

## Fusel 油의 濕式磷酸精製用 溶媒로서의 利用

申 柄 湜 · 辛 世 建

漢陽大學校 工科大学 化學工學科

(접수 74. 3. 20)

## Use of Fusel Oil in Purifying the Wet Process Phosphoric Acid

Byoung-Sik Shin · Sei-Kun Shin

*Department of Chemical Engineering, College of Engineering*

*Hanyang University, Seoul, Korea*

### 요 약

重量分率로서 ethyl alcohol 0.35%, n-butyl alcohol 0.45%, n-propyl alcohol 0.31%, iso-butyl alcohol 5.52%, n-hexyl alcohol 0.33%, iso-amyl alcohol 93.04%, 그리고 其他 成分을 微量 含有하는 Fusel 油를 使用하여 Fusel 油 · 磷酸 · 水로 되는 3 成分系의 相互溶解度와 tie-line data 를 25°C 大氣壓下에서 研究하였다. 또한 水 20.5% 磷酸 58.9% Fusel 油 20.6%로 되는 plait point 를 찾았으며 fusel 油가 磷酸抽出溶媒로서 n-butyl alcohol 이나 butyl acetate 보다 効果적인 溶媒임을 알았다.

### Abstract

The mutual solubility and tie-line data were investigated at 25°C under atmospheric pressure for ternary system of phosphoric acid (solute), water (dilute) and fusel oil (solvent) consisting of 0.35 wt% ethyl alcohol, 0.45 wt% n-butyl, 0.31 wt% n-propyl alcohol, 0.33 wt% n-hexyl alcohol, 5.52 wt% iso-butyl alcohol, 93.04 wt% iso-amyl alcohol and other in trace. It was found the plait point occurred at the composition of 20.5 wt% water 58.9 wt% phosphoric acid and 20.6 wt% fusel oil. The fusel oil was a more effective solvent for extracting phosphoric acid than n-butyl alcohol or butyl acetate.

### 1. 緒 論

磷礦石을 鑛酸處理하여 製造된 不純한 磷酸水溶液을 溶媒抽出하여 精製하는 方法은 여러면으로 報告<sup>1)~5)</sup>되

어 왔으며 그때 使用한 有機溶媒 또한 多樣하다.

그러나 溶媒로서 fusel 油를 利用한 研究가 報告되어 있지않아 本 實驗에서는 다른 純粹한 有機溶媒에 比하여 安價로 얻을 수 있는 fusel 油를 濕式磷酸의 精製에

利用할 수 있는지를 檢討하기 위하여 fusel 油를 單一成分으로 看做하여 1 次的으로 抽出工程에 有用한 水·磷酸·fusel 油로 되는 液·液平衡을 研究하였다.

## 2. 實 驗

### 2-1 試 藥

磷酸은  $H_3PO_4$  86.215 % 의 日本 石津(株)製의 一級試藥을, potassium phosphate monobase 는  $KH_2PO_4$  99 % 以上の 日本 和光純藥(株)製의 一級試藥(磷酸의 比色分析을 爲한 標準溶液 調製用), ammonium monovanadate 는  $NH_4VO_3$  99% 의 獨逸 Merk 製 特級試藥, 水는 蒸溜水를 그대로 使用하였다. 그리고 fusel 油는 豐韓産業(株)의 永登浦 酒精工場에서 副産된 黑色 fusel 油를 laboratory fractionating column 으로 大氣壓 下에서 蒸溜하여 75~128°C 의 溜分을 再蒸溜하여 101~128°C 의 溜分만을 生石灰로 處理하여 脫水한 것을 使用하였다. 使用한 fusel 油의 成分은 gas-chromatograph (Hitachi K-53. Polyethylene Glycol 1500, 20 % celite 545. 60/80 mesh. column temp 150°C. 1m)를 利用하여 分析하였다.

### 2-2 實驗裝置 및 方法

相互溶解度의 測定은 25°C 로 調節된 恒溫槽에서 3 角플라스크에 豫備實驗으로 豫知한 大略의 終末點에 가까운 溶質溶媒의 混合液을 넣어 흔들여 주면서 0.02 ml 의 눈금을 갖는 뷰렛(KIMAX 製)로 溶質을 滴加하여 濁點이 없어지는 點에서 滴加를 中止하고 이 溶液을 0.5°C 程度 降下시켜 다시 濁點이 생기면 이를 終末點으로 하는 混濁法으로 實施하였다. tie-line data 는 水·磷酸·fusel 油를 各各 計量하여 만든 2 相混合物를 눈금이 있는 試驗管에 넣어 上記 恒溫槽에서 充分히 混合하고 放置한 後 分離된 兩液層에서 各各 一定量의 液을 取하여 各 溶液속에 포함된 磷酸을 Bauch & Lamb 製의 Spectronic 20 光度 比色計를 使用하여 比色分析法<sup>6)</sup>으로 定量하고 溶質인 磷酸의 質量分率을 求하였다. 이 값과 binodal curve 로 부터 兩液相의 全組成을 求하였다. plait point 는 tie-line data 를 使用하여 慣例法<sup>7)</sup>으로 決定하였다.

## 3. 實驗結果 및 考察

液·液相互溶解度는 Table 2 에 表示하였으며 그 binodal curve 는 Fig 1 과 같다.

Table 2. Binodal curve data at 25°C (wt%)

Water	Phosphoric Acid	Fusel Oil
10.42	0	89.58
8.78	12.89	78.33
9.45	21.29	69.26
14.73	42.87	42.46
16.19	51.96	31.85
19.48	58.03	22.49
23.59	62.70	13.71
25.56	64.49	10.05
27.02	66.33	6.65
30.38	64.59	5.03
47.03	51.04	1.57
40.11	58.33	1.56
96.12	1.94	1.94
97.25	2.75	0

Plait point: 58.9% Phosphoric Acid

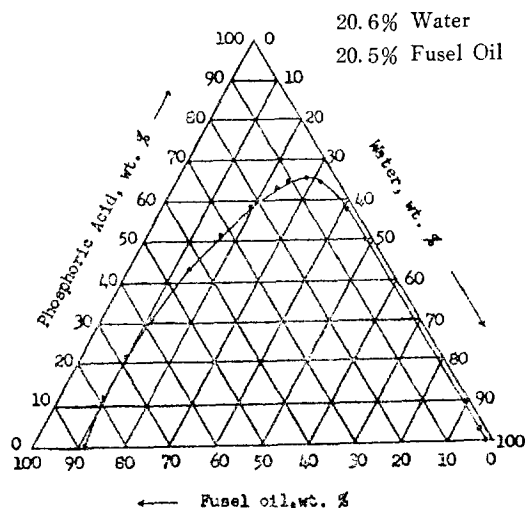


Fig. 1 Binodal curve of the system water-phosphoric acid-fusel oil

Table. 1 Analysis of fusel oil

Component	Ethyl alcohol	n-Buthyl alcohol	n-Propyl alcohol	n-Hexyl alcohol	iso-Buthyl alcohol	iso-Amyl alcohol	Others
wt%	0.35	0.45	0.31	0.33	5.52	93.04	trace

Tie-line data는 Table 3 과 같으며 Othmer 와 Hand 座標에서 plot 한 結果 直線성이 良好하였다.

Table 3. Tie-line data at 25°

Solvent layer			Aqueous layer		
Water	Fusel oil	Phosphoric acid	Water	Fusel oil	Phosphoric acid
16.2	32.0	51.8	27.8	6.1	66.1
13.7	44.8	41.5	36.5	2.6	60.0
10.8	57.5	31.7	48.3	1.6	50.1
10.2	68.2	21.6	56.2	1.6	42.2
9.9	78.9	11.2	67.2	1.6	31.2
11.0	88.7	1.6	81.9	1.6	17.5

이것은  $\log(X_{cw}/X_{ww})$ 와  $\log(X_{cs}/X_{ss})$  사이에 線型 關係가 있음을 밝힌 Hand<sup>8)</sup>의 理論을 뒤바침하고 있으며 또한 Othmer-Tobias<sup>9)</sup>가 提示한  $\log(1-X_{ss})/X_{ss}$ 와  $\log(1-X_{ww})/X_{ww}$  사이의 直線方程式에 부합함을 表示하고 있으며 아울러 單一成分 溶媒로 看做하여 液·液平衡의 相關法을 그대로 適用할 수 있음을 보여 주고 있다. plait point 는 Hand 의 座標에서 tie-line data 와

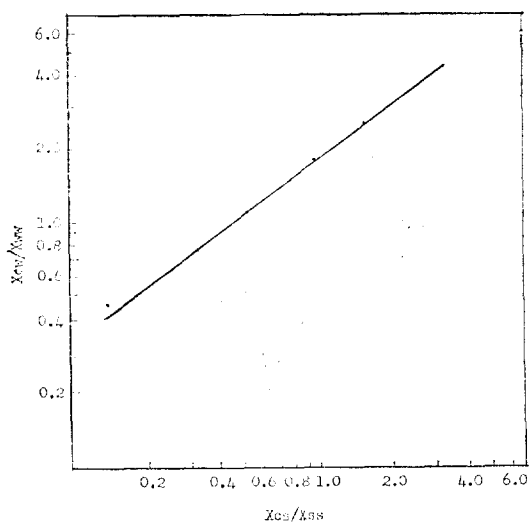


Fig. 2 Equilibrium data on Hand's coordinates at 25°C.

binodal data 를 plot 하여 얻은 結果 그 點은 質量分率로 水 19.5%, 磷酸 58.0%, fusel 油 22.5%의 組成으로 나타내고 있다. (Fig. 4)

이 값의 正確性은 Coolidge<sup>10)</sup> 와 Sherwood<sup>11)</sup>가 提案한

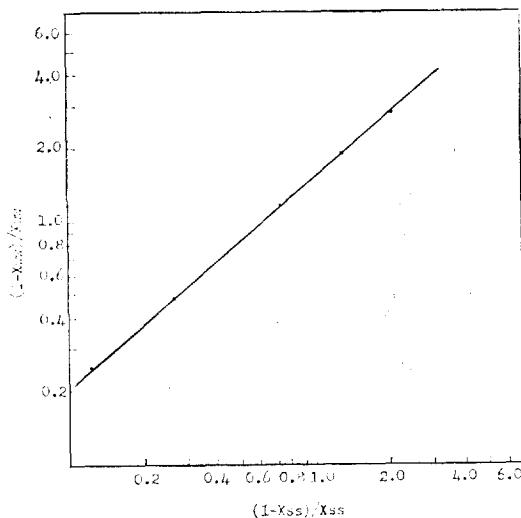


Fig. 3 Equilibrium data on Othmer-Tobias' coordinate at 25°C

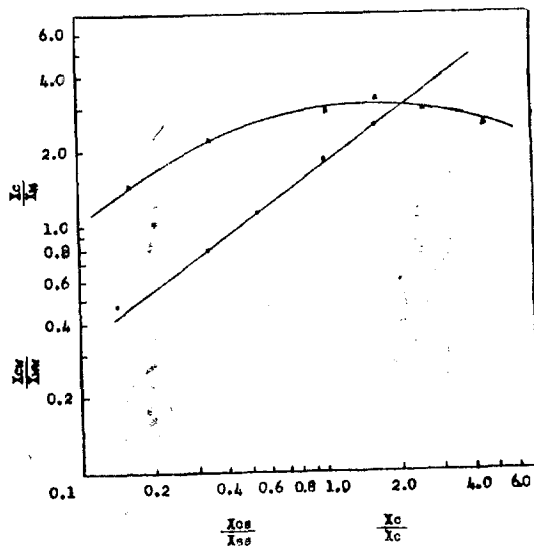


Fig. 4 Plait point determination using Hand's coordinate at 25°C

方法으로 Fig 5 에서 確認되었으며 plait point 는 質量分率로서 水 20.6%, 磷酸 58.9%, fusel 油 20.5% 로 그 組成을 表示하고 있다. Fig. 6 Fig 7 에서는 fusel 油를 使用한 本 實驗의 分配曲線과 選擇度를 有機溶媒로서 1-butanol 과 butyl acetate 를 各各 適用시킨 既往의 系와 比較表示하였다.

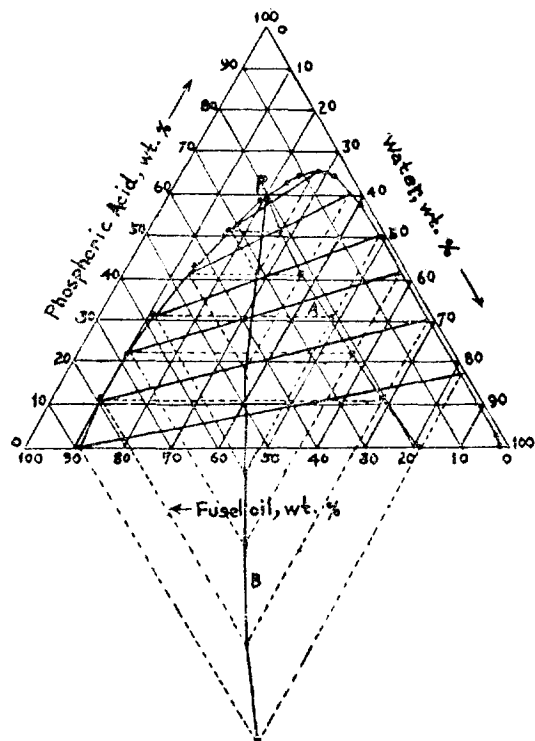


Fig. 5 Graphic interpolation of tie lines for system, water-phosphoric acid - fusel oil at 25°C by Sherwood's and Coolidge's methods.

- A. Sherwood's method (11)  
B. Coolidge's method (10)

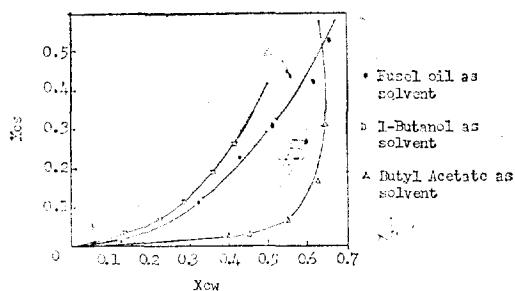


Fig. 6 Distribution of phosphoric acid between water and solvent

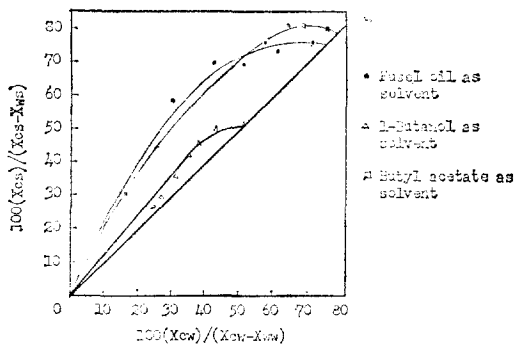


Fig. 7 Selectivity diagrams

#### 4. 結 論

前項에 表示된 Fig. 2. 3. 6 그리고 Fig. 6. 7로부터 다음과 같은 結論을 얻을 수 있다. 濕式磷酸精製용 溶媒로서 fusel油를 使用할 時 混合物임에도 불구하고 單一成分으로 看做하여 液-液平衡의 相關法을 그대로 適用할 수 있음을 알 수 있었고 磷酸에 抽出溶媒로서 1-butanol과 butyl acetate는 分配係數와 選擇度の 面으로 볼 때 分配係數가 클 경우에는 選擇도가 작다른가 選擇도가 클 경우에는 分配係數가 작으므로서 두 媒溶 모두가 溶媒의 効用性を 低下시켰다. 그런데 反하여 本 實驗에서 使用한 fusel油가 두 溶媒들이 갖고 있는 不適當한 點들을 比較의 向上시키는 結果로 보아 酒精工場에서 副産된 fusel油는 濕式磷酸의 精製를 爲한 抽出溶媒로서 充分한 利用價値가 있는 效果的인 溶媒라고 볼 수 있다.

#### 5. 記號說明

$X_{cw}$  = Weight fraction of solute in water rich phase  
 $X_{ww}$  = Weight fraction of water in water rich phase  
 $X_{cs}$  = Weight fraction of solute in solvent rich phase  
 $X_{ss}$  = Weight fraction of solvent in solvent rich phase  
 $X_c$  = Weight fraction of solute  
 $X_w$  = Weight fraction of water  
 $X_s$  = Weight fraction of solvent

#### 6. 引用文獻

1. A. Baniel, and R., Blumberg, Israel: Patent 9661 (March 21, 1957)

2. A., Baniel, R., Blumberg, and A., Alon, *Brit. Chem. Eng.*, **4** 222(1959)
3. A., Baniel, R., Blumberg, A., Alon, M, El Roy, and D., Goniadski, *Chem. Eng. Prog.*, **58** 100 (1962)
4. W.H. Seaston, and C.J. Geankoplis, *J. A. I. Ch. E.* **5** 377(1959)
5. Muralimohan, and R.P., Bhimeswars, *J. Chem. Eng. Data*, **12**(4) 494(1967)
6. 今井次郎, 三弊正己, 山湊之雄, 越野正義, “詳解肥料分析法” pp. 77~85, 養賢堂(株), 昭和37年
7. R.E., Treybal, “Liquid Extraction” 2nd ed., pp. 13-52, McGraw-Hill, New York (1963)
8. D.F., Hand, *Phys. Chem.*, **34**, 1961(1930)
9. D. B. Othmer, and P.E., Tobias, *Ind. Eng. Chem.*, **3**(6) 693(1942)
10. A.S., Coolidge, “International Critical Table”, Vol. 3, pp. 398~400 McGraw-Hill, New York (1928)
11. Sherwood, T.K. and Pigford, R.L., “Absorption and Extraction”, 2nd ed., pp. 414~20, McGraw-Hill, New York (1952)

