

## آنالیز اسید فاضل حاصل از فرایند تولید اکتوژن و بازیابی استیک اسید از آن

ناصر نورالهی بسطام\*<sup>۱</sup>، یداله بیات<sup>۲</sup>، محمد علی ذرعی<sup>۳</sup> و حسین دهقانی<sup>۴</sup>

<sup>۱</sup> سازمان صنایع دفاع

<sup>۲</sup> و <sup>۳</sup> تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

\* E-mail: nbastam@yahoo.co.uk

### چکیده

به علت وجود نیتریک اسید، مواد منفجره زنجیری خیلی حساس، بازیابی استیک اسید به روش تقطیر، کار بسیار پر مخاطره ای میباشد (احتمال انفجار حتی در دماهای پایین نیز وجود دارد). بنابراین بایستی مقدار دقیق نیتریک اسید موجود در اسید فاضل در حضور استیک اسید و سایر اجزاء معین شده و سپس با یک باز مناسب (معمولاً آمونیاک) آنرا خنثی نمود تا بتوان به راحتی استیک اسید را بدون هیچ خطری بازیابی کرده و مجدداً مصرف نمود. در این روش از تقطیر تحت خلاء جهت جداسازی اسید استفاده شده است. در این مقاله انواع روشهای آنالیز نیتریک اسید در حضور استیک اسید معرفی و معایب هرکدام مطالعه شده است و سپس روش تیتراسیون هدایت سنجی برای اولین بار برای سنجش مخلوط این دو اسید (نیتریک اسید و استیک اسید) موجود در اسید فاضل حاصل از فرایند تولید اکتوژن استفاده شده است. در این مقاله اسید فاضل حاصل از تولید ماده منفجره اکتوژن به روشهای کلاسیک و دستگاهی آنالیز گردید و ترکیب درصد اجزای آن مشخص شد. جزء اصلی آن، استیک اسید و بقیه اجزاء عبارتند از: نیتریک اسید، فرمیک اسید، آمونیم نیترات،  $HMX$ ،  $RDX$  و غیره، میباشند. جهت تثبیت و تأیید این روش از روش افزایش استاندارد استفاده شده است.

واژه های کلیدی: اسید فاضل، بازیابی،  $HMX$ ، هدایت سنجی، استیک اسید، pH متری

۱- کارشناسی ارشد

۲- استادیار

۳- کارشناسی ارشد

۴- کارشناسی ارشد

## ۱. مقدمه

امروزه بازیابی حلالهای پرمصرف و ارزشمند آلی و معدنی از پسابها بنا به دلایل زیست محیطی، صرفه اقتصادی و غیره یکی از مسایل مهم بشمار میرود. بازیابی این مواد و استفاده مجدد آنها باعث بالا رفتن راندمان کلی و ارزش اقتصادی این نوع فرایندها می باشد.

استیک اسید یکی از پرمصرف ترین اسیدهای کربوکسیلیک میباشد که در واکنشهای زیادی از آن استفاده می شود، برای مثال در سنتز استرهای استیک، بعنوان حلال در تهیه استات سلولز، محصولات دارویی و تولید بعضی مواد منفجره مانند هگزوژن و اکتوژن بکار می رود [۲ و ۱].

پساب حاصل از فرایند تولید اکتوژن (HMX) دوغابی است از استیک اسید و اجزای پر خطری مانند نیتریک اسید، آمونیوم نترات، RDX، HMX و دیگر ترکیبات نیترودار زنجیری (به صورت محلول در آن). وجود اینگونه مواد پر خطر، بازیابی استیک اسید را به روش تقطیر ساده غیر ممکن می سازد. هدف از این مقاله آنالیز اجزای سازنده اسید فاضل فرایند تولید ماده منفجره اکتوژن، اندازه گیری دقیق نیتریک اسید جهت خنثی سازی و نهایتاً بازیابی استیک اسید از آن میباشد. برای بازیابی استیک اسید عاری از هر گونه ناخالصی بایستی با یک باز مناسب نیتریک اسید موجود در آن را خنثی نموده، مواد منفجره با حساسیت زیاد را از بین برده و سپس استیک اسید را تحت شرایط معین تقطیر نمود. سابقاً از روشهای تیتراسیون حجم سنجی معمولی و تیتراسیون pH متری برای تعیین دقیق نیتریک اسید موجود در اسید فاضل استفاده شده است [۳ و ۴].

### ۱-۱- انواع روشهای سنجش نیتریک اسید در مجاورت استیک اسید

اسید فاضل فرایند تولید اکتوژن دارای مخلوط دو اسید قوی و ضعیف (نیتریک اسید و استیک اسید) میباشد که وجود نیتریک اسید و دیگر اجزای پر خطر دیگری مانند آمونیوم نترات، RDX، HMX و ترکیبات نیترودار زنجیری (به صورت محلول)، بازیابی استیک اسید را مشکل می سازد. بنابراین نیتریک اسید بایستی با یک روش مناسب دقیقاً اندازه گیری شده و توسط یک باز مناسب خنثی گردد.

سابقاً از روشهای تیتراسیون حجم سنجی معمولی و تیتراسیون pH متری جهت اندازه گیری دقیق مقدار نیتریک اسید موجود در اسید فاضل استفاده میکردند. که روش اول به علت محدودیت در انتخاب شناساگر، مشکلات و معایب خاص این روش و روش دوم به دلیل

حساسیت روش و نیاز به کالیبراسیون دقیق دستگاه pH متری جهت اجتناب از هر گونه خطا و همچنین بدلیل تشکیل محیط بافری، محدودیتهایی به همراه دارد.

در این مقاله برای اولین بار از روش تیتراسیون هدایت سنجی جهت تعیین دقیق مقدار نیتریک اسید در اسید فاضل استفاده شد. این روش بر پایه تحرک یونی اجزاء سازنده آن استوار میباشد که در صورت وجود اختلاف بین هدایت الکتریکی محلول اصلی، محلول تیتراژ و محصولات واکنش به راحتی قابل استفاده میباشد. این روش نسبت به روشهای فوق الذکر بدون محدودیت قابل اجراست.

### ۱-۲- روش تیتراسیون حجم سنجی

این روش بر روی یک حجم معین از محلول انجام میشود که در هر مرتبه شناساگر را تغییر داده و اختلاف بین تیتراژ بکار رفته برای تغییر رنگ شناساگر های مختلف در هر عمل را تعیین کرده و از آنجا مقدار دقیق اسیدهای مختلف را بدست می آورند.

### ۱-۳- روش تیتراسیون pH متری

مقدار مشخصی از محلول اسید فاضل را برداشته و الکتروود را بعد از شستشو با آب مقطر و محلول فاضل در داخل آن قرار میدهند. الکتروود را به pH متر کالیبر شده وصل کرده و دستگاه را در حالت اندازه گیری قرار میدهند. عدد pH را در ابتدا و بعد از هر افزایشی یادداشت نموده و از طریق رسم منحنی غلظت نسبت به حجم تیتراژ، نقطه اکی والان را محاسبه و از آنجا مقدار دقیق نیتریک اسید را بدست می آورند [۴].

### ۱-۴- روش تیتراسیون هدایت سنجی

این روش بر پایه تحرک یونی اجزای سازنده محلول اصلی، محلول تیتراژ و محصولات واکنش استوار میباشد. در این روش در صورت وجود اختلاف قابل توجهی بین هدایت الکتریکی محلول اصلی، محلول تیتراژ و محصولات واکنش به راحتی قابل استفاده میباشد. این روش نسبت به روشهای پیشین ساده بوده و محدودیتهای آنها را ندارد.

الکترولیتها به سه دسته قوی، ضعیف و متوسط که در غلظتهای زیاد هدایت آنها بالا بوده و در اثر رقت تغییرات هدایت آنها شدید نمیشوند، تقسیم میشوند.

### ۱-۵- مزایای روش تیتراسیون هدایت سنجی

با بررسی و تحلیل انواع روشهای فوق میتوان گفت که:

۱- این روش بعلاوه عدم نیاز به کالیبراسیون دقیق دستگاه از دقت و صحت بسیار بالایی برخوردار میباشد.

۲- در این روش بعلاوه عدم تاثیر تشکیل محیط بافری بر روی اندازه گیری هدایت محلول علاوه بر اندازه گیری دقیق نیتریک اسید در فاضل، اندازه گیری نقطه اکی والان دوم (نقطه خنثی شدن استیک اسید) نیز امکان پذیر میباشد.

۳- در این روش بدون ایجاد هیچگونه مزاحمتی نقطه اکی والان دوم (نقطه خنثی شدن استیک اسید) نیز قابل محاسبه میباشد.

### ۲. طبقه بندی انواع فاضلابهای شیمیایی

فاضلابهای شیمیایی خطرناک به چهار دسته طبقه بندی میشوند. چهار مشخصه آشکار یک فاضلاب شیمیایی خطرناک عبارتند از:

#### ۲-۱- فاضلابهای قابل اشتعال

بنا به تعریف یک مایعی که نقطه اشتعال آن کمتر از  $140^{\circ}\text{F}$  باشد یک فاضلاب قابل اشتعال نامیده میشود. یک جامد وقتی یک فاضلاب قابل اشتعال بشمار میرود که، در صورت اصطکاک یا جذب رطوبت، باعث ایجاد آتش شود یا در اثر احتراق شدید و مداوم متحمل یک تغییر شیمیایی ناگهانی گردد. یک ماده گازی متراکم یا اکسید کننده نیز جزء فاضلابهای قابل اشتعال طبقه بندی میشود.

#### ۲-۲- فاضلابهای خورنده

یک محلول آبی که pH آن مساوی یا کمتر از ۲ ( $\text{pH} \leq 2$ ) یا مساوی و بزرگتر از ۱۲/۵ ( $\text{pH} \geq 12/5$ ) باشد.

#### ۲-۳- فاضلاب واکنش دهنده(فعال)

یک فاضلاب فعال ماده ای است که بصورت معمولی ناپایدار بوده و متحمل تغییر شیمیایی شدید میشود، بدون آنکه منفجر شود. به طور شدید با آب وارد واکنش شده و مخلوطهای انفجاری تشکیل داده یا تولید گازهای مهلک می کند. همچنین موادی که توانایی انفجار و واکنشهای انفجاری را داشته باشد نیز یک فاضلاب فعال میباشد.

ضعیف و قوی بودن یک محلول الکترولیت به حلال و نوع الکترولیت بستگی دارد که اثر ثابت دی الکترونیک حلال از اهمیت بالایی برخوردار میباشد.

مطابق قانون کولن، نیروی جاذبه الکترواستاتیک بین دو ذره با بار مخالف (مانند یونها) با ثابت دی الکترونیک محیط جدا کننده یونها (حلال) نسبت عکس دارد. در یک محیط مانند آب که ثابت دی الکترونیک بالایی دارد، نیروی جاذبه یونها با بار الکترونیکی مخالف کوچک بوده و در نتیجه یونها آزادی بیشتری داشته و میتوانند جریان الکتروسیسته را بهتر هدایت کند. ولی در محیطهای با دی الکترونیک کمتر از ۳۰ جاذبه بالا بوده و اندازه گیری سخت میباشد. در محلولهای رقیق، یونها به اندازه کافی از هم دور بوده و تاثیر محسوسی روی یکدیگر ندارند ولی با افزایش غلظت فاصله یونها کمتر شده و لذا سرعت حرکت آنها تنزل کرده و در نتیجه هدایت اکی والان نیز کاهش می یابد و نیروی جاذبه بین یونها کاملاً از بین می رود و تفکیک الکترولیت به طور کامل صورت می گیرد و در نتیجه کلیه یونها می توانند آزادانه در انتقال جریان الکتروسیسته شرکت نمایند. قابلیت هدایت یونی بعضی از یونها طبق جدول ۱ لیست شده است.

روش تعیین هدایت الکترونیکی را می توان برای تعقیب تیتراسیون بکار برد به شرطی که اختلاف واضحی بین هدایت الکترونیکی محلول اصلی، محلول تیتراژ و محصولات واکنش وجود داشته باشد. دانستن ثابت پیل ضروری نیست زیرا مقادیر نسبی برای تعیین نقطه اکی والان کافی خواهد بود. ولی لازم است که فاصله بین الکترودها در طول تیتراسیون تغییر نکند. هدایت الکترونیکی حاصل از هر یون متناسب با غلظت آن (در درجه حرارت ثابت) می باشد [۵].

جدول ۱- قابلیت هدایت یونی بعضی از یونها

هدایت یونی ( $\text{S.Cm}^2.\text{mol}^{-1}$ )	نوع یون	ردیف
۳۴۹/۸۱	$\text{H}_3\text{O}^+$	۱
۱۹۸/۵	$\text{OH}^-$	۲
۷۳/۵	$\text{NH}_4^+$	۳
۷۱/۴۶	$\text{NO}_3^-$	۴
۴۰/۹	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	۵
۵۴/۶	$\text{HCOO}^-$	۶
۵۰/۱	$\text{Na}^+$	۷

## ۲-۴- فاضلابهای سمی

فاضلابهای که شامل اجزایی باشند که حد مجاز غلظت آن مساوی یا بزرگتر از داده های نشان داده شده در جداول مرجع باشند، جزء فاضلابهای سمی طبقه بندی میشود. این داده ها به صورت جداول استاندارد در اکثر مراجع سم شناسی موجود میباشد. در این روش علاوه بر تولید اکتوزن به عنوان محصول اصلی وجود اجزای خطرناک مانند: RDX، آمونیوم نیترات، استیک اسید، نیتریک اسید و ترکیبات نیترودار زنجیری و حلقوی (حاصل از شکسته شدن حلقه هگزامین) به صورت محلول در اسید فاضل به اثبات رسیده است که با توجه به طبقه بندی فاضلابهای شیمیایی خطرات و ماهیت اجزای موجود در اسید فاضل فرایند تولید اکتوزن میتوان نتیجه گرفت که این سباب شامل موارد ۲، ۳ و ۴ میشود [۲].

## ۳. دلایل بازیابی استیک اسید

علت اصلی بازیابی استیک اسید از پسابهای صنعتی صرفه اقتصادی و دلایل زیست محیطی آن میباشد. آقای براون دلایل بازیابی استیک اسید را بطور کلی در موارد ذیل خلاصه کرده است و بازیابی آنرا ضروری می داند:

۳-۱- زیست پذیری تکنولوژی<sup>۱</sup>

۳-۲- ایمنی روش<sup>۲</sup>

۳-۳- بالا بودن بازده کلی فرایند

۳-۴- ساماندهی فرایند<sup>۳</sup>

به هر حال وجود اسیدهای کربوکسیلیک در پسابها زمانی که پساب مربوطه از لحاظ بیولوژیکی قابل اکسید شدن باشد باعث بروز یک سری مشکلاتی میشود، بطوریکه این اسیدها به لجن فعال شده تبدیل میشود که خواص ته نشینی ضعیفی داشته و جداسازی آنرا مشکل میسازد. حضور محلول این اسیدها در فاضلابها باعث افزایش مقدار اکسیژن درخواستی (BOD) شده و بنابراین جداسازی آنرا از فاضلاب الزامی میکند [۴].

## ۴. روش کار

## ۴-۱- روش کار با تیتراسیون pH متری

۲۰ میلی لیتر از اسید فاضل را برداشته و در یک بشر ۴۰۰ میلی لیتری

ریخته و سپس سل pH متر را شسته و به دستگاه pH متر کالیبره شده وصل نموده و دستگاه را در حالت اندازه گیری قرار میدهیم. در این حالت pH و میلی لیتر تیتراژ را در نقطه صفر و بعد از هر افزایشی تا پایان نقطه خنثی شدن کامل نیتریک اسید یادداشت نموده و از طریق رسم منحنی pH بر روی میلی لیتر (مطابق شکل ۱) تیتراژ، غلظت در نقطه خنثی شدن اسید بدست آورده می شود. ناگفته نماند که تیتراسیون با محلول آمونیاک ۲۵ درصد (نرمالیت ۱۳/۳۸) انجام گرفته و ۱/۲ میلی لیتر از آن تا رسیدن به نقطه اکی والان اسید مصرف گردید. با توجه به محاسبات انجام گرفته غلظت اسید در فاضل برابر ۰/۸ نرمال و مقدار آن در اسید فاضل حدوداً ۶/۵ درصد می باشد.

## ۴-۲- روش کار با تیتراسیون هدایت سنجی

یک میلی لیتر از اسید فاضل را برداشته و به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رساندیم. سپس کل ۱۰۰ میلی لیتر را در یک بشر ۴۰۰ میلی لیتری بلند ریخته و سل هدایت سنج را شسته و به دستگاه هدایت سنج وصل کردیم و دستگاه را در حالت اندازه گیری قرار دادیم. هدایت اولیه و هدایت بعد از هر افزایشی از تیتراژ فوق الذکر (محلول آمونیاک ۲۵ درصد با نرمالیت ۱۳/۳۸) را تا پایان خنثی شدن کامل هر دو اسید (نیتریک اسید و استیک اسید) یادداشت نمودیم (نقطه خنثی شدن نیتریک اسید در ۴ میلی لیتری و نقطه خنثی شدن استیک اسید در حدود ۸۰ میلی لیتری از تیتراژ میباشد) و از طریق رسم منحنی هدایت بر میلی لیتر تیتراژ (مطابق شکل ۲) نقطه اکی والان هر دو اسید را محاسبه و از آنجا مقدار دقیق هر دو اسید و درصد آنها را محاسبه نمودیم که نتایج در جدول (۲) گزارش شده است.

## ۵. تعیین مقدار فرمیک اسید

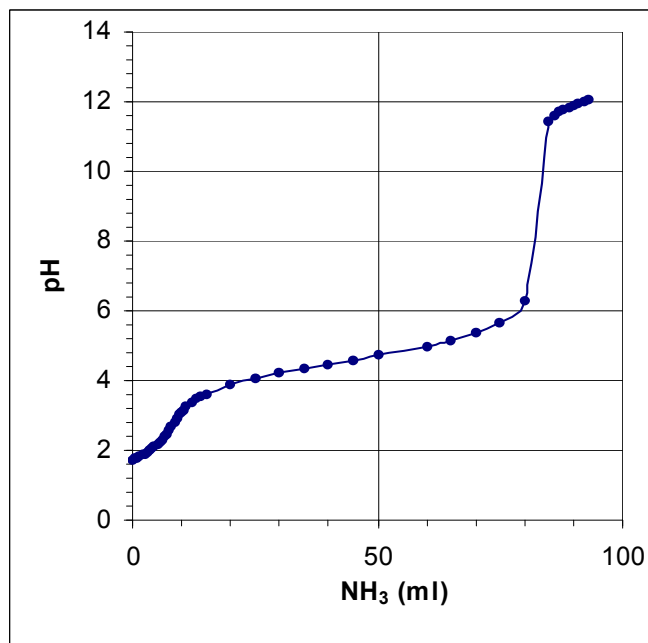
مقدار ۵ گرم از اسید فاضل را برداشته و ۵ گرم سدیم استات، ۴۰ میلی لیتر محلول ۵ درصد جیوه کلرید (II) و ۳۰ میلی لیتر آب مقطر در یک بالن سه دهانه ریخته و برای مدت ۲ ساعت رفلکس کردیم. رسوب حاصله  $Hg_2Cl_2$  را صاف و در دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد در آون خشک کرده و وزن نمودیم (۰/۲۹۵ گرم). درصد فرمیک اسید از فرمول زیر محاسبه شد. تکرار آزمایش نشان میدهد که درصد فرمیک اسید در رنج ۰/۴۵ - ۰/۵۵ میباشد [۶].

$$\text{وزن نمونه}/۱۰۰ \times ۰/۰۹۷۵ \times \text{وزن رسوب } Hg_2Cl_2 = \%HCOOH$$

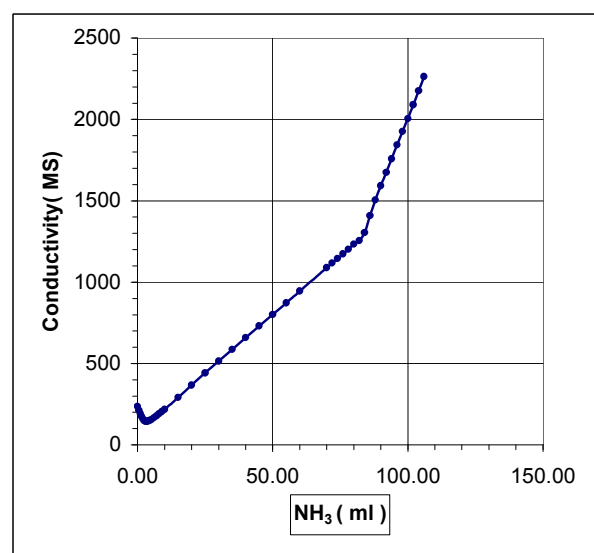
1- Viability of the technology

2- Safety

3- Logistics of the process



شکل (۱): منحنی تیتراسیون pH متری اسید فاضل



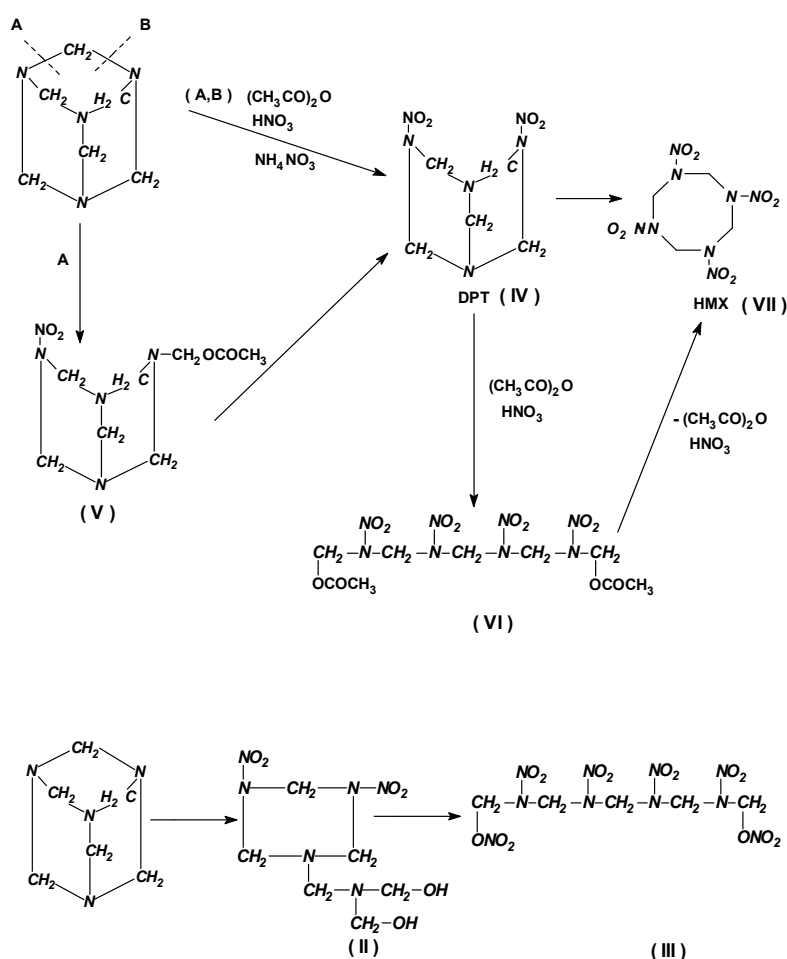
شکل (۲): منحنی هدایت سنجی اسید فاضل

#### ۶. تعیین مقدار اکتوژن و هگزوژن در اسید فاضل

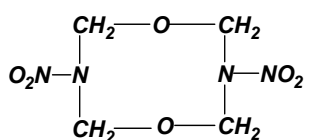
مقدار معینی از اسید فاضل را برداشته و بوسیله آب تا حدود ۲۰ برابر رقیق کردیم. رسوب صاف شده و وزن شد و سپس بوسیله روش ساده وزن سنجی درصد اکتوژن و هگزوژن مشخص گردید. تکرار آزمایش مقدار RDX و HMX موجود در اسید فاضل را در حدود ۰/۲۲٪ نشان داد که نتایج آن در جدول (۱) گزارش شده است [۶].

#### ۷. نتایج و بحث

ساده ترین و قدیمی ترین روش تهیه نیتروآمینهای حلقوی (HMX و RDX) از طریق نیتراسیون هگزامین میباشد که ترکیب درصد محصولات ایجاد شده شدیداً به پارامترهایی از قبیل: درجه حرارت واکنش، غلظت استیک اسید، غلظت آمونیم نترات و استیک انیدرید میباشد.



شکل ۳- مکانیسم تبدیل هگزامین به محصول اصلی و واسطه



3,7-Dinitro - 3,7 - Daza - 1,5 - Dioxza - cyclo Octan (I)

طبق بررسیهای طیفی <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C - NMR اسید فاضل حاصل از فرایند تولید RDX و HMX از طریق نیترولیز هگزامین، وجود محصولات جانبی و حد واسطه‌های متنوعی را در آن مسجل کرده است. این محصولات اکثراً محلول در آب بوده و در اثر فیلتراسیون به اسید فاضل منتقل می شود. این ترکیبات ناپایدار بوده و واکنشهای مختلفی که عمدتاً گرمازا هستند در اسید فاضل اتفاق می افتند.

با تغییر شرایط و پارامترهای مذکور میتوان نسبت HMX/RDX را در محصول اصلی تغییر داد که این عمل برای اولین بار توسط بکمن و همکارانش انجام گرفت و آنها مخلوطی تولید کردند که بیش از ۷۳ درصد اکتوژن داشت. انواع محصولات حاصل از شکسته شدن مولکول هگزامین در شکل (۳) نشان داده شده است. طبق نظر آقای رایب و همکارانشان (Wright et al) ترکیب (۳) - ۷ دی نیترو - ۱، ۳، ۵، ۷ - تترا آزا سیکلو [۱، ۳، ۳] نونان<sup>۱</sup> در اثر واکنش با نیتریک اسید ۹۹ درصد و آمونیم نیترات به ترکیب ۳، ۷ - دی نیترو و ۳، ۷ - دی آزا - ۱، ۵ - دی اگزا سیکلواکتان (I) تبدیل می شود.

1- DPT

حال بعد از خنثی سازی کامل نیتریک اسید، جزء اصلی فاضل (استیک اسید) تحت خلاء تقطیر شده و اجزاء فاضل HMX مانند نیتریک اسید، استیک اسید، آب، فرمیک اسید، RDX و HMX بصورت کمی و بقیه اجزاء بصورت کیفی آنالیز شدند (جدول ۲).

جدول ۲- نیتریک درصد اجزای اسید فاضل فرایند تولید HMX

ردیف	اجزاء	درصد وزنی (%w)
۱	استیک اسید	۶۵-۶۹
۲	نیتریک اسید	۶۳-۷
۳	HMX/RDX	۰/۲۰-۰/۲۵
۴	فرمیک اسید	۰/۴۵-۰/۵۵
۵	آب	۱۱-۱۳
۶	باقیمانده	۱۰/۲-۱۷/۰۵

وجود این ترکیبات در اسید فاضل در فرایند جداسازی استیک اسید نامطلوب بوده و همین امر جداسازی آن را الزامی می سازد [۷].

### ۸. نتیجه گیری

در این مقاله علاوه بر مرور روشهای پیشین اندازه گیری نیتریک اسید در مجاورت استیک اسید و سایر اجزاء پرخطر سازنده اسید فاضل حاصل از فرایند تولید ماده منفجره HMX، روش ایمن تیتراسیون هدایت سنجی برای اولین بار بمنظور آنالیز اسید فاضل حاصل از فرایند HMX بکار برده شده و نتایج حاصل از تکرار پذیری منطقی و خوبی برخوردار بود.

صحت و دقت روش با تزریق مقادیر مشخصی از نیتریک اسید (۰/۵ و ۱ و ۱/۵ میلی لیتر) به نمونه اصلی بوسیله روش افزایش استاندارد تایید شده است. نیتریک اسید موجود در اسید فاضل فرایند تولید HMX در مجاورت استیک اسید دقیقاً اندازه گیری گردیده و توسط یک باز مناسب (آمونیاک) خنثی شد.

### ۹. مراجع

- [1]. Tadeuz Urbansky, "Chemistry and Technology of Explosives" Institute Of Organic Chemistry and Technology (1978) Volume 3, p. 77 127.
- [2]. "CDPHE Hazardous Waste Identification Guidance Document" Colorado Department of public health and environment, May 2003.
- [3]. W.V Brovn "Chemical Engineering Progress" Volume 59, NO. 10 1963 P. 65 68
- [4]. Exicom India Pvt.Ltd "Recovery of Acetic Acid from Spent Liquor of HMX Plant" Chemical Engineering World" Volume.34 NO.5 (1999) P. 81-86.
- [5]. دکتر مفیدی، جمشید، الکترو شیمی، انتشارات دانشگاه تهران، صفحات ۳ الی ۷۷، بهمن ماه ۱۳۶۸.
- [6]. Frank. j. welcher " Standard Methods of Chemical Analysis " Litton Educational Publishing, Inc, London, (1975) Volume.2, part. A, p. 588- 589.
- [7]. Ju Chen and Fuping Lli " Study of Nitrolysis of HA NMR- Spectroscopy" Xian Modern Chemistry Research Institue China (1981) p. 65-68