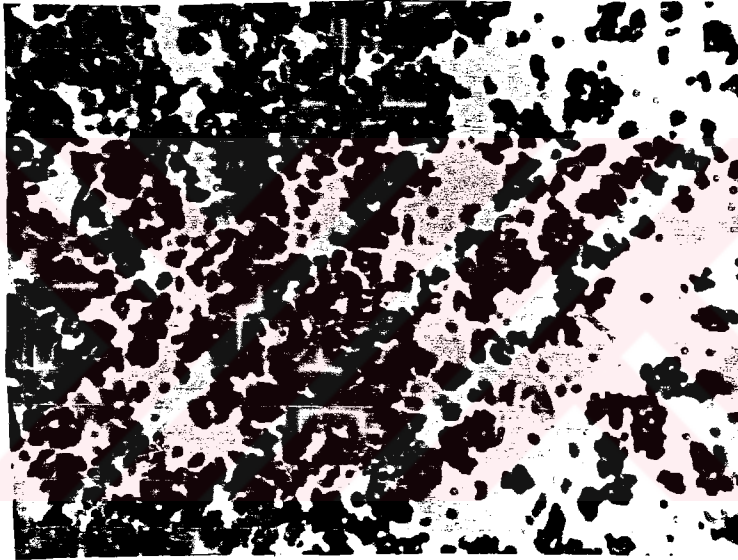


Şekil 3-12 Deney 5'deki asitin (a) ham BaS hemen beslendikten sonra (b) yarım saat karıştıktan sonraki görünümü (3 cm=100 μ m)

Kimyasal madde : 75 g BaCO_3

Ön kaplama maddesi: 30 g Madak diaalit + 10 g Dalaman linters selülozu + 400 ml su

Karışımın süzülmeden önceki mikroskop altındaki görünümü ise Şekil 3-13'de görülmektedir. Deney 5 ve 6'daki karışımların mikroskop altındaki görünimleri karşılaştırıldığında deney 6'daki süzme hızının biraz daha fazla olacağı görülmektedir ve deneyler de bunu doğrulamaktadır. Deney 5'de süzme hızı 22.2 ml/dak iken deney 6'da 36.4 ml'ye çıkmıştır (Şekil 3-11).



Şekil 3-13 Deney 6'daki karışımın süzülmeden önceki görünümü
(3 cm=100 μm)

Deney 7: Bu deneyde ise fluor ve sülfatın yanısıra asitteki arseniğin de uzaklaştırılması amaçlanmış ve aside önce 5 g Na_2S eklenip yarım saat karıştırıldıktan sonra deney 6 tekrarlanmıştır. İyi bir flokülasyon sağlamak için 5 ppm olacak şekilde Magnafloc R-140'da eklenmiştir.

Sonuç:

Şekil 3-11'den görüldüğü gibi süzüntü asit 40 ml/dak süzme hızı ile süzülmüş ve Tablo 3-5'den görüldüğü gibi de arsenik miktarı 1.6 ppm'e düşürülmüştür.

Tablo 3-5 Fluor, sülfat ve arseniği uzaklaştırma deney sonuçları

Deney No	P ₂ O ₅ %	SO ₄ %	F %	As ppm	Ba %	Ca %	Mg %	Fe %	Al %	Si %	Org.karbon %
Ham asit	30.00	2.007	0.520	4.85	-	0.0052	0.0184	0.0064	0.0054	0.0149	0.0670
1	30.00		0.440		-	0.0012	0.0241	0.0963		0.0795	0.0612
2-3	30.00		0.510		-	0.0030	0.0305	0.1426			0.0489
4	30.00	0.574	0.630		-	0.0017	0.0336	0.0905		0.0243	0.0660
5	30.00	Yok	0.020		0.6112	0.0044	0.0169	0.1189	0.0820	0.0046	0.0600
6	30.00	Yok	0.020		0.0345	0.0055	0.0238	0.0885	0.0213		0.0566
7	30.00	Yok	0.016	1.6	0.0600	0.0043	0.0144	0.0942	0.0217	0.0247	0.0554

3.2.2. Ön Temizleme Deneylerinin Sonuçları

Bu deneylerin sonuçlarına göre ham BaS'ün içerdği kömürün süzme yardımcısı ve renk giderici olarak bir etkisi yoktur. Ham BaS eklenmesi sülfatları büyük ölçüde gidermekle beraber çözeltiyi kendi safsızlıkları ile yüklemektedir. Buna karşılık çözeltinin saf BaCO_3 ile işlenmesi sülfatları giderirken, fluorürlerin giderilmesi için kizelgur eklenmesi gerekmektedir. Arseniğin ise saf Na_2S ile giderilmesi daha doğru olacaktır. Süzmenin kolay yürütülebilmesi için filtrenin kizelgur ve Dalaman linters selülozundan oluşan bir karışımla kaplanması ve süspansiyonun floküle edilmesi (magnafloc R-140) doğru olacaktır.

3.3. Solvent Ekstraksiyonu ile Saflaştırma Deneyleri

Bu deneylerde, bileşimi Tablo 3-6'da verilen kimyasal ön temizlikten geçmiş fosforik asit, önce kesikli solvent ekstraksiyonu yöntemi ile ham füzel yağı ve değişik zamanlarda alınan füzel yağlarından damıtılan, bileşimleri Tablo 3-7'de verilen rafine füzel yağları ile ekstrakte edilmiş ve en yüksek P_2O_5 ekstraksiyon verimini sağlayan koşullar (karıştırma hızı, karışma süresi, sıcaklık, asitin P_2O_5 konsantrasyonu, füzel yağı bileşimi, fosforik asitteki safsızlıklar) belirlemiştir. Yine kesikli ekstraksiyon yöntemi ile P_2O_5 yüklü füzel yağı içindeki fosfatın su ile geri ekstraksiyon deneyleri yapılmış ve en yüksek P_2O_5 ekstraksiyon verimini sağlayan su miktarı bulunmuştur. Bulunan bu optimum koşullar sürekli ekstraksiyon deneylerinde kullanılmıştır.

Sürekli ekstraksiyon deneyleri Fischer karıştırıcı-çöktürücülü (mixer-settler) çok kademe li ekstraktörde ters yönlü olarak yürütülmüştür. Kademe sayısı artırılarak safsızlıkların giderilme oranı ve fosfat tuzlarının üretiminde kullanılabilecek, saflaştırılmış fosforik asit üretimi için yeterli kademe sayısı saptanmıştır.

Tablo 3-6 Ön temizlikten geçmiş fosforik asit bileşimi

	ppm
Yoğunluk	1.2340 g/cm ³
P ₂ O ₅	30.00 % (by weight)
Ca	994
Mg	314
Fe	1812
Al	317
Pb	12
Si	195
Ba	970
Cr	118
Mn	20
Cu	6

Tablo 3-7 Rafine füzel yağlarının yoğunluk, su miktarı ve alkol bileşimleri*

	Yoğunluk g/cm ³	H ₂ O %	Etil alkol %	n-pro- panol %	izo-büta- nol %	izo amil alkol %
Füzel I	0.830	11.099	8.099	5.524	9.840	76.233
Füzel II	0.822	8.432	4.596	4.090	8.358	82.770
Füzel III	0.822	8.346	6.212	2.850	7.074	83.747
Füzel IV	0.830	11.490	6.522	4.327	8.653	79.649

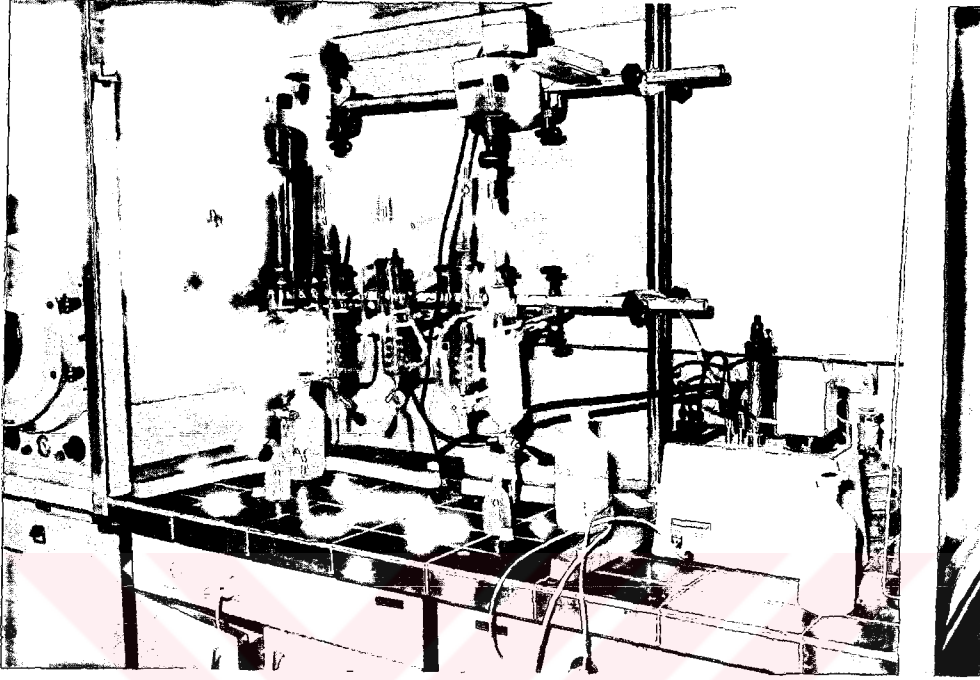
*Alkol bileşimleri susuz baz üzerinden verilmiştir ve bütün yüzdeler hacim üzerindendir.

3.3.1. Kesikli Solvent Ekstraksiyonu Deneyleri ve Yıkama Suyu Miktarının Belirlenmesi

3.3.1.1. Deney Cihazı ve Deneylerin Yürütülüşü

Kesikli ekstraksiyon deneylerinde Şekil 3-14 de görülen düzenek kullanılmıştır. Alttan musluklu ve ceketli olan cam reaktörün hacmi 200 ml olup, istenilen oranda füzel yağı ve fosforik asit eklendikten sonra, ısı ayarlı su banyosundan devrettirilen su ile istenilen sabit sıcaklıkta tutulmakta ve hızı ayarlanabilen camdan yapılmış helezon bir karıştırıcı ile karıştırılmaktadır. Karıştırıcı istenilen

sürede durdurulduktan sonra karışım belirli bir süre dinlenmeye bırakılmakta ve ayrılan fazlar alttaki ince boruğu musluk yardımıyla hassas biçimde ayrılmaktadır.



Şekil 3-14 Kesikli ekstraksiyon deney düzeneği

Alt fazı oluşturan kirli asidin içindeki P_2O_5 miktarı quinoline-molibdat yöntemi ile gravimetrik olarak, üst fazdaki alkollerin içindeki P_2O_5 miktarı otomatik bir titratörde sodyum hidroksit titrasyon yöntemi ile tayin edilmiştir. Füzel yağı ve asitteki su miktarları "Karl-Fischer" nem tayin yöntemi ile, alkol bileşimleri $80^\circ C$, izotermal, Carbowax kolonda gaz kromatografi yöntemi ile, safsızlıklar ise atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Yoğunluklar piknometre ile ölçülmüştür.

3.3.1.2. Ham Füzel Yağı ile Kesikli Ön Ekstraksiyon Deneyleri

Bu deneylerde kimyasal ön temizlikten geçmiş fosforik asitin ham füzel yağı ile ekstraksiyonu denenmiştir. Füzel yağı fosforik asit ile hacimce 2/1, 3/1, 4/1 oranında, $25^\circ C$ ve $50^\circ C$ de karıştırılmış ancak hepsinde de kırılmayan emülsiyonlar oluşmuştur. Bundan

sonraki deneylere 134°C ye kadar damıtılmış rafine füzeli yağ ile devam edilmiştir.

3.3.1.3. Rafine Füzeli Yağı ile Kesikli Ekstraksiyon Deneyleri

Bu deneylerde kimyasal ön temizlikten geçmiş fosforik asit Merck fosforik asit, 134°C 'ye kadar damıtılmış rafine füzeli yağları ve saf izo amil alkol kullanılmıştır.

3.3.1.3.1. Fosforik Asitin Füzeli Yağına Oranının P_2O_5 Ekstraksiyon Verimine Etkisi

Kullanılan fosforik asit: Ön temizlikten geçmiş asit (Tablo 3-6)
 Kullanılan füzeli yağ : Füzeli II (Tablo 3-7)
 Sıcaklık : 25°C
 Karışma süresi : 10 dak.
 Karıştırma hızı : 400 devir/dak.
 Dinlenme süresi : 2 dak.

Bu deneylerde sıcaklık, karışma süresi ve karıştırma hızı sabit tutulup fosforik asitin füzeli yağına oranı (hacimsel) 1/1, 1/2, 1/3, 1/4, 1/5 değerlerinde değiştirilerek P_2O_5 ekstraksiyon verimleri saptanmıştır. Sonuçlar Tablo 3-8'de görülmektedir.

3.3.1.3.2. Sıcaklığın P_2O_5 Ekstraksiyon Verimine Etkisi

Kullanılan fosforik asit: Ön temizlikten geçmiş fosforik asit (Tablo 3-6)
 Kullanılan füzeli yağ : Füzeli yağ II (Tablo 3-7)
 Fosforik asit/füzeli yağ (hacimsel): 1/4 (15 ml/60 ml)
 Karışma süresi : 10 dak
 Karıştırma hızı : 400 devir/dak

Dinlenme süresi: 2 dak.

Bu deneylerde fosforik asitin füzel yağına oranı, karıştırma süresi, karışma hızı sabit tutulup, sıcaklık değiştirilerek P_2O_5 ekstraksiyon verimi hesaplanmıştır.

3.3.1.3.3. Karıştırma Hızının P_2O_5 Ekstraksiyon Verimine Etkisi

Kullanılan fosforik asit : Ön temizlikten geçmiş fosforik asit (Tablo 3-6)

Kullanılan füzel yağı : Füzel II (Tablo 3-7)

Fosforik asit/füzel yağı (hacimsel): 1/4 (15 ml/60 ml)

Karışma süresi : 10 dak.

Sıcaklık : 25°C

Dinlenme süresi : 2 dak.

Bu deneylerde fosforik asitin füzel yağına oranı, karışma süresi, sıcaklık sabit tutulup karıştırma hızı değiştirilerek P_2O_5 ekstraksiyon verimleri hesaplanmıştır.

3.3.1.3.4. Karıştırma Süresinin P_2O_5 Ekstraksiyon Verimine Etkisi

Kullanılan fosforik asit: Ön temizlikten geçmiş fosforik asit (Tablo 3-6)

Kullanılan füzel yağı : Füzel II (Tablo 3-7)

Fosforik asit/füzel yağı (hacimsel): 1/4 (15 ml/60 ml)

Sıcaklık : 25°C

Karıştırma hızı : 400 d/dak.

Dinlenme süresi : 2 dak.

Bu deneylerde fosforik asitin füzel yağına oranı, karıştırma hızı ve sıcaklık sabit tutulup, karışma süresinin P_2O_5 ekstraksiyonuna etkisi araştırılmıştır.

Tablo 3-8 Fosforik asit/füzel yağı oranının P_2O_5 ekstraksiyon verimine etkisi

Fosforik asit Füzel yağı (hacimsel)	Asit Fazı			Alkol Fazı			Ekstraksiyon verimi %
	Yoğunluk g/cm ³	Hacim ml	% P_2O_5 (ağırlıkça)	Yoğunluk g/cm ³	Hacim ml	% P_2O_5 (ağırlıkça)	
1/1(25 ml/25 ml)	1.23	25.0	26.89	0.86	24.2	6.54	14.12
1/2(20 ml/40 ml)	1.22	19.0	25.01	0.86	39.0	5.73	24.95
1/3(15 ml/45 ml)	1.20	14.0	23.46	0.85	45.0	4.84	32.00
1/4(15 ml/60 ml)	1.20	13.0	22.89	0.85	62.0	4.41	38.14
1/5(15 ml/75 ml)	1.20	13.5	22.33	0.85	76.5	4.14	37.72

Tablo 3-9 Sıcaklığın P_2O_5 ekstraksiyon verimine etkisi

Sıcaklık °C	Asit Fazı			Alkol Fazı			Ekstraksiyon verimi %
	Yoğunluk g/cm ³	Hacim ml	% P_2O_5 (ağırlıkça)	Yoğunluk g/cm ³	Hacim ml	% P_2O_5 (ağırlıkça)	
20	1.20	13.5	22.33	0.85	61.0	4.62	37.64
25	1.20	13.0	22.89	0.85	62.0	4.41	38.14
50	1.20	13.0	23.28	0.85	62.0	4.50	37.31

Tablo 3-10 Karıştırma hızının P_2O_5 ekstraksiyon verimine etkisi

Karıştırma hızı devir/dak	Asit Fazı			Alkol Fazı			Ekstraksiyon verimi %
	Yoğunluk g/cm ³	Hacim ml	% P_2O_5 (ağırlıkça)	Yoğunluk g/cm ³	Hacim ml	% P_2O_5 (ağırlıkça)	
200	1.20	14.0	22.78	0.85	61	3.76	33.74
400	1.20	13.0	22.89	0.85	62	4.40	38.14
600	1.20	14.0	23.13	0.85	61	3.58	32.09
800	1.20	14.0	22.70	0.85	61	3.66	34.23

Tablo 3-11 Karışma süresinin P_2O_5 ekstraksiyon verimine etkisi

Karışma süresi dak	Asit Fazı			Alkol Fazı			Ekstraksiyon verimi %
	Yoğunluk g/cm ³	Hacim ml	% P_2O_5 (ağırlıkça)	Yoğunluk g/cm ³	Hacim ml	% P_2O_5 (ağırlıkça)	
2.5	1.20	14.0	22.56	0.85	61.0	3.84	34.43
6.0	1.20	13.8	23.03	0.85	61.2	3.81	34.25
8.0	1.20	13.6	22.61	0.85	61.4	3.981	36.16
10.0	1.20	13.0	22.89	0.85	62.0	3.58	38.14

3.3.1.3.5. Fosforik Asitteki Safsızlıkların P_2O_5 Ekstraksiyon Verimine Etkisi

Kullanılan fosforik asitler: Ön temizlikten geçmiş fosforik asit (Tablo 3-6) ve %30 P_2O_5 içerikli analiz kalitesinde fosforik asit

Kullanılan füzel yağı : Füzel yağı II (Tablo 3-7).

Fosforik asit/füzel yağı oranı (hacimsel): 1/4 (15 ml/60 ml)

Karışma süresi : 10 dak

Karıştırma hızı : 400 d/dak

Sıcaklık : 25°C

Bu deneylerde fosforik asit/füzel yağı oranı, sıcaklık, karıştırma hızı ve süresi sabit tutulup, fosforik asitin niteliği değiştirilmiş ve safsızlıkların P_2O_5 ekstraksiyon verimine etkisi incelenmiştir.

3.3.1.3.6. Füzel Yağındaki izo-Amil Alkol Miktarının P_2O_5 Ekstraksiyon Verimine Etkisi

Kullanılan fosforik asit: Ön temizlikten geçmiş fosforik asit (Tablo 3-6)

Kullanılan füzel yağları: Füzel yağı I, II, III, IV (Tablo 3-7)

Kullanılan izo-amil alkol: Analiz kalitesinde saf izo-amil alkol.

Fosforik asit/füzel yağı I, II, III (hacimce): 1/4 (15 ml/60 ml)

Fosforik asit/füzel yağı IV (hacimce) : 1/4 (25 ml/100 ml)

Fosforik asit/izo-amil alkol (hacimce) : 1/4 (15 ml/60 ml)

Sıcaklık : 25°C

Karıştırma hızı : 400 d/dak

Karışma süresi : 10 dak

Dinlenme süresi : 2 dak

Bu deneylerde fosforik asit/füzel yağı, fosforik asit/izo amil alkol oranı, sıcaklık, karıştırma hızı, karıştırma süresi sabit tutulmuş,

kullanılan füzeli yağ değiştirilmiş ve füzeli yağ bileşiminin ve saf izo-amil alkolün P_2O_5 ekstraksiyonuna etkisi incelenmiştir.

3.3.1.3.7. P_2O_5 Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Verimine Etkisi

Kullanılan fosforik asitler:

Fosforik asit I : Ön temizlikten geçmiş fosforik asit (Tablo 3-6)

Fosforik asit II: Fosforik asit I'in 1/4 oranında füzeli yağ ile ekstraksiyonu sonunda oluşan asit fazı (%21.3 P_2O_5)

Fosforik asit III: Fosforik asit II'nin 1/4.25 oranında füzeli yağ ile ekstraksiyonu sonucunda oluşan asit fazı (%16.17 P_2O_5)

Kullanılan füzeli yağ : Füzeli IV

Fosforik asit I, II/füzeli yağ (hacimce): 1/4 (25 ml/100 ml)

Fosforik asit III/füzeli yağ (hacimce): 1/4.25 (23.6 ml/100 ml)

Sıcaklık : 25°C

Karıştırma hızı: 400 d/dak

Karışma süresi : 10 dak

Dinlenme süresi: 2 dak

Bu deneylerde fosforik asit/füzeli yağ oranı, sıcaklık, karıştırma hızı ve karışma süresi sabit tutulup, kullanılan asidin P_2O_5 konsantrasyonu değiştirilerek P_2O_5 ekstraksiyon verimine etkisi incelenmiştir.

3.3.1.3.8. Kesikli Solvent Ekstraksiyonu Deney Sonuçları

Kimyasal ön temizlikten geçmiş fosforik asidin rafine füzeli yağ ile ekstraksiyon deneyleri sonucunda optimum ekstraksiyon verimini sağlayan koşullar bulunmuştur.

Tablo 3-14 Fosforik asitteki P_2O_5 konsantrasyonunun P_2O_5 ekstraksiyon verimine etkisi

Fosforik asit	%P ₂ O ₅ (Ağırlıkça)	Asit Fazı			Alkol Fazı			Ekstraksiyon verimi %
		Yoğunluk g/cm ³	Hacim ml	%P ₂ O ₅ (ağırlıkça)	Yoğunluk g/cm ³	Hacim ml	%P ₂ O ₅ (ağırlıkça)	
Fosforik asit I	30.00	1.17	25.0	21.3	0.86	100.0	3.22	30.77
Fosforik asit II	21.30	1.13	23.6	16.7	0.85	101.4	2.08	28.80
Fosforik asit III	16.70	1.10	22.5	13.1	0.84	101.1	1.44	27.47

Optimum ekstraksiyon koşulları:

Fosforik asit/füzel yağı (hacimce) :	1/4
Sıcaklık :	25°C
Karıştırma hızı :	400 d/dak
Karışma süresi :	10 dak

Tablo 3-12'den görüldüğü gibi fosforik asitteki safsızlıklar P_2O_5 ekstraksiyon verimini etkilememektedir. Füzel yağı içindeki izo-amil alkol ve izo-bütanol oranı arttıkça, P_2O_5 ekstraksiyon verimi artmaktadır (Tablo 3-13). Benzer şekilde fosforik asitteki P_2O_5 miktarı azaldıkça ekstraksiyon verimi de düşmektedir (Tablo 3-14).

3.3.1.4. Ekstrakte Edilen P_2O_5 'in Su ile Geri Kazanımı

Bu deneylerde kimyasal ön temizlikten geçmiş fosforik asidin füzel IV ile 1/4 oranında ekstrakte edilmesi sonucunda oluşan P_2O_5 yüklü füzel yağının, deiyonize su ile geri kazanımı incelenmiştir. Deneyler kesikli çalışan reaktörde yürütülmüş ve kesikli solvent ekstraksiyonu deneylerinde bulunan optimum karıştırma hızı (400 d/dak), karışma süresi (10 dakika) ve dinlenme süresi (2 dak) uygulanmıştır. Suyun alkol fazına oranının ve sıcaklığın P_2O_5 geri ekstraksiyon verimine etkisi araştırılmıştır.

3.3.1.4.1. Su/Alkol Fazı Oranının ve Sıcaklığın P_2O_5 Geri Ekstraksiyon Verimine Etkisi

Bu deneylerde karıştırma hızı, karışma süresi ve sıcaklık sabit tutulup, su/alkol fazı oranı değiştirilmiş ve P_2O_5 ekstraksiyon verimine etkisi incelenmiştir. Sıcaklık önce 25°C'de, daha sonra 75°C'de sabit tutulmuştur.

Kullanılan alkol fazının özellikleri:

Yoğunluk	: 0.86 g/cm ³
P ₂ O ₅	: %3.22
H ₂ O	: %12.01
Alkoller	: %83.55
Sıcaklık	: 25°C, 75°C
Dinlenme süresi	: 2 dak
Karıştırma hızı	: 400 d/dak
Karışma süresi	: 10 dak

3.3.1.4.2. Su ile Geri Kazanım Deney Sonuçları

Tablo 3-15'den görüldüğü gibi sıcaklık artışının P₂O₅ ekstraksiyon verimine olumlu bir etkisi olmamaktadır. Su/alkol fazı oranı azaldıkça ekstraksiyon verimi de azalmakta ancak elde edilen asitteki P₂O₅ konsantrasyonu artmaktadır. Üretilecek asitin P₂O₅ konsantrasyonunun mümkün olduğunca yüksek olması istendiğinden su ile geri kazanımda su/alkol fazı oranı 1/5 ve sıcaklık 25°C olarak belirlenmiştir.

Ön temizlikten geçmiş asit 1/4 oranında füzeli IV ile ekstrakte edilmiş, ayrılan alkol fazı 1/5 oranında su ile geri ekstrakte edilerek %11.01 oranında P₂O₅ içeren temiz bir fosforik asit elde edilmiştir. Bu asidin, füzeli yağı ile ekstrakte edildikten sonra kalan artık asidin ve ön temizlikten geçmiş asidin içerdiği safsızlıklar Tablo 3-16'da görülmektedir.

Tablo 3-15 Su/Alkol fazı oranının ve sıcaklığın P_2O_5 ekstraksiyon verimine etkisi

Su/alkol fazı (Hacimse1)	Sıcaklık °C	Asit Fazı			Alkol Fazı			Ekstraksiyon verimi %
		Yoğunluk g/cm ³	Hacim ml	% P_2O_5 (ağırlıkça)	Yoğunluk g/cm ³	Hacim ml	% P_2O_5 (ağırlıkça)	
1/3(10 ml/30 ml)	25	1.05	11.7	6.80	0.83	28.0	-	100.00
1/4(10 ml/40 ml)	25	1.05	11.7	8.45	0.83	38.0	0.22	93.68
1/5(10 ml/50 ml)	25	1.07	11.7	11.01	0.84	48.0	0.08	97.69
1/6(10 ml/60 ml)	25	1.08	11.8	11.31	0.84	58.0	0.45	86.75
1/3(10 ml/30 ml)	75	1.05	9.8	8.00	0.83	29.5	0.03	99.09
1/4(10 ml/40 ml)	75	1.05	10.0	9.32	0.83	40.0	0.39	88.35
1/5(10 ml/50 ml)	75	1.07	9.6	10.60	0.83	51.5	0.69	78.64
1/6(10 ml/60 ml)	75	1.08	9.0	12.17	0.83	62.5	0.92	71.20

Tablo 3-16 Ön temizlikten geçmiş asit, artık asit ve temiz asidin içerdiği P_2O_5 oranı ve safsızlıklar

	Ca ppm	Mg ppm	Fe ppm	Si ppm	Al ppm	Ba ppm
Ön temizlikten geçmiş asit	994	314	1812	195	317	970
Artık asit	1423	341.7	1591	317	228	777
Temiz asit	8.70	19.72	31.3	58	40.6	46.4

3.3.2. Sürekli Solvent Ekstraksiyonu ve Suyu Geri Kazanım Deneyleri

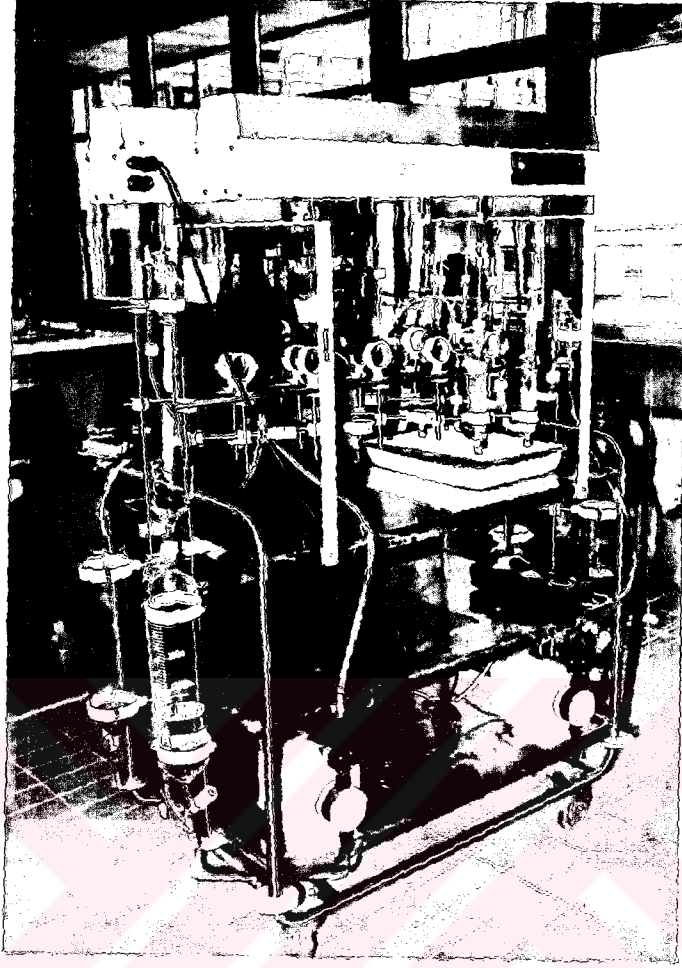
3.3.2.1. Deney Cihazı ve Deneylerin Yürütülüşü

Sürekli ekstraksiyon deneylerinde Şekil 3-15, Şekil 3-16 ve Şekil 3-17 de görülen ters yönlü, karıştırma çöktürme ilkesine göre sürekli olarak çalışan çok kademeli ekstraktör kullanılmıştır.

Bu deneylerde ön temizlikten geçmiş fosforik asit (Tablo 3-6) ve rafine füzel yağı IV (Tablo 3-7) kullanılmış ve kesikli ekstraksiyon deneyleri sonucunda belirlenen optimum deney koşulları uygulanmıştır. Asit/füzel yağı oranı 1/4, sıcaklık $25^{\circ}C$ 'dir. Asit I. kademeye, füzel yağı ters yönden son kademeye pompalanmış, her deneyde bir kademe sayısı artırılmıştır. Sistemin dengeye gelmesi için beklenmiş, alkol fazı bir yandan asit fazı karşı yandan toplanmıştır.

Akış debileri düşük olduğundan, pompanın gücü alkol asit karışımını dinlendiriciye itmeye yetmemiş ve karıştırma hızı bir kademeli ekstraksiyonda 600 d/dak iki kademeli ekstraksiyonda 800 d/dak, üç kademeli ekstraksiyonda 1000 d/dak'ya çıkarılmıştır.

Yine aynı cihazda üç kademeli ekstraksiyon sonunda elde edilen P_2O_5 yüklü alkol fazı ters yönde 5/1 oranında su ile geri ekstrakte



Şekil 3-15 Sürekli ekstraksiyon deney düzeneği

edilerek temiz asit toplanmıştır.

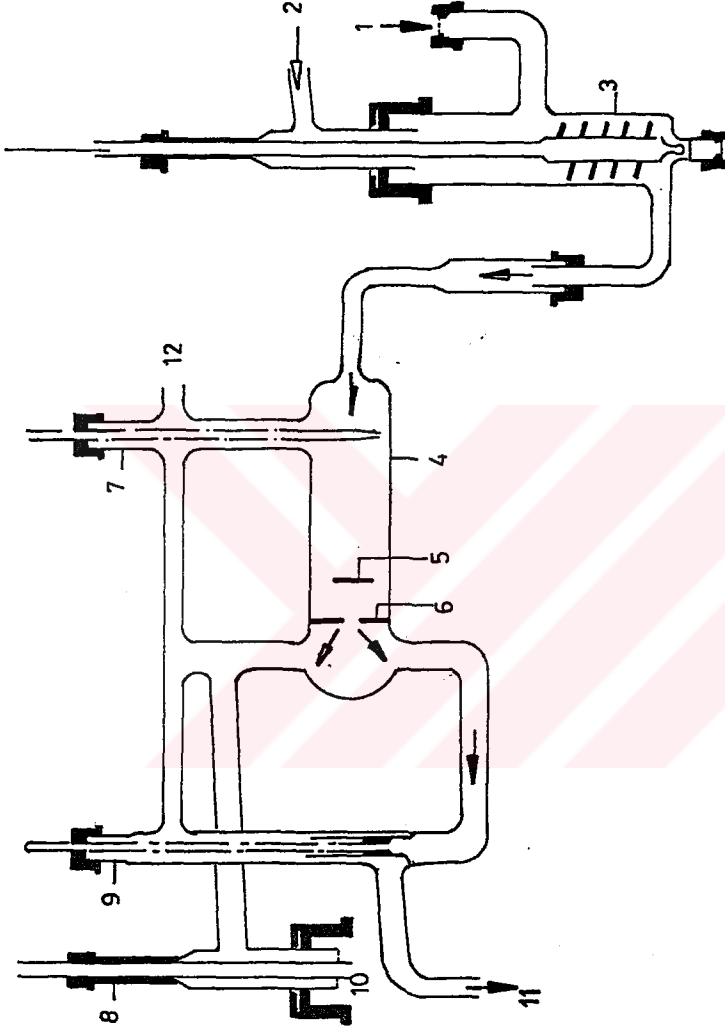
Deneyler sırasında her kademenin giriş ve çıkışından alkol ve asit numuneleri alınarak yoğunluk, P_2O_5 , su ve alkol yüzdeleri ile alkol bileşenleri analizi yapılmıştır.

3.3.2.2. Fosforik Asidin Rafine Füzel Yağı ile Tek Kademeli Ekstraksiyonu

Fosforik asit : Ön temizlikten geçmiş asit (Tablo 3-16)

Füzel yağı : Füzel yağı IV (Tablo 3-7)

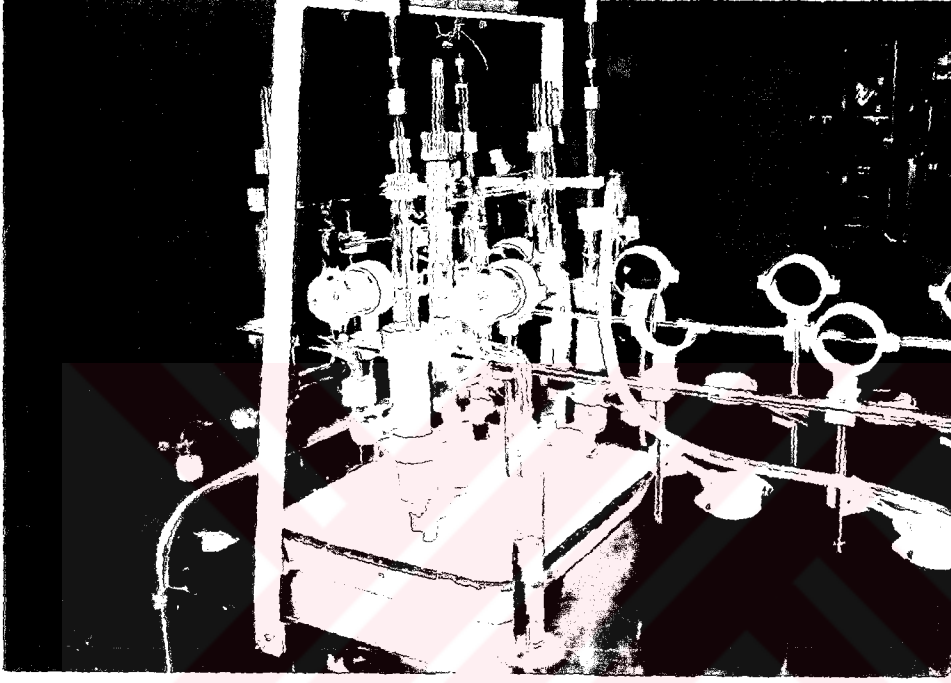
Fosforik asit besleme hızı: 5 ml/dak



Şekil 3-16

Sürekli çalışan karıştırıcı-çöktürücü ekstraksiyon cihazındaki bir kademenin görünümü

- (1) Ağır faz beslemesi, (2) Bir sonraki kademeden gelen hafif faz beslemesi, (3) Vidalı karıştırıcı karışma bölümü, (4) Ayırma bölümü, (5) Ayırma plakası, (6) Ayırma seviyesi plakası, (7) Örnek alma yeri, (8) Bir sonraki kademenin vidalı karıştırıcı bağlantısı, (9) Ağır fazın taşkan seviyesini ayarlama bölümü, (10) Hafif fazın bir sonraki kademeye geçiş yeri, (11) Ağır fazın bir sonraki kademeye geçiş yeri, (12) Havalama yoluyla basınç ayarlama bölümü.



Şekil 3-17 Sürekli çalışan karıştırıcı-çöktürücülü ekstraksiyon cihazında üç kademeli fosforik asit-füzel yağı ekstraksiyonunun görünümü.

Fosforik asit/füzel yağı (hacimsel): 1/4

Karıştırma hızı : 600 d/dak

Sıcaklık : 25°C

Bu deneyde kesiksiz çalışan ekstraktörün tek kademesi kullanılmış ve fosforik asit ile füzel yağı karşıt yönde pompalanarak çıkan kirli asit ve P_2O_5 yüklü alkol analizleri sabit kalana kadar işleme devam edilmiştir. Sistem yarım saat sonra dengeye ulaşmış ve deneye son verilmiştir. Deney sonunda elde edilen kirli fosforik asit ve P_2O_5 yüklü rafine füzel yağının analiz sonuçları, içerdikleri safsızlıklar ve alkol bileşimleri Tablo 3-17, Tablo 3-18 ve Tablo 3-19'da verilmiştir.

Tablo 3-17 Tek kademeli ekstraksiyona giren ve çıkan asitler ile alkol fazının bileşimi

Akım	Yoğunluk g/cm ³	%P ₂ O ₅ (ağırlıkça)	%H ₂ O (ağırlıkça)	%Alkol (ağırlıkça)
Ön temizlikten geçmiş asit	1.28	30.00	58.63	-
Çıkan asit fazı	1.18	21.30	66.38	4.25
Çıkan alkol fazı	0.88	3.77	10.37	84.43

Tablo 3-18 Tek kademeli ekstraksiyona giren ve çıkan asitler ile, alkol fazındaki safsızlıklar

Akım	Ca ppm	Mg ppm	Cr ppm	Fe ppm	Mn ppm	Cu ppm	Pb ppm	Si ppm	Al ppm	Ba ppm
Ön temizlikten geçmiş asit	994	314	118	1812	20	6	12	195	317	970
Çıkan asit fazı	781	202	100	1369	18.13	6.25	12	31.2	284	843
Çıkan alkol fazı	0.43	1	0.2	5.2	0.08	0.25	0.5	42.3	3	1.25

Tablo 3-19 Tek kademeli ekstraksiyona giren füzel yağı ile çıkan asit fazı ve alkol fazının alkol bileşenleri

Akım	Etanol %	n-propanol %	izo-butanol %	izo-amil alkol %
Füzel yağı	6.522	4.327	8.653	79.649
Çıkan asit fazı	52.1778	11.5303	8.97	27.3216
Çıkan alkol fazı	5.1853	4.0068	10.1428	80.6639

3.3.2.3. Fosforik Asidin Füzel Yağı ile İki Kademeli Ekstraksiyonu

Fosforik asit : Ön temizlikten geçmiş asit (Tablo 3-6)

Füzel yağı : Füzel yağı IV, (Tablo 3-7)

Fosforik asit besleme hızı : 4 ml/dak

Füzel yağı besleme hızı : 19 ml/dak

Fosforik asit/füzel yağı (hacimsel): 1/4.75

Karıştırma hızı: I. karıştırıcı 600 d/dak

II. karıştırıcı 800 d/dak

Sıcaklık : 25°C

Bu deneyde kesiksiz çalışan ekstraktörün iki kademesi kullanılmış, fosforik asit ile füzel yağı karşıt yönde pompalanarak çıkan kirli asit ve P_2O_5 yüklü rafine füzel yağı analizleri sabit kalana kadar işleme devam edilmiştir. Sistem 4 saat sonra dengeye ulaşmış ve deneye son verilmiştir. Deneye son verilmeden her iki kademenin giriş ve çıkışından alınan fosforik asit ve alkol fazının analiz sonuçları, içerdikleri safsızlıklar ve alkol bileşimleri Tablo 3-20, 3-21 ve Tablo 3-22'de verilmiştir.

Tablo 3-20 İki kademeli ters yönlü ekstraksiyonda kademelere giren ve çıkan asit fazı ile alkol fazlarının bileşimi

	Yoğunluk g/cm ³	%P ₂ O ₅ (ağırlıkça)	%H ₂ O (ağırlıkça)	%Alkol
Asit fazı				
I. kademeye giren	1.28	30.00	58.63	-
I. kademedan çıkan	1.20	24.08	64.78	2.01
II. kademedan çıkan	1.13	16.89	72.80	3.91
Alkol fazı				
II. kademedan çıkan	0.86	1.92	10.96	86.39
I. kademedan çıkan	0.87	4.74	10.53	82.93

Tablo 3-21 İki kademeli ters yönlü ekstraksiyona giren ve çıkan asit ile çıkan alkol fazındaki safsızlıklar

Akım	Ca ppm	Mg ppm	Cr ppm	Fe ppm	Mn ppm	Cu ppm	Pb ppm	Si ppm	Al ppm	Ba ppm
Ön temizlikten geçmiş asit	994	314	118	1812	20	6	12	195	317	970
II. kademedan çıkan asit fazı	850	195.7	107	1319	18.2	6.2	12.5	31.3	310	1042
I. kademedan çıkan alkol fazı	68	1.63	0.48	6.93	0.08	0.25	0.5	27.3	6.05	1.25

Tablo 3-22 İki kademeli ters yönlü ekstraksiyonda kademelere giren ve çıkan asitler ile füzel yağı ve alkol fazlarının alkol bileşenleri

		Etanol	n-propanol	izo-bütanol	izo-amil alkol
		%	%	%	%
Asit fazı	I.kademeden çıkan	50.4217	11.9443	10.8194	26.8144
	II.kademeden çıkan	51.8811	13.1078	12.5000	22.5109
Alkol fazı	II. kademeye giren	6.5440	4.3270	8.6530	79.6490
	II. kademeden çıkan	6.6427	4.4983	9.3306	79.5280
	I. kademeden çıkan	5.0882	4.0499	9.2979	81.4752

3.3.2.4. Fosforik Asidin Füzel Yağı ile Üç Kademeli Ekstraksiyonu

Kullanılan fosforik asit: Kimyasal ön temizlikten geçmiş asit (Tablo 3-6)

Kullanılan füzel yağı : Füzel yağı IV, (Tablo 3-7)

Fosforik asit besleme hızı: 5.45 ml/dak

Rafine füzel yağı besleme hızı: 20 ml/dak

Fosforik asit/füzel yağı (hacimce): 1/3.64

Karıştırma hızı : 1000 d/dak

Sıcaklık : 25°C

Bu deneyde sürekli çalışan ekstraktörün üç kademesi kullanılmış, fosforik asit ve füzel yağı ters yönde pompalanarak çıkan kirli asit ve P₂O₅ yüklü rafine füzel yağı analizleri sabit kalana kadar işleme devam edilmiştir. Sistem 8 saat sonra dengeye gelmiş ve deneye son verilmiştir. Sistem dengeye ulaşınca her kademenin giriş ve çıkışından alınan kirli fosforik asit ve P₂O₅ yüklü rafine füzel yağı örneklerinin analiz sonuçları, içerdikleri safsızlıklar ve alkol bileşimleri Tablo 3-23, 3-24 ve 3-25'de verilmiştir.

Tablo 3-23 Üç kademeli ters yönlü ekstraksiyonda kademelere giren ve çıkan asit fazı ile alkol fazlarının bileşimi

	Yoğunluk g/cm ³	%P ₂ O ₅ (ağırlıkça)	%H ₂ O (ağırlıkça)	%Alkol (ağırlıkça)
Asit Fazı	I. kademeye giren	1.28	58.63	-
	I. kademedan çıkan	1.23	61.00	2.49
	II. kademedan çıkan	1.18	66.63	2.32
	III. kademedan çıkan	1.15	76.09	3.20
Alkol Fazı	III. kademedan çıkan	0.87	11.91	85.00
	II. kademedan çıkan	0.87	12.04	81.93
	I. kademedan çıkan	0.89	11.00	80.60

Tablo 3-24 Üç kademeli ters yönlü ekstraksiyona giren ve çıkan asit ile çıkan alkol fazındaki safsızlıklar

Akım	Ca ppm	Mg ppm	Cr ppm	Fe ppm	Mn ppm	Cu ppm	Pb ppm	Si ppm	Al ppm	Ba ppm
Ön temizlikten geçmiş asit	994	314	118	1812	20	6	12	195	317	970
III. kademedan çıkan asit fazı	680	361	195	1450	22.5	5	10	76.5	366	717
I. kademedan çıkan alkol fazı	2.7	2.3	1	11.3	0.3	1	2	93	4	5

Tablo 3-25 Üç kademelı ters yönlü ekstraksiyonda kademelere giren ve çıkan asitler ile füzel yağı ve alkol fazlarının alkol bileşenleri

	Etanol %	n-propanol %	izo-bütanol %	izo-amil alkol %
Asit Fazı				
I. kademeden çıkan	42.6329	12.2379	8.7337	31.0439
II. kademeden çıkan	52.4834	12.7435	9.3521	25.4208
III. kademeden çıkan	63.9706	13.6013	4.6315	17.7963
Alkol Fazı				
III. kademeye giren	6.522	4.327	8.653	79.649
III. kademeden çıkan	6.498	4.399	9.1759	80.3750
II. kademeden çıkan	5.8769	4.322	9.0911	80.6197
I. kademeden çıkan	4.6802	4.0055	9.1225	82.6068

Yapılan deneyler sonucunda, Tablo 3-17, 3-20 ve 3-23'den görüldüğü gibi P_2O_5 ekstraksiyon verimi, tek kademeli ekstraksiyonda %34.56, iki kademeli de %37.88, üç kademeli ise %51.08'dir. Bu nedenle üç kademeli solvent ekstraksiyonunun yeterli olduğu anlaşılmıştır.

3.3.2.5. Füzel Yağı Fazından P_2O_5 'in Su ile Geri Kazanımı

Kullanılan su: Deiyonize su

Alkol fazı : Üç kademeli ekstraksiyonda I. kademedan çıkan P_2O_5 yüklü füzel yağı (Tablo 3-23)

Su besleme hızı: 5 ml/dak

Füzel yağı besleme hızı: 23.3 ml/dak

Su/füzel yağı (hacimce): 1/5 ml/dak

Karıştırma hızı : 900 d/dak

Sıcaklık : 25°C

Bu deneyde kesiksiz çalışan ekstraktörün üç kademesi kullanılmış, su ile füzel yağı karşıt yönde pompalanarak çıkan temiz fosforik asit ve füzel yağı analizleri sabit kalana kadar işleme devam edilmiştir. Sistem 4 saat sonra dengeye gelmiş ve deneye son verilmiştir. Sistem dengeye ulaşınca her kademenin giriş ve çıkışından alınan fosforik asit ve füzel yağı örneklerinin analiz sonuçları, içerdikleri alkollerin bileşimleri ve safsızlıkları Tablo 3-26, 3-27 ve Tablo 3-28'de verilmiştir.

Yapılan deneyler sonucunda alkol fazındaki P_2O_5 'in %91.32'si su ile geri kazanılmış olup 1/5 olarak alınan su/alkol fazı oranının yeterli olduğu anlaşılmıştır. Elde edilen fosforik asit ise %18.44 P_2O_5 içermektedir ve Tablo 3-28'den görüldüğü gibi fosfat tuzları üretiminde kullanılabilecek niteliktedir.

Tablo 3-26 0c kademeli P_2O_5 geri kazanım deneylerinde her kademeye girip çıkan asit ve alkol fazlarının bileşimi

	Yoğunluk g/cm ³	% P_2O_5 (ağırlıkça)	% H_2O (ağırlıkça)	%Alkol (ağırlıkça)
Asit Fazı				
I. kademeden çıkan	1.02	3.60	92.97	2.06
II. kademeden çıkan	1.08	10.05	82.93	3.20
III. kademeden çıkan	1.13	18.44	81.98	2.98
Alkol Fazı				
III. kademeye giren	0.89	5.51	11.80	80.60
III. kademeden çıkan	0.86	3.08	12.84	82.91
II. kademeden çıkan	0.86	1.32	12.90	85.28
I. kademeden çıkan	0.84	0.49	13.01	86.47

Tablo 3-27 Üç kademeli P_2O_5 geri kazanım deneylerinde her kademeye girip çıkan asit ve alkol fazlarının alkol bileşimleri

	Etanol %	n-propanol %	izo-bütanol %	izo-amil alkol %
Asit Fazı				
I. kademeden çıkan	41.2676	14.6545	13.2673	30.8104
II. kademeden çıkan	44.9898	14.6215	10.2643	30.1242
III. kademeden çıkan	46.5417	13.0234	9.5952	29.3401
Alkol Fazı				
III. kademeye giren	4.6802	4.0055	9.1225	82.1068
III. kademeden çıkan	5.2988	4.2117	9.2346	81.2546
II. kademeden çıkan	3.9552	2.9504	10.0006	83.0936
I. kademeden çıkan	3.74	3.8701	9.2901	83.3324

Tablo 3-28 Üç kademeli P_2O_5 geri kazanım deneylerinde çıkan ürün asit ve füzel yağı fazındaki safsızlık safsızlıkları

Akım	Ca ppm	Mg ppm	Cr ppm	Fe ppm	Mn ppm	Cu ppm	Pb ppm	Si ppm	Al ppm	Ba ppm
Ürün asit	2.52	8.20	2.5	17.9	0.75	2.5	4.97	48.2	9.94	12.42
Füzel yağı fazı	0.43	0.05	0.25	0.43	0.08	0.25	0.5	9.58	1.0	1.25

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Yapılan bu çalışma sonunda yağ yöntemiyle üretilen fosforik asidin solvent ekstraksiyonu ile temizlenmesi için öncelikle kimyasal bir ön temizlikten geçmesi gerektiği ortaya çıkmıştır.

Ön temizleme işlemi en iyi şekilde:

- a) Na_2S , BaCO_3 ve kizelgur eklenmesiyle gerçekleşmektedir.
- b) Bu işlem ile sülfat tümüyle giderilirken, flor $\%0.02$ 'ye arsenik ise 1.6 ppm 'e kadar düşürülmektedir.
- c) Oluşan çökeltinin kolay süzülebilmesi için Magnafloc R-140 uygun bir flokülan olarak görülmüştür.
- d) Süzmenin önkaplama bir sistemle gerçekleşmesi gerekmektedir. Önkaplama $\%75$ diatome toprağı ve $\%25$ linters selülozundan oluşan bir süspansiyonla sağlanmaktadır.

Ham füzel yağı doğrudan solvent olarak kullanıldığında ayrışmayan emülsiyonlar oluştuğundan destilasyonla rafine edilmesi ve 134°C üzerinde kaynayan fraksiyonların giderilmesi gerekmektedir.

Bu şekilde elde edilen füzel yağı esas olarak etanol, n-propanol, izo-bütanol ve izo-amil alkolden meydana gelmektedir.

Bu solvent karışımı ile yapılan ekstraksiyon sonunda her çevrimden sonra etanol sulu faza geçerek ayrılacağından, asıl ekstraksiyon görevi izo-amil alkol ve izo-bütanol tarafından yerine getirilecektir.

Optimum işlem koşullarının saptanması için yapılan deneylerde:

a) Fosforik asit/füzel yağı oranı düştükçe ekstraksiyon verimi artmaktadır.

b) Sıcaklık artışının ekstraksiyon verimine etkisi olmamaktadır ve ortam sıcaklığında çalışabilecektir.

c) Karıştırma hızı ve karıştırma süresi çok belirgin olmamakla beraber ekstraksiyona etki etmektedir. Hızlı karıştırma ayrılmayı geciktirdiğinden 400 d/dak optimum karıştırma hızı olarak görülmüştür.

d) Ham fosforik asidin içerdiği safsızlıklar ekstraksiyon verimine etki etmemektedir.

e) Füzel yağındaki izo-amil alkol oranı arttıkça ekstraksiyon verimi artmaktadır ve izo-bütanol oranının artmasında aynı etkiyi göstermektedir.

f) Ham fosforik asitteki P_2O_5 miktarının artması ekstraksiyon verimini artırmaktadır.

Bu esaslara göre fosforik asit/füzel yağı oranı 1/4, normal çevre sıcaklığı ve 10 dakikalık bir karışma süresi ile %39 luk bir P_2O_5 ekstraksiyonu sağlanabilmektedir.

Aynı şartlarda su/alkol fazı oranı 1/5 olarak çalışıldığında P_2O_5 'ini geri ekstraksiyonu da %90 oranında gerçekleşmektedir.

İşlem sürekli olarak yürütüldüğünde 3 kademeli, ters akım ekstraksiyonu sonucunda, P_2O_5 %51'lik bir verimle füzel yağı fazına alınabilmektedir. Yine üç kademeli su ile geri ekstraksiyon işlemi sonunda %18 P_2O_5 içeren saf bir asit elde edilmektedir. Bu asit ham asidin içerdiği safsızlıklardan büyük ölçüde arındırılmıştır ve bileşimi aşağıda verilmiştir.

Tablo 4-1 Ön temizlikten geçmiş ve saf fosforik asitteki safsızlıklar

	P ₂ O ₅ %	Ca ppm	Mg ppm	Cr ppm	Fe ppm	Mn ppm	Cu ppm	Pb ppm	Si ppm	Al ppm	Ba ppm	As ppm
Ham fosforik asit	30.0	67	236	156	82	9	19		191	69	-	4.8
Ön temizlikten geçmiş fosforik asit	30.0	994	314	118	1812	20	6	12	195	317	970	1.6
Alkol fazından ekstrakte edilen saf fosforik asit	18.40	2.52	8.20	2.50	17.90	0.75	2.50	4.97	48.20	9.94	12.42	

KAYNAKLAR

- [1] LEHR, J.R., "Phosphoric Acid", Fertilizer Science and Technology Series, 1: (Ed. A.V. Slack), Part 1, pp. 637, Marcel Dekker, New York (1968).
- [2] HEIN, L.B., "Phosphoric Acid", Fertilizer Science and Technology Series, 1: (ed. A.V. Slack), Part 1, pp. 687 Marcel Dekker, New York (1968).
- [3] NOYES, Robert, "Phosphoric Acid By The Wet Process", ndc, Chemical Process Review, No. 9, pp. 6, London, (1967).
- [4] CLEVINGER, KYLE, D., To International Minerals and Chemical Corp. USP 2929777, March 22, (1960).
- [5] WILLIAMS, W.B., Defluorinating Phosphoric and USP 2936888, May 17 (1960).
- [6] SMITH, ANTHONY, J., US Defensive Part 971006, Purification of Phosphoric Acid. June 6 (1978).
- [7] SMITH, HUDSON, C., ATWOOD, WESLEY, W., MYRICK, JOHN, S., Method for Purifying Well Process Phosphoric Acid. U.S. Pat 4235854, Nov. 25 (1980).
- [8] GILLIS, M.B., et al., Clarifying Acid Phosphate Solutions USP 3186793 June 1, (1965).
- [9] IRANI, M.R., Clean up of Wet Process Phosphoric Acid USP 3993735 Nov. 23 (1976).
- [10] REESE, I.S., Process for Removal Solid Organic Material from Wet Process Phosphoric Acid, USP 4087512 May 2, (1978).
- [11] HILL, R.N., Clarification of Aqueous Acidic Phosphatic Solutions USP 3907 680, Sep. 23, (1975).
- [12] ALON, A., Removal of Dissolved Organic Matter from Acidic Aqueous Solutions, USP 4064220, Dec. 20, (1977).
- [13] BERRY, W.W., HANCEFORD, A.L., EP 16531 A3, Oct. 1, (1980).
- [14] WOOD, B.F., Purifying Phosphoric Acid (to American Chemical Point Co) U.S. Pat 1894289, Jan. 17, (1933).
- [15] HIXON, A.W., Purifying Phosphoric Acid, U.S. Pat 2202526 May 28, (1940).

- [16] LOW, F.S., Food-Grade Phosphoric Acid, (to West Vaco Chlorine Products Corp.) USP 2415797 Feb. 11, (1947).
- [17] TVA, Tennessee Valley Authority, Report 1, pp. 59, 410, (1966).
- [18] HETTRICK, A.B., Process For Purifying Phosphoric Acid, USP 2165100, July 4, (1939).
- [19] MANNING, P.D.V., Defluorinating Phosphatic Materials U.S. Pat 2933372, April 19, (1960).
- [20] SMALTER, D.J., Acidic, Phosphatic Solutions, U.S. Pat 3074780 Jan. 22, 1963.
- [21] DAVISTER, A., MARTIN, G., Society de Prayon, Belgium, Paper and Before The Fertilizer Society of London, Oct. 15, (1981).
- [22] HODGES, W.A., FLOYD, J.E., LANG, W.H., Sodium of Fluosilicate and Fluorine Free Phosphoric Acid, U.S. Pat. 2883266, Apr. 21, (1959).
- [23] ATKIN, S., VILA, A.P., A Method for Recovering Fluorine as Sodium Silicofluoride From Wet Process Phosphoric Acid, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 53, pp. 705-707, Sep. 9, (1961).
- [24] CENTRAL GLASS COMPANY Ltd., Process for Purifying Phosphoric Acid, B.P., 1296668, Nov. 15, (1972).
- [25] OMOTO, TSUNEHICO., INOVE, TADASHI., Process for Recovering Sodium fluosilicate from Wet Process Phosphoric Acid, U.S. Pat 3800029, Mar. 26 (1974).
- [26] POTAPOV, V.A., NERLOV., USSR Pat. 785, 194, Dec. 7, (1980)
- [27] KEPFER, RAYMOND, J., DEVOR, WILLIAM, R., Phosphoric Acid Purification, U.S. Pat, 2,174,158, Sep. 26, (1939).
- [28] CAROTHERS, JOHN, N., GERBER ARTHUR, B., Process for The Purification of Phosphoric Acid., U.S. Pat 1538089, May 19, (1925).
- [29] SAKOMURA, TOSHIO, KIKUCHI, MITSUO., Process for Refining Phosphoric Acid Preparations (to Toyo Soda Mfg. Co) U.S. Pat 3,297,401, Jan. 10, (1967).
- [30] ALCOCK, HORACE, EDWARD., Manufacture of Phosphoric Acid, BP 215813, May 19, (1924).
- [31] MOORE, GEORGE. F., Process for Purifying Phosphoric Acid, USP 1889929, Sep. 25, (1930).
- [32] VIVIAN, ROBERT, E., Manufacture of Phosphoric Acid, U.S. Pat. 2035850, Mar. 31, (1936).

- [33] NEDOROST, CESTMIR, Purification of Phosphoric Acid, Ches. Patent 90855, Sep. 15, (1959).
- [34] Chemische Fabrik Budenheim, Purification of Phosphoric Acid, FP, 1160334, July 11, (1958).
- [35] ULLMANN, "Encyclopedie der Technischen Chemie", 4. Aufl., Band 18, pp. 316-321, Verlag Chemie, Weinheim, (1979).
- [36] EHLERS, KLAUS-PETER, Scheibitz Wolfgang., Heymer, Gero. Purification of Wet Process Phosphoric Acid (to Hoechst AG) DT 2321751, Dec. 17, (1976).
- [37] KELLER, C., Process for Producing Phosphoric Acid, U.S. Pat 1981145 Nov. 20, (1934).
- [38] Pulverfabrik Skodawerke-Wetzler, A.G., Phosphoric Acid, Brit. Pat 464370 Apr. 16, (1937).
- [39] FRANKFELD, KLAUS, Verfahren zur Reinigen von Technischer Phosphorsäure (to Chemische Fabrik Budenheim), DT 2050008, Apr. 13, (1972).
- [40] WILLIAM HENRY THOMPSON, Verfahren zur Reinigung Roher Phosphorsäure, (to W. and H.M. Goulding Ltd, Dublin) DT. 2101759, August 12, (1971).
- [41] GLEASON, ROBERT, JOSEPH., ISELIN, N.J., Purification of Phosphoric Acid, (to FMC Corp., New York), U.S. Pat. 3684438, Aug. 15, (1972).
- [42] BORISOV, V.M., BUROVA, M.S., KOCHETKOV, V.N., Purification of Wet Process Phosphoric Acid, USSR Patent 643427, Jan. 27, (1979).
- [43] MILLIGAN, C.H., KLOSKY, S., Process For Obtaining Phosphoric Acid, U.S. Pat 1857470, May 10, (1932).
- [44] MILLIGAN, C.H., Process For Obtaining Orthophosphoric Acid, U.S. Pat. 1929447, Oct. 10, (1933).
- [45] MILLIGAN, C.H., Process For Obtaining Orthophosphoric Acid, U.S. Pat, 1929442 Oct. 10, (1933).
- [46] WESTPHAL, P., WEGMANN, H., Verfahren zur Reinigung von Technischer Phosphorsäure, Ger. Pat. 884358, July 27, (1953).
- [47] BANIEL, A., BLUMBERG, R., "Phosphoric Acid", Fertilizer Science and Technology Series, 1, (ed. A.V. Slack), Part I, Marcel Dekker, pp. 709, (1968), New York.
- [48] Toyo Soda Manufacturing Co. Ltd., Low-Cost Treat For Wet Acid, Chemical Week, pp. 43-46, Oct. 22, (1966).
- [49] BERGDORF, J., FISCHER, R., Purification of Wet Process Phosphoric Acid, Chemical Engineering Progress, pp. 48, Nov. (1978).

- [50] NAIR,C.S.B., RADHAKRISHNAN,B., SASIKUMAR,N., The Purification of Wet Process Phosphoric Acid by Selective Solvent Extraction, 2nd International Congress on Phosphorus Compounds Proceedings, pp. 541, April 21-25, (1980), Boston-Mass, USA.
- [51] RAZ, IGAL., Solvent Extraction Up Grades Wet-Process Phosphoric Acid, Chemical Engineering, pp. 52-53, June 10 (1974).
- [52] BANIEL,A., BLUMBERG,R., "Phosphoric Acid", Fertilizer Science and Technology Series 1, (ed. A.V.Slack), Part I, Marcel Dekker, pp. 714, (1968), New York.
- [53] GORET,R.JEAN., WINAND,M., LOUIS., Continuous Process for Solvent Purification of Phosphoric Acid, (to Produits Chimiques Pechiney-Saint Gobain), U.S. Pat. 3607029, May 9, (1968).
- [54] "Central Glass Co. Ltd.", Process for Purifying Phosphoric Acid, Japan, Brit.Pat 1296668, March 23, (1970).
- [55] DAVISTER,A., MARTIN,G., From Wet Crude Phosphoric Acid to High Purity Products (to Soci  t   de Prayon, Belgium,) Paper read before the Fertilizer Society of London, pp. 12, Oct. 15, (1981).
- [56] WILLIAMS, THOMAS, ALAN., CUSSONS, FRANK, MICHAEL., Verfahren zur Reinigung von Durch Nossaufschluss Gewonnener Phosphorsaure, (to Albright and Wilson Ltd., Oldbury, England), DT 2320877, Nov. 15, (1973).
- [57] KOERNER, ERNEST, LEE., SAUNDERS, ELERINGTON., Verfahren zur Reinigung von Phosphorsaure, (to Monsanto Company, St.Louis, Miss. USA), DAS 1277221, Oct. 10, (1968),
- [58] WILLIAMS,A., KENNETH., STERN, DAVID,R., Liquid-Liquid Extraction Process for The Purification of Phosphoric Acid, (to Occidental Petroleum Corp., Los Angeles, Calif.), USA, USP 3694153, Sept. 26, (1972).
- [59] BRADFORD,L., JAMES., ORE, FERNANDO, Extraction Process for Purification of Phosphoric Acid, (to Occidental Petroleum Company, Los Angeles, Calif.,USA) U.S. Pat. 4053564, Oct. 11, (1977).
- [60] CUER, JEAN-PIERRE., FLOREANCING, ANTOINE, Process for Purifying Phosphoric Acid, (to Produits Chimiques, Ugine Kuhlmann, Paris, France), USP 4108963, Aug. 22, (1976).
- [61] BREMISCH, WERNER., KIESSLING, WOLF., Recovery of Fermentation Amyl Alcohol, Ger (East) Pat 124, 195, Feb. 9, 1977 , App 191533, Feb. 26, 1976. CA Vol. 88:205364 (1988).

- [62] ARTYUKHOV, V.G., EGOROV, A.S., OSIPENKO, A.A., Study of fusel oil Components During Fractional Distillation, LISSR 257487, Nov. 20, 1969, CA. Vol. 86, 28447a (1977).
- [63] ARTYUKHOV, V.G., OSIPENKO, A.A., BEREZNIKOVA, D.S., Indexes of The Composition of Fusel Oil, USSR, Tr., Ukr. Nauch.-Issled. Inst. Spirt. Like ro-Vodoch. Prom 1971 No. 13, 20-7 CA. Vol. 75, 150207k (1971).
- [64] ARTYUKHOV, V.G., OSIPENKO, A.A., Continuous Fractionation of Fusel Oil With The Preparation of Technically Pure Higher Alcohols (Ukrainian Scientific Research Institute of The Alcohol and Liqueur-Vodka Industry) USSR Pat 382678, May 23, 1973, Appl. Oct. 12, 1971. CA. 123917 k Vol. 78, (1973).
- [65] Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş., Kizelgur Fabrikası, Laboratuvar Analiz Raporu, 2 Şubat (1984)

ÖZGEÇMİŞ

1948 yılında Hereke'de doğdu. 1964 yılında Erzurum Lisesi'nden mezun oldu. Aynı yıl girdiği ODTÜ Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nü 1970 yılında bitirdi. Aynı Bölümde yüksek lisans çalışmasını tamamlayarak 1971'de Kimya Yüksek Mühendisi ünvanını aldı. 1971-1973 yıllarında AYSAN Ağaç Yağları Sanayisinde işletme mühendisi, 1973-1986 yıllarında TÜBİTAK, MAE Kimya Mühendisliği Araştırma Bölümünde araştırma uzmanı, 1986-1988 yıllarında BORAL Mühendislik A.Ş.'de proses baş mühendisi, 1988-1990 yıllarında Ana Britannica Ansiklopedisinde teknik redaktör olarak çalıştı. 1980 yılında İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü'nde doktora öğrenimine başladı. 1991'de Yıldız Üniversitesi Eğitim Fakültesi'nin düzenlediği Pedagojik Formasyon Kurslarına katılarak öğretmenlik sertifikası aldı. Halen İSTEK Atanur Oğuz Lisesi'nde Kimya Öğretmenliği yapmaktadır. Evli ve bir çocuk annesidir.