



دانشگاه صنعتی امیر کبیر (پلی تکنیک تهران)  
دانشکده مهندسی شیمی

پایانامه کارشناسی ارشد (مهندسی شیمی  
پیشرفته)

بررسی تهیه سولفات پتاسیم با درصد خلوص  
بالا به روش تبادل یونی با استفاده از  
تبادل گره‌های کاتیونی

نگارش:

بابک صادق بارنجی

استاد راهنما:

دکتر محمد ادریسی

سال تحصیلی ۸۷-۸۵



دانشگاه صنعتی امیرکبیر  
(پلی تکنیک تهران)

بسمه تعالی

تاریخ:  
شماره:

فرم اطلاعات پایان نامه  
کارشناسی - ارشد و دکترا

معاونت پژوهشی  
فرم پروژه تحصیلات تکمیلی ۷

مشخصات دانشجو:

نام و نام خانوادگی: بابک صادق بارنجی دانشجوی آزاد ■ بورسیه  
شماره دانشجویی: ۸۴۱۲۲۰۴۰ دانشکده: مهندسی شیمی گروه: پیشرفته  
معادل

مشخصات استاد راهنما:

نام و نام خانوادگی: دکتر محمد ادیسی  
درجه و رتبه: استاد تمام

مشخصات استاد مشاور:

نام و نام خانوادگی: ----  
درجه و رتبه:  
نام و نام خانوادگی: ----  
درجه و رتبه:

عنوان پایان نامه به فارسی:

بررسی سنتز سولفات پتاسیم با درصد خلوص بالا به روش تبادل یونی با استفاده از تبادلگرهای کاتیونی

عنوان پایان نامه به انگلیسی: Study Of Synthesis Potassium Sulfate With Ion Exchange Method By Using of Cation Exchanger

نوع پروژه: کارشناسی ■ کاربرد  ارشد ■ بنیادی  دکترا  توسعه‌ای  نظری  سال تحصیلی: ۸۵-۸۶

تاریخ شروع: ۸۵/۲/۱ تاریخ خاتمه: ۸۶/۸/۶ تعداد واحد: ۶ سازمان تأمین کننده اعتبار: سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی

واژه‌های کلیدی به فارسی: رزین- مبادله کننده یونی- ستون تعویض یون

واژه‌های کلیدی به انگلیسی: Biotrickling filter, Hydrogen sulfide, Lava rock, Thiobacillus thioparus

|                   |             |           |         |        |      |       |             |              |
|-------------------|-------------|-----------|---------|--------|------|-------|-------------|--------------|
| تعداد صفحات ضمیمه | تعداد مراجع | واژه‌نامه | نقشه    | نمودار | جدول | تصویر | تعداد صفحات | مشخصات ظاهری |
| ۱۴                | ۲۹          |           |         |        |      |       | ۲۰۷         |              |
| انگلیسی ■         | فارسی ■     | چکیده     | انگلیسی |        |      |       | فارسی ■     | زبان متن     |
| یادداشت           |             |           |         |        |      |       |             |              |

نظرها و پیشنهادهای به منظور بهبود فعالیت‌های پژوهشی دانشگاه

استاد: دکتر محمد ادیسی

دانشجو بابک صادق بارنجی

امضاء استاد راهنما: تاریخ:

۱: ارائه به معاونت پژوهشی به همراه یک نسخه الکترونیکی از پایان نامه و فرم اطلاعات پایان نامه بصورت PDF همراه چاپ چکیده (فارسی انگلیسی) و فرم اطلاعات پایان نامه

۲: ارائه به کتابخانه دانشکده (شامل دو جلد پایان نامه به همراه نسخه الکترونیکی فرم در لوح فشرده طبق نمونه اعلام شده در صفحه خانگی کتابخانه مرکزی) مرکزی

## تشکر و قدر دانی

خداوند متعال را سپاس که در سایه توجهات و عنایاتش، آنچه بر عهده ام بود، تا حد توان ادا نمودم. اکنون که این پروژه به اتمام رسیده است، لازم می دانم از استاد ارجمند، جناب آقای دکتر محمد ادیسی استاد راهنما پروژه کارشناسی ارشد خود، که در طی این مدت همواره از راهنمایی های ارزنده ایشان برخوردار بوده ام صمیمانه و خالصانه تشکر می نمایم.

هم چنین از جناب آقای دکتر ذکایی و خانم دکتر روحانی به سبب همکاریهای فکری ایشان و مسئولین تحقیق توسعه شرکت پتروشیمی بندر امام به خاطر زحماتی که در انجام تحقیقات آزمایشگاهی متقبل شده اند سپاسگزارم.

## چکیده

سولفات پتاسیم بدلیل اهمیت در صنایع مختلف به روشهای متفاوت (سنتز و جز آن) تولید و به بازار عرضه می‌شود. مصرف عرضه می‌شود. سنتز باروش مانهایم، از مهمترین متدهای تولید این ماده محسوب می‌شود، با این حال بدلیل هزینه‌های بالا و آلودگی حرارتی محیط زیست در استفاده از کوره‌های با دمای زیاد، این روش مشکلات عدیده‌ای در پی دارد به همین سبب در این پروژه یک روش بر اساس پدیده تعویض یون در تولید این محصول ارائه شده است. صرف نظر از بخش اول این پروژه که در آن روش‌های متداول تهیه سولفات پتاسیم عنوان شده است، دو بخش دیگر زمینه‌های تئوری و عملی مختلفی از این فرایند را به همراه نتایج تحقیقات آزمایشگاهی ارائه می‌کند.

تعویض یون را می‌توان یک توزیع مجدد دو یا چند نوع یون بین دو فاز مایع دانست: یک فاز مایع خارجی و یک فاز مایع داخلی (محبوس در داخل یک واسطه جامد). این یونهای جابجا شونده (که یونهای متقابل نام دارند) ممکن است کاتیون و یا آنیون باشد که در حالت اول تعویض کننده را کاتیونی و در حالت دوم آنیونی گویند. شبکه جامد تعویض کننده دارای بار مخالف یونهای متقابل است که از نظر بزرگی برابر با مجموع بارهای یونهای متقابل موجود در آنست. بنابراین تعویض کننده عملاً از نظر الکتریکی خنثی است. هر مبادله کننده را می‌توان شامل اجزاء زیر دانست:

یک شبکه‌ی سه بعدی جامد

گروه‌های قابل یونیزاسیون متصل به شبکه پلیمری

یک حلال

و در بعضی موارد اجزاء زیر نیز اضافه می‌گردد:

۴- یک یا چند حلال دیگر

۵- جذب شونده‌های الکترولیت و یا غیر الکترولیت

امروزه طیف وسیعی از تعویض کننده‌ها (از لحاظ ساختمان و خواص) وجود دارند که مهمترین آنها عبارتند از: رزین‌های آلی تعویض یون، ذغالهای تعویض یون، مبادله کننده‌های معدنی و مبادله گرهای غیر آلی مصنوعی. زئولیت‌های مهمترین گروه از دسته سوم هستند که بعلت یکنواخت بودن کانال‌ها و حفرات آنها بیشتر بعنوان غربال‌های مولکولی و یا کاتالیست واکنش‌ها استفاده می‌شوند. در

حال حاضر مبادله کننده‌های غیر آلی مصنوعی نیز ساخته می‌شوند که بسیار به ژئولیت‌ها شبیه و تقریباً دارای همان کاربرد هستند. ذغال‌های تعویض یون نیز، اگر چه دارای این خاصیت می‌باشند. اما به دلیل فاکتورهای نامناسب (راندمان، عمر مفید و.....) کاربرد محدودی دارند. رزین‌های آلی که بر پایه کولپیمرهایی مانند استایرن - دی وینیل بنزن و یا متیل آکریلات - دی وینیل بنزن ساخته می‌شوند. بدلائل متعدد، عرصه‌های مختلف صنعت تعویض یون را بخود اختصاص داده‌اند. عمر مفید زیاد، سرعت بالای تعویض یون، امکان بهبود خواص و ایجاد ویژگیهای مورد نظر، از جمله این عوامل هستند. در این پروژه نیز، یک رزین کاتیونی قوی بر پایه استایرن-دی وینیل بنزن، برای تحقیقات مورد استفاده قرار گرفته است.

مهمترین جنبه‌هایی که در مورد یک تعویض کننده مطرح می‌شوند، عبارتند از تعادلات و سینتیک تعویض. در زمینه اول چهار نوع تعادل متصور است:

۱- تعادل با حلال (تورم)

۲- تعادل در جذب الکتروولیت

۳- تعادل در جذب غیر الکتروولیت

۴- تعادل تعویض یون

که در این میان سه مورد اول فقط برای رزین‌ها اهمیت پیدا می‌کند. بطور کلی، عکس العمل یک مبادله‌گر در قبال الکتروولیت و غیر الکتروولیت، کاملاً متفاوت است. به سبب وجود نیروهای الکترواستاتیک، یک رزین، الکتروولیت را از خود می‌راند، اما به دلیل فقدان این نیروها، در هنگام جذب غیر الکتروولیت مقاومت چندانی از خود بروز نمی‌دهد.

تعادل تعویض یون مهمترین تعادل از میان موارد فوق است. پارامترهای مختلفی مثل فاکتور جداسازی، ضریب انتخابگری و ضریب توزیع برای توصیف این تعادل به کار می‌روند. وجود یک فاکتور جداسازی مخالف واحد، نشانگر ترجیح یک یون دیگر توسط رزین است. این انتخابگری به عوامل مختلفی نظیر ظرفیت و اندازه یون، نوع، حلال، ساختمان رزین، نوع گروه‌های فیکس یونی رزین، درجه پیوند عرضی و ... بستگی دارد که با مدل‌های مختلف قابل توصیف است.

دومین زمینه شایان بررسی، سینتیک تعویض یون می‌باشد. در اغلب موارد این پدیده یک واکنش شیمیایی نیست، بلکه صرفاً یک فرایند وابسته به نفوذ است: نفوذ همزمان یون‌ها از داخل محلول به

رزین و بالعکس. در توصیف مکانیسم این پدیده می‌توان سه مرحله نفوذ فیلمی، نفوذ در فصل مشترک رزین و محلول و نفوذ میان ذره‌ایی را برشمرد که بطور سری انجام می‌شوند. در اکثر موارد نفوذ در فصل مشترک بسیار سریع بوده و هیچگونه مقاوتی در برابر تعویض یون نشان نمی‌دهد. از این رو در بیشتر سیستم‌های مربوطه یکی از دو مرحله نفوذ فیلمی و نفوذ میان ذره‌ای کنترل کننده سرعت تعویض هستند. در هر صورت می‌توان عوامل ذیل را در سرعت یک و یا هر دو مرحله موثر دانست: ضریب نفوذ متقابل یونها در فاز رزین و فاز محلول، شعاع ذره، ظرفیت رزین، طبیعت گروه-های یونی فیکس، درجه پیوند عرضی، ضریب انتخابگری، غلظت محلول، دما، شدت جریان (در ستون) و شدت همزدن (در عملیات ناپیوسته).

مهمترین وسایل تعویض یون ستون‌ها هستند که نوع بستر ثابت آن متداولتر است. هنگامی که یک خوراک حاوی B وارد ستون به فرم A می‌شود، در هر لحظه سه ناحیه در ستون وجود دارد: یک ناحیه بالایی که در هر دو فاز شامل یون B است، یک ناحیه پایینی که فقط شامل یون A می‌باشد و یک ناحیه میانی موسوم به ناحیه تعویض که حاوی هر دو نوع یون در هر دو فاز است. شکل ناحیه اخیر، معمولاً با حرکت در طول ستون تغییر می‌کند. در مواردی نیز این ناحیه، به یک شکل ثابت و پایدار (نمایه ثابت) می‌رسد. اصولاً عملکرد یک ستون را با شکل ناحیه مذکور در حین خروج از ستون (منحنی غلظت خروجی) می‌سنجند. در مدل کردن رفتار ستون، سعی بر این است که منحنی غلظت خروجی را بر اساس پارامترهای تعادلی و سینتیکی توصیف و بر پایه آن عملکرد ستون را در شرایط عملیاتی گوناگون پیشگویی کنند. مدل‌های متعددی برای این امر بسط داده شده‌اند:

۱- یک مدل ممکن است بر پایه این فرض که مرحله کنترل کننده نفوذ، مکانیسم F (فیلمی) و یا مکانیسم P (میان ذره‌ای) است، بنا نهاده شده باشد.

۲- ایجاد یک نمایه ثابت می‌تواند اساس یک سری از مدل‌ها قرار گیرد.

۳- فرض وجود تعادل بین رزین و محلول در لایه‌های مختلف ستون نیز به تئوری‌های تعادلی می‌انجامد.

تمام مدل‌های فوق بسته به وجود شرایط خاصی در رزین هستند، اما:

۴- مدل عمومی توماس (که در تمام شرایط فوق نیز قابل استفاده است)، بر اساس تشابه ظاهری فرایند تعویض یون با یک واکنش شیمیایی برگشت پذیر از درجه ۲ پایه‌ریزی شده است. تحقیقات

نشان داده است، مدل اخیر می‌تواند در توصیف کمی بسیاری از ستون‌ها که مکانیسم اصلی در آنها نفوذ است، با موفقیت بکار رود.

از این رو در این پروژه نیز مدل مذکور، مهمترین مدل برای بررسی پدیده تعویض یون در تولید سولفات پتاسیم به شمار می‌آید. بر اساس هر یک از مدل‌های فوق الذکر، معمولاً چندین راه برای آنالیز نتایج تجربی وجود دارد که از این بین می‌توان به آنالیز شیب نقطه میانی، آنالیز آزمایشگاه کوپل، آنالیز نتایج حاصل از طول متغیر ستون و ... اشاره کرد.

آنچه را که در این پروژه بعنوان تحقیقات آزمایشگاهی بر روی یک رزین کاتیونی نمونه انجام شده است، می‌توان به صورت زیر فهرست کرد:

۱- آماده سازی رزین برای انجام آزمایشگاههای استاتیک و دینامیک

۲- تعیین مشخصات مهم رزین (درصد آب، ظرفیت کل، دانسیته و...)

۳- تعیین ایزوترم تعویض یون

آزمایشهای دینامیک شامل پریودهای احیاء و اشباع رزین در غلظت‌ها و دبی‌های گوناگون خوراک سپس بر اساس آزمایشهای فوق و روش‌های مختلف تجزیه و تحلیل داده‌ها، پارامتری‌های مهم سیستم مانند فاکتور جداسازی و ضرایب انتقال جرم (ویا ثابت سرعت واکنش ظاهری) تعیین، و تغییرات شرایط عملیاتی بررسی و فرموله می‌شوند. این فرمولاسیون امکان می‌دهد که بتوان فاکتور جداسازی و ضرایب انتقال جرم را در شرایط عملیاتی دیگر (متفاوت با آنچه در آزمایشها انجام گشته) تعیین و برای Scale Up و پیشگیری رفتار ستون‌های صنعتی بکار برد. همچنین شرایط بهینه بطور کمی مورد بحث قرار می‌گیرد. علاوه بر این، در انتهای پایان‌نامه بر پایه داده‌های موجود در مراجع برای رزین‌های آنیونی معمولی، فرایند تولید سولفات پتاسیم با این نوع رزین بطور مفصل مطالعه شده و نتیجه گرفته می‌شود که در تولید نمک مورد بحث با این نوع رزین، راندمان بالاتری نسبت به نوع کاتیونی قابل دستیابی است. شرایط بهینه در این روش نیز بررسی می‌گردند.

کلمات کلیدی:

تبادل یون<sup>۱</sup>، رزین<sup>۲</sup>، سولفات پتاسیم<sup>۳</sup>، کاتیون و آنیون<sup>۴</sup>

<sup>1</sup> Ion Exchanger

<sup>2</sup> Resin

<sup>3</sup> Potassium Sulphate

<sup>4</sup> Cation & Ionion

## فهرست

| صفحه | عنوان  |
|------|--|
| ۱    | مقدمه  |
|      | بخش اول: سولفات پتاسی                        |
|      | ۳  |
| ۴    | فصل اول : کودهای پتاسیم دار                  |
| ۵    | ۱) کودهای پتاسیم                             |
| ۶    | ۱) اهمیت اقتصادی کودهای پتاسیم دار           |
| ۷    | ۱) تولید سولفات پتاسیم                       |
|      | بخش دوم: تعویض یون و تئوری آن                |
|      | ۸  |
| ۱۰   | فصل دوم: خواص عمومی و ساختمان تعویض کننده ها |
| ۱۱   | ۲-۱) ساختار کلی و خواص عمومی                 |
| ۱۳   | ۲-۲) تعویض یون، جذب و اکنش شیمیایی           |
| ۱۴   | ۲-۳) طبقه بندی مبدل‌های یونی                 |
| ۱۴   | ۲-۳-۱) مبدل‌های یونی معدنی                   |
| ۱۶   | ۲-۳-۲) تعویض کننده های غیرآلی مصنوعی         |
| ۱۶   | ۲-۳-۳) ذغال‌های تعویض یون                    |
| ۱۷   | ۲-۳-۴) رزین‌های آلی تعویض یون                |
| ۱۷   | ۲-۳-۵) مبدل‌های یونی با خواص ویژه            |
| ۱۷   | ۲-۳-۵-۱) مبدل‌های یونی مایع                  |
| ۱۸   | ۲-۳-۵-۲) رزین‌های رنگ زدا                    |
| ۱۹   | ۲-۳-۵-۳) مبدل‌های با انتخابگری بالا          |
| ۱۹   | ۲-۳-۵-۴) رزین‌های Retardation                |
| ۱۹   | ۲-۳-۶) سایر مبدل‌های یونی                    |
| ۲۰   | ۲-۳-۷) مقایسه مبدل‌های یونی                  |
| ۲۱   | ۲-۴) ظرفیت تعویض یون                         |
| ۲۱   | ۲-۴-۱) ظرفیت وزنی                            |
| ۲۱   | ۲-۴-۲) ظرفیت حجمی                            |
| ۲۲   | ۲-۴-۳) ظرفیت ظاهری                           |
| ۲۳   | ۲-۴-۴) ظرفیت دینامیکی                        |
| ۲۴   | فصل سوم: رزین‌های آلی تعویض یون              |
| ۲۵   | ۳-۱) گروه بندی رزین‌ها : گروه‌های عامل       |
| ۲۵   | ۳-۲) اصول کلی تهیه رزین‌ها : ماتریس          |
| ۲۷   | ۳-۳) رزین‌های کاتیونی                        |
| ۲۸   | ۳-۳-۱) فرایندهای پلی کندانسیون               |



|    |   |
|----|---|
| ۳۲ | فرایندهای پلیمریزاسیون اضافی (۲-۳-۳)        |
| ۳۴ | رزین‌های آنیونی (۴-۳)                       |
| ۳۵ | فرآیندهای پلی‌کنداسیون (۱-۴-۳)              |
| ۳۸ | فرایندهای پلیمریزاسیون اضافی (۲-۴-۳)        |
| ۴۰ | رزینهای میکروپوروس و ماکروپوروس (۵-۳)       |
| ۴۲ | پایداری رزین‌ها (۶-۳)                       |
| ۴۳ | تولید و مصرف رزین‌ها در اشل صنعتی (۷-۳)     |
| ۴۶ | <b>فصل چهارم: تعادل در تعویض کننده‌ها</b>   |
| ۴۷ | انواع تعادل، تئوری‌ها و مدل‌ها (۱-۴)        |
| ۵۰ | تعادل با حلال (۲-۴)                         |
| ۵۱ | پارامتری‌های موثر بر تورم (۱-۲-۴)           |
| ۵۳ | فرمولاسیون تعادل با حلال (۲-۲-۴)            |
| ۵۶ | جذب غیر الکترولیت (۳-۴)                     |
| ۵۷ | فاکتورهای موثر بر جذب غیر الکترولیت (۱-۳-۴) |
| ۵۹ | جذب الکترولیت (۴-۴)                         |
| ۶۰ | پتانسیل Donnan (۱-۴-۴)                      |
| ۶۱ | فاکتورهای موثر در جذب الکترولیت (۲-۴-۴)     |
| ۶۲ | جذب الکترولیت از دیدگاه کمی (۳-۴-۴)         |
| ۶۴ | تعادل تعویض یون (۵-۴)                       |
| ۶۴ | تعاریف (۱-۵-۴)                              |
| ۶۶ | اثر ظرفیت یون‌های متقابل بر تعادل (۲-۵-۴)   |
| ۶۸ | انتخابگری و عوامل موثر بر آن (۳-۵-۴)        |
| ۷۲ | بحث کمی تعادل تعویض یون (۴-۵-۴)             |
|    | اثر شرایط عملیاتی بر روی فاکتور (۵-۵-۴)     |
| ۷۴ | جداسازی                                     |
| ۷۶ | <b>فصل پنجم: سینتیک تعویض یون</b>           |
| ۷۷ | مکانیسم تعویض یون (۱-۵)                     |
| ۷۸ | مرحله‌ی تعیین کننده سرعت (۲-۵)              |
| ۸۰ | معیار (۱-۲-۵)                               |
| ۸۰ | تشخیص عملی مرحله تعیین کننده سرعت (۲-۲-۵)   |
| ۸۲ | ضخامت فیلم سیال (۳-۲-۵)                     |
| ۸۳ | قوانین حاکم بر سرعت تعویض یون (۳-۵)         |
| ۸۳ | تعویض ایزوتوپیک (۴-۵)                       |
| ۸۳ | کنترل ایده آل با مکانیسم P (۱-۴-۵)          |
| ۸۶ | کنترل ایده آل با مکانیسم F (۲-۴-۵)          |
| ۸۶ | تعویض یون (۵-۵)                             |
| ۸۷ | معادله Nernst-Plank (۱-۵-۵)                 |

|    |  |
|----|--|
| ۸۸ | ۲-۵-۵) کنترل با مکانیسم p                |
| ۹۰ | ۳-۵-۵) کنترل با مکانیسم F                |
| ۹۲ | ۶-۵) نتایج بررسی‌های کمی و کیفی          |
| ۹۳ | ۷-۵) انحراف از سیستم واقعی               |
| ۹۴ | ۸-۵) قوانین ساده سرعت تعویض یون          |
| ۹۷ | ۱-۸-۵) مدل پوسته پیش رونده               |
| ۹۸ | ۹-۵) ضرایب نفوذ در تعویض کننده‌ها        |
| ۹۸ | ۱-۹-۵) محیط متخلخل و پدیده نفوذ          |
|    | ۵-۹-۲) وجود ضریب نفوذ موثر یکتا          |
|    | ۹۹                                       |
|    | ۳-۹-۵) ارتباط ضرایب نفوذ در محلول و رزین |
|    | ۱۰۰                                      |
|    | ۴-۹-۵) شواهد تجربی                       |
|    | ۱۰۲                                      |
|    | <b>فصل ششم: ستون‌های تعویض یون</b>       |
|    | <b>۱۰۳</b>                               |
|    | ۱-۶) نگاهی کلی به ستون‌های تعویض یون     |
|    | ۱۰۴                                      |
|    | ۲-۶) بررسی کیفی                          |
|    | ۱۰۷                                      |
|    | ۱-۲-۶) اثر نوع تعادل                     |
|    | ۱۰۷                                      |
|    | ۲-۲-۶) فاکتورهای موثر                    |
|    | ۱۱۰                                      |
|    | ۳-۲-۶) درجه کارایی ستون                  |
|    | ۱۱۱                                      |
|    | ۳-۶) بررسی کمی تئوری‌ها و مدل‌ها         |
|    | ۱۱۲                                      |
|    | ۱-۳-۶) تئوری‌های تعادلی                  |
|    | ۱۱۲                                      |
|    | ۲-۳-۶) تئوری‌های سرعت                    |
|    | ۱۱۳                                      |
|    | ۴-۶) متغیرهای مستقل و گروه‌های بدون بعد  |
|    | ۱۱۴                                      |
|    | ۵-۶) موازنه جرم                          |
|    | ۱۱۷                                      |

- ۶-۶) تئوری تعادلی  
۱۲۰
- ۶-۷) روابط اولیه تئوری‌های سرعت  
۱۲۱
- ۶-۸) تئوری‌های سرعت برای نمایه ثابت  
۱۲۲
- ۶-۸-۱) نمایه ثابت با مکانیسم F  
۱۲۳
- ۶-۸-۲) نمایه ثابت با مکانیسم P  
۱۲۵
- ۶-۸-۳) نمایه ثابت: آنالوگ با واکنش شیمیایی  
۱۲۷
- ۶-۸-۴) مدل Glueckauf برای نمایه ثابت  
۱۲۸
- ۶-۹) تئوری سرعت برای تعادل خطی  
۱۳۱
- ۶-۱۰) تئوری عمومی سرعت : مدل توماس  
۱۳۴
- ۶-۱۱) ارتباط مدل توماس با مدل های نفوذ  
۱۳۵
- ۶-۱۲) روش‌های عددی  
۱۴۵
- ۶-۱۳) انتخاب مدل  
۱۴۵
- ۶-۱۴) تجزیه و تحلیل داده‌ها  
۱۴۶
- ۶-۱۴-۱) فیت کردن داده‌های تجربی با معدلات  
تئوریک  
۱۴۷
- ۶-۱۴-۲) آنالیز با شیب نقطه میانی  
۱۴۷
- ۶-۱۴-۳) آنالیز نتایج حاصل از طول متغیر ستون  
۱۴۹
- ۶-۱۴-۴) آنالیز آزمایشات کوپل  
۱۵۰
- ۶-۱۴-۵) آنالیز نتایج با  $r$  , N متغیر  
۱۵۱

۱۵-۶) پیش‌گویی رفتار ستون و Scale up  
۱۵۲

۱۶-۶) خوراک مخلوط و اشباع جزئی ستون  
۱۵۳

۱۷-۶) عملیات دوره ای ستون  
۱۵۴

۱۸-۶) اثرات هیدرودینامیکی  
۱۵۶

۱۵۶

Eddy dispersion (۱-۱۸-۶)

کانالیزه شدن (۲-۱۸-۲)  
۱۵۷

بخش سوم تحقیقات آزمایشگاهی  
۱۵۸

فصل هفتم: تحقیقات آزمایشگاهی "مبانی و نتایج"  
۱۶۰

۱-۷) آماده سازی و نگهداری رزین  
۱۶۱

۲-۷) تعیین درصد آب  
۱۶۲

۳-۷) تعیین دانسیته توده رزین  
۱۶۲

۴-۷) تعیین جزء فضای تهی (ε)  
۱۶۳

۵-۷) تعیین ظرفیت کل رزین  
۱۶۴

۶-۷) ورود خوراک بادی ثابت  
۱۶۶

۷-۷) بررسی اثر زمان و دما بر میزان جذب پتاسیم  
۱۶۷

۸-۷) تعیین ایزوترم تعویض یون  
۱۶۸

۱-۸-۷) روش ناپیوسته  
۱۶۹

۲-۸-۷) روش پیوسته  
۱۷۰

۹-۷) آزمایش‌های دینامیک  
۱۷۱

|                                |       |
|--------------------------------|-------|
| ۱۰-۷) تطبیق نتایج با مدل مناسب |       |
| ۱۷۲                            |       |
| ۷-۱۱) آنالیز محصول خروجی ستون  | ۱۸۸   |
| ۷-۱۲) تصحیح روش و پیشنهاد      | ۱۹۱   |
| ۷-۱۳) جمع بندی و نتیجه گیری    | ۱۹۱   |
|                                | ضمایم |
|                                | ۱۹۴   |
|                                | مراجع |
|                                | ۲۰۲   |

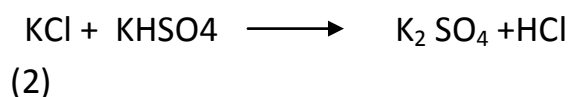
## مقدمه

پتاسیم یکی از عناصر مغذی اصلی مورد نیاز گیاه است. این عنصر در فتوسنتز، متابولیسم ازت و کربوهیدرات‌ها، پروتئین، نشاسته و چربی و هم چنین انتقال مواد غذایی در گیاهان نقش بسیار مهمی را ایفا می‌نماید. پتاسیم در گیاه نقش ساختمانی نداشته ولی وجود آن برای گیاه ضروری است، به خصوص آنکه تاثیر شگفت انگیزی بر روی خصوصیات کیفی محصول دارد و آن را یک عنصر غذایی کیفی نامیده‌اند.

با کشت مستمر، پتاسیم موجود در خاک کاهش یافته و در صورت عدم جبران کمبود آن توسط کودهای شیمیایی، خاک از پتاسیم تخلیه شده و گیاه با کمبود پتاسیم مواجه خواهد شد. استفاده بهینه از کودهای پتاسه و تأمین عناصر غذایی مورد نیاز گیاه، باعث بهبود کیفی و کمی محصولات کشاورزی خواهد شد. سولفات پتاسیم یکی از متداولترین کودهای پتاسه مصرفی جهان است که حاوی  $50\% \text{K}_2\text{O}$ ،  $55\% \text{SO}_4$  می‌باشد. و دو عنصر غذایی مورد نیاز گیاه، پتاسیم و گوگرد را تأمین می‌نماید. به علت قیمت بالاتر سولفات پتاسیم نسبت به کلرید پتاسیم، این کود تنها در زمین‌هایی که مشکل شوری دارند (خوزستان، بوشهر، یزد و...) و همچنین به منظور تأمین پتاسیم مورد نیاز محصولاتی مثل توتون و سیب زمینی نشاسته‌ای که نسبت به میزان کلر موجود در خاک حساس هستند، بکار می‌رود. در صنعت چندین روش جهت تولید سولفات پتاسیم وجود دارد.

در کشورهای که تولید کننده کلرید پتاسیم هستند و منابع طبیعی نمک‌های سولفات، در آنها وجود ندارد، سولفات پتاسیم را به روش مانهایم، با تبدیل کلرید پتاسیم به سولفات تهیه می‌نمایند.

واکنش اسید سولفوریک با کلرید پتاسیم در دو مرحله اتفاق می‌افتد:



واکنش مرحله اول گرمازا بوده و در دمای نسبتاً پایین پیشرفت می نماید . واکنش مرحله دوم گرماگیر بوده و باید در دمای بالاتر (۶۰۰-۷۰۰) انجام شود. پروسه مانهایم گستردهترین روش تولید سولفات پتاسیم می باشد از معایب عمده این فرایند می توان به مصرف زیاد انرژی، شرایط بحران خوردگی و هزینه زیاد تولید، اشاره نمود اسید کلرید ریک محصول جانبی پروسه مانهایم می باشد. تا زمانی که مورد مصرفی برای اسید کلریدریک تولیدی وجود داشته باشد، تولید اسید کلریدریک مشکلی ایجاد نخواهد نمود. ولی برای کشورهای مثل ایران که در آن، مورد مصرفی برای اسید کلریدریک وجود ندارد و در حال حاضر نیز اسید کلریدریک تولیدی کشور مازاد بر مصرف است، تولید اسید کلریدریک یک جنبه منفی برای پروسه مانهایم خواهد بود. بنابر این جهت تولید سولفات پتاسیم در کشور استفاده از فرایندی که با محیط زیست سازگاری بیشتری داشته باشد ضروری است. از طرف دیگر به علت عدم تولید صنعتی کلرید پتاسیم در داخل کشور، ترکیب مورد نیاز این پروسه باید وارد گردد که این مسئله یکی دیگر از معایب استفاده از این روش جهت تولید پتاسیم سولفات در داخل کشور می باشد.

آب دریا یکی از بزرگترین منابع طبیعی ترکیبات معدنی است. با تبخیر خورشیدی آب دریا در استخرها ، در دانسیته های مختلف می توان می توان نمک های گوناگونی را استخراج نمود شورابه نیز حاوی مقادیر قابل توجهی از نمک های منیزیم و پتاسیم می باشد.

پایان نامه حاضر در سه بخش حاضر شده است:

بخش اول به روش های متداول تولید نمک می پردازد.

در بخش دوم، تعویض یون از جنبه های متفاوت ذره بین گذاشته شده و درباره ابعاد مختلف آن به فراخور موضوع بحث می شود.

در بخش سوم نیز تحقیقات آزمایشگاهی به تفصیل ارائه و نتایج حاصله تشریح خواهد شد.

بخش اول

سولفات پتاسیم



# فصل اول

## کود های پتاسیم دار

### ۱-۱) نمک های پتاسیم

نمک های پتاسیم در ذخایر متعدد در بسیاری از بخش های جهان یافت می شوند بزرگترین آنها در شوری (سابق) و کانادا واقع شده اند. برآوردی از ذخایر موجود نمک های پتاسیم در سال ۱۹۸۳ در جدول ۱-۱ ارائه شده است.

ذخایر موجود در کانادا در ایالات ساسکاچوان، نیوبرانزویک و مانتیوبا و در ایالات متحده آمریکا در ایالات اوتا، داکوتای شمالی، نیومکزیکو و کالیفرنیا قرار دارند.

جدول ۱-۱ ذخایر تقریبی نمک های پتاسیم در جهان، سال ۱۹۸۳ (۱۰<sup>۶</sup> × تن K<sub>2</sub>O)

| اقیانوسیه | آسیا  | آفریقا | شوروی (سابق) | اروپای شرقی | اروپای غربی | آمریکای لاتین | کانادا | آمریکای شمالی | جهان   |
|-----------|-------|--------|--------------|-------------|-------------|---------------|--------|---------------|--------|
| ۱۴        | >۱۱۶۰ | ۱۲۶    | ۳۰۰۰         | ۳۸۰۰        | ۹۴۰         | ۱۰۰           | ۱۴۳۱۰  | >۱۴۶۳۳        | >۲۰۷۷۲ |

ذخایر نمک از مخلوطهای نمکی که عمدتاً شامل اجزای زیر می باشد،

تشکیل شده اند:

- کلرید سدیم (سنگ نمک ، هالیت )
- کلرید پتاسیم (سیلورین)
- کلرید پتاسیم و منیزیم (  $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$  ، کارنالیت )
- سولفات منیزیم (  $MgSO_4 \cdot H_2O$  ، کیزریت )
- سولفات کلرید منیزیم پتاسیم (  $[KCl \cdot MgSO_4 \cdot 11H_2O]$  )
- سولفات کلسیم (آنیدریت)

#### ۲-۱) اهمیت اقتصادی کودهای پتاسیم دار

در جدول ۲-۱ آمار تولید و مصرف کودهای پتاسیم دار در مناطق مختلف برای سال زراعی ۱۹۸۴/۸۵ ارائه شده است.

جدول ۲-۱ مقدار تولید و مصرف کود های پتاسیم دار در مناطق مختلف برای سال زارعی

| جهان  | آمریکای شمالی | ایالات متحده آمریکا | اروپای غربی | اروپای شرقی | شوروی (سابق) | آمریکای لاتین | آفریقا | آسیا | اقیانوسیه |
|-------|---------------|---------------------|-------------|-------------|--------------|---------------|--------|------|-----------|
| تولید | ۸/۷           | ۱/۴                 | ۵/۵         | ۲/۱۳        | ۹/۸          | -             | -      | ۵/۱  | -         |
| مصرف  | ۵/۴           | ۵/۰                 | ۳/۵         | ۹/۵         | ۶/۲          | ۱/۶           | ۰/۴    | ۳/۳  | ۳/۰       |

شوروی (سابق) با  $۱۰^۶ \times ۹/۸$  تن در سال  $k_2O$  بزرگترین کشور تولید کننده به شمار می آید.

در جهان بیش از ۹۰٪ کودهای پتاسیم دار مورد استفاده، از نوع کلرید پتاسیم می‌باشند. البته سولفات پتاسیم - منیزیم و نیترات پتاسیم نیز به عنوان کود خصوصا برای گیاهانی که تحمل ضعیفی در برابر یون های کلرید دارند (مثل تنباکو، اسفناج، خیار، و غیره) و یا در مواردی که استفاده از کود منیزیم دار نیز ضروری است، به کار برده می‌شوند.

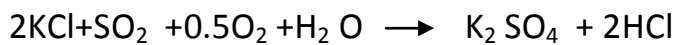
مصرف جهانی سولفات پتاسیم در سال ۱۹۸۲  $۱۰^۶$  ۱/۱۶ تن  $k_2O$  بوده است که از این مقدار  $۱۰^۶$  ۰/۵۶ تن در اروپا (منطقه ای با بالاترین مصرف) استفاده شده است. مصرف ایالات متحده آمریکا در سال ۱۹۸۴،  $۱۰^۶$  ۰/۳۲۸ تن و در سال ۱۹۸۵،  $۱۰^۶$  ۰/۲۸۰ تن بوده است. آلمان غربی (سابق) و بلژیک نیمی از تولید جهانی را تأمین می‌نمایند.

تولید جهانی نیترات پتاسیم در سال ۱۹۸۳، حدود  $۱۰^۶$  × ۰/۴ تن بوده است که حدود ۸۰٪ به عنوان کود و ۲۰٪ برای مقاصد صنعتی مورد استفاده قرار گرفته است.

شرکت مواد شیمیایی حیفا و وستاک<sup>۲</sup> (ایالات متحده آمریکا) به ترتیب با تولید  $۱۰^۶$  × ۰/۲۲ تن در سال و  $۱۰^۶$  × ۰/۰۹ تن در سال، مهم ترین تولید کنندگان کود سولفات پتاسیم به شمار می‌آیند. در شیلی، ظرفیت تولید  $۱۰^۶$  × ۰/۰۳ تن در سال سولفات سدیم پتاسیم وجود دارد.

### ۱-۳) تولید سولفات پتاسیم

سولفات پتاسیم از کلرید پتاسیم تولید می‌شود. کلرید پتاسیم با اسید سولفوریک یا با مخلوطی از دی اکسید گوگرد، هوا و آب واکنش داده می‌شود.

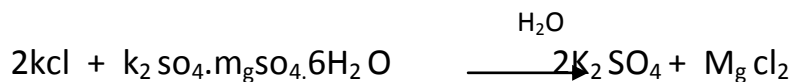


در مورد واکنش با اسید سولفوریک مشکل خوردگی وجود دارد. در این شیوه، مخلوط واکنش باید تا دمای °C ۷۰۰ در یک گرمکن حرارت داده شود. از این رو واکنش کلرید پتاسیم با اسید سولفوریک با حرارت دادن مستقیم در یک بستر سیال صورت می‌پذیرد. با استفاده از این روش، حدود  $10^6 \times 0.7$  تن در سال (بر اساس  $\text{K}_2\text{O}$ ) سولفات پتاسیم در جهان تولید می‌گردد. محصول جانبی کلرید هیدروژن نیز بعداً مورد استفاده قرار می‌گیرد.

سولفات پتاسیم را می‌توان از تجزیه مجدد سولفات فلزات دیگر (به خصوص سولفات منیزیم) نیز تولید نمود. این واکنش در دو مرحله انجام می‌شود:



نمک دوتایی حاصله جدا می‌گردد و با کلرید پتاسیم اضافی واکنش داده می‌شود:



از طریق روش فوق بالغ بر  $10^6 \times 0.1$  تن در سال ( $\text{k}_2\text{o}$ ) تولید می‌شود.