۳۰۲۳۳

۱۳۷۹ /۵/ ۱۰

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران
تقدیم مدارک

دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده فنی و مهندسی

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد
مهندسی شیمی

بررسی سینتیک کریستالیزاسیون واکنشی فسفات کلسیم

فاطمه ستوده

7900

استاد راهنما
دکتر مهرداد منطقیان

استاد مشاور
دکتر اکبر نژاد

زمستان ۱۳۷۸

۳۰۲۳۳

دانشگاه تربیت مدرس

تاییدیه هیات داوران

خانم فاطمه ستوده پایان‌نامه ۹ واحدی خود را با عنوان تعیین سینتیک کریستالیزاسیون واکنشی فسفات کلسیم در تاریخ ۷۸/۱۲/۲۱ ارائه کردند. اعضای هیات داوران نسخه نهائی این پایان‌نامه را از نظر فرم و محتوی تایید و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی باگرایش جداسازی پیشنهاد می‌کنند. ۱۵ب۱۲

اعضای هیات داوران	نام و نام خانوادگی	امضاء
۱ـ استاد راهنما:	آقای دکتر منطقیان	
۲ـ استاد مشاور:	آقای دکتر اکبرنژاد	
۳ـ استادان ممتحن:	آقای دکتر میلانی	
	آقای دکتر کلباسی	۷۸/۱۲/۲۱
۴ـ مدیر گروه: (با نمایندهٔ گروه تخصصی)	آقای دکتر زرین‌قلم	

این نسخه [illegible] رساله مورد تأیید است.

امضای استاد راهنما:

بسمه‌تعالی

آیین‌نامهٔ چاپ پایان‌نامه (رساله)های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرّس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان‌نامه (رساله)های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرّس، مبیّن بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش‌آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می‌شوند:

مادهٔ ۱ در صورت اقدام به چاپ پایان‌نامه (رساله)ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

مادهٔ ۲ در صفحهٔ سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه)، عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل پایان‌نامهٔ کارشناسی ارشد/رسالهٔ دکتری نگارنده در رشتهٔ ..... است که در سال ..... در دانشکدهٔ ..... دانشگاه تربیت مدرّس به راهنمایی سرکار خانم/جناب آقای دکتر ..... ، مشاورهٔ سرکار خانم/جناب آقای دکتر ..... و مشاورهٔ سرکار خانم/جناب آقای دکتر ..... از آن دفاع شده است.»

مادهٔ ۳ به منظور جبران بخشی از هزینه‌های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهداکند. دانشگاه می‌تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

مادهٔ ۴ در صورت عدم رعایت مادهٔ ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ‌شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرّس، تأدیه کند.

مادهٔ ۵ دانشجو تعهد و قبول می‌کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می‌تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می‌دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در مادهٔ ۴ را از محلّ توقیف کتابهای عرضه‌شدهٔ نگارنده برای فروش، تأمین نماید.

مادهٔ ۶ اینجانب حاضم سنوی دانشجوی رشته مهندسی عمران-مقطع کارشناسی ارشد تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می‌شوم.

نام و نام‌خانوادگی: حاضم سنوی

تاریخ و امضا:

۹۰/۱۱/۹

تقدیم به :

دو ستارهٔ فروزان زندگیم،

پدر عزیز و مادر مهربانم

تشکر و قدردانی

حمد و ستایش از آن خدایی است که گیتی را با رموز شگرف و شگفت آفرید.

حال که با الطاف حضرت حق پایان‌نامه‌ام را به پایان رسانیده‌ام بر خود لازم می‌بینم از کلیهٔ عزیزان و سرورانی که در طی این راه مرا یاری و مساعدت فرموده‌اند تشکر و قدردانی نمایم.

در ابتدا از جناب آقای دکتر مهرداد منطقیان، استاد راهنمای این پایان نامه به خاطر راهنماییها و همکاریشان نهایت تشکر و امتنان را دارم .

همچنین از مدیریت محترم شرکت پت شیمی، جناب آقای دکتر علی‌محمد حسین زاده که همواره در طول انجام این پروژه مشوقم بوده و مرا یاری نموده است، قدردانی و تشکر می‌نمایم.

در نهایت از کلیهٔ دوستان و عزیزانی که در طول این راه همواره مرا مساعدت فرموده‌اند سپاسگزاری می‌کنم.

چکیده: اسید فسفریک صنعتی تولید شده با روش تر که محصول واکنش سنگ معدن فسفات و اسید سولفوریک می‌باشد، را به منظور خالص سازی با اکسید کلسیم ترکیب کرده و به بررسی شرایط تشکیل «مونوکلسیم فسفات» در غلظت متفاوت محلول اسید فسفریک با دو دمای **30°C** و **45°C** پرداختیم.

بررسی های انجام شده بر پیشرفت واکنش **CaO** در محلول اسید فسفریک بر حسب زمان نشان داد که سرعت هسته‌زائی کریستالها در زمانهای ابتدایی بسیار سریع بوده به طوریکه منجر به تشکیل کریستالهای ریز در محلول می‌شود.

همچنین آزمایشهایی برای تعیین مدل واکنش بر اساس زمان مصرف **CaO** در محلول انجام گرفت که مدل واکنش را از نوع واکنشهای جامد ـ سیال با مدل «هستهٔ کوچک شونده» معرفی می‌کند. همچنین با بررسی غلظت یون کلسیم در محلول به بررسی سینتیک انحلال **CaO** در اسید فسفریک (۶۰ درصد حجمی) پرداختیم و با دو روش:

۱) محاسبه ضریب انتقال جرم از روش تجربی

۲) محاسبه ضریب انتقال جرم در ظروف هم خورده

مقدار K_d را در آن محاسبه نمودیم.

1) $K_d = 5.91\times10^{-6}\ m/s$

2) $K_d = 5.42\times10^{-6}\ m/s$

کلمات کلیدی:

مونوکلسیم فسفات (**MCP**) - اسید فسفریک - اکسید کلسیم - کربنات کلسیم - ضریب انتقال جرم ـ کریستالیزاسیون واکنشی.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل ۱

مقدمه ۱

۱-۱-اسید فسفریک ۲

۱-۱-۱-خصوصیات ۲

۱-۱-۲-تولید ۵

۱-۱-۲-۱-روش حرارتی ۵

۱-۱-۲-۲-تغلیظ اسید فسفریک ۱۰

۱-۱-۲-۳-خالص سازی اسید فسفریک تر ۱۲

۱-۱-۲-۴-استخراج از ترکیبات ساده ۱۵

۱-۱-۲-۵-جنبه مصرف و اقتصادی ۱۶

۱-۱-۲-۶-جنبه زیست محیطی ۱۷

۱-۱-۳-پلی متا فسفریک اسید ۱۷

۱-۱-۴-دی فسفریک اسید ۱۸

۱-۲-پلی فسفریک اسید و متا فسفریک ۱۹

۱-۳-فسفاتها ۲۱

۱-۳-۱-مدیم منو فسفات ۲۱

۱-۳-۲-مونو مدیم دی هیدروژن مونو فسفات ۲۲

۱-۳-۳-دی مدیم هیدروژن مونو فسفات ۲۳

۱-۳-۴-تری مدیم فسفات ۲۴

۱-۴-الومینیوم فسفات ها ۲۷

۱-۴-۱-الومینیوم فسفات ۲۷

۱-۴-۲-الومینیوم پلی فسفات ۲۸

۱-۵-فسفاتهای پتاسیم ۲۸

۱-۵-۱-پتاسیم مونو فسفات. ۲۸
۱-۵-۱-۱-خصوصیات. ۲۹
۱-۵-۱-۲-تولید. ۲۹
۱-۵-۱-۳-کاربردها. ۳۰
۱-۵-۲-ترا پتاسیم دی فسفات. ۳۱
۱-۵-۳-پنتا پتاسیم تری فسفات ها. ۳۱
۱-۶-فسفات منیزیم. ۳۲
۱-۶-۱-منیزیم دی هیدروژن فسفات. ۳۲
۱-۶-۲-منیزیم هیدروژن فسفات. ۳۲
۱-۶-۳-تری منیزیم فسفات. ۳۳
۱-۷-کلسیم فسفات ها. ۳۴
۱-۷-۱-کلسیم دی هیدروژن فسفات. ۳۴
۱-۷-۲-کلسیم هیدروژن فسفات. ۳۵
۱-۷-۳-تری کلسیم فسفات ۳۷
۱-۷-۴-دی کلسیم دی فسفات. ۳۸
۱-۷-۵-کلسیم تری فسفات. ۳۸
۱-۸-سم شناسی. ۳۸

فصل دوم

کریستالیزاسیون. ۴۱
۲-۱-اهمیت کریستالیزاسیون. ۴۱
۲-۲-تئوری گریستالیزاسیون. ۴۲
۲-۲-۱-حلالیت. ۴۲
۲-۲-۲-فوق اشباع. ۴۲
۲-۲-۳-بیان ریاضی میزان فوق اشباع. ۴۳
۲-۲-۴-هسته زائی. ۴۴
۲-۲-۵-رشد کریستالها. ۴۴

۲-۲-۶-تقسیم بندی ناحیه فوق اشباع..... ۴۵
۲-۲-۷-بیان ریاضی فوق اشباع..... ۴۶
۲-۳-هندسه ذره..... ۴۶
۲-۳-۱-تعیین دانه بندی ذرات با استفاده از دستگاه Coulter Counter ۴۷
۲-۳-۲-تعیین دانه بندی ذرات با استفاده از ستون الک ها..... ۴۸
۲-۴-دانسیته جمعیتی..... ۴۹
۲-۵-ممنتوم دانه بندی..... ۵۱
۲-۶-معادله بیلان جمعیتی در حالت کلی..... ۵۲
۲-۷-مکانیزم کریستالیزاسیون..... ۵۳
۲-۸-تعیین اثر هیدرودینامیک با استفاده از تئوری کلموگوروف..... ۵۶
۲-۹-تعیین اثر هیدرودینامیک با استفاده از تئوری سرعت حدی..... ۵۷
۲-۱۰-روش تجربی تعیین ضریب انتقال جرم در ظروف دارای همزن..... ۵۹
۲-۱۱-محاسبه ضریب انتقال جرم ازطریق داده های تجربی..... ۶۳
۲-۱۲-تعیین دانه بندی محصولات یک کریستالیزور..... ۶۴
۲-۱۲-۱-تعیین دانه بندی محصولات یک کریستالیزور با استفاده از بیلان جرم McCabe DL Law ۶۵
۲-۱۲-۲-تعیین دانه بندی محصولات یک کریستالیزور ناپیوسته به روش S-Plane Analysis ۶۶

فصل سوم

کریستالیزاسیون واکنشی..... ۶۹
۳-۱-مقدمه..... ۷۰
۳-۲-تغییرات ثانویه فاز رسوب داده شده..... ۷۲
۳-۳-کلوخه شدن..... ۷۳
۳-۴-اقامت طولانی..... ۷۵
۳-۵-پریود القایی..... ۷۶
۳-۶-مدل کردن فرایند کریستالیزاسیون..... ۷۹
۳-۷-مدلهای واکنش سیال-جامد..... ۸۰

۳-۷-۱-معادلات سرعت واکنش در مورد قطعات کروی کوچک شونده..... ۸۱

فصل چهارم

روشهای ازمایش..... ۸۵
۴-۱-مشخصات فیزیکی و شیمیایی..... ۸۶
۴-۲-اکسید کلسیم صنعتی..... ۸۹
۴-۳-دانه بندی اکسید کلسیم..... ۸۹
۴-۳-۲-روابط مورد نیاز برای محاسبات دانه بندی..... ۹۰
۴-۴-بررسی شرایط واکنش اکسید کلسیم و کربنات کلسیم در اسید فسفریک ۹۰
۴-۵-نتیجه گیری کلی از دو ازمایش..... ۹۲
۴-۵-۱-ازاد شدن CO2در اثر افزودن اسید قوی..... ۹۳
۴-۵-۲-تشخیص در صد فسفات..... ۹۴
۴-۵-۲-۱-ایجاد رسوبات $Mg(NH_4)PO_4$..... ۹۴
۴-۵-۲-۱-۲-تهیه محلولهای مورد نیاز..... ۹۵
۴-۵-۲-۱-۳-شناساگرها..... ۹۶
۴-۵-۲-۱-۴-روش انجام ازمایش..... ۹۷
۴-۵-۲-۱-۵-براورد دقت این روش..... ۹۸
۴-۵-۲-۲-تعیین فسفات به روش رسوب دادن فسفات به صورت کینولینین مولیبدو فسفات ۱۰۰
۴-۵-۳-بررسی برخی از مشکلات عملیاتی در سیستم های فوق..... ۱۰۰
۴-۵-۳-۱-سرعت ریختن پودر کربنات کلسیم در محلول اسید فسفریک..... ۱۰۱
۴-۵-۳-۲-دور همزن..... ۱۰۲
۴-۵-۳-۳-نوع همزن و محل قرار گرفتن ان در محلول..... ۱۰۳
۴-۵-۳-۴-دمای محیط..... ۱۰۳
۴-۵-۳-۵-دانه بندی اولیه پودر کربنات کلسیم و اکسید کلسیم..... ۱۰۴
۴-۵-۳-۶-غلظت محلول اسید فسفریک مصرفی..... ۱۰۴
۴-۵-۳-۷-مقدار پودر کربنات کلسیم و اکسید کلسیم..... ۱۰۵

۴-۶-بررسی تاثیر کربنات کلسیم و اکسید کلسیم در سیستم واکنش..... ۱۰۶
۴-۶-۱-سید فسفریک - اکسید کلسیم..... ۱۰۶
۴-۶-۱-۱-شرح ازمایش..... ۱۰۷
۴-۶-۱-۲-تست انحلال محصول در اب..... ۱۰۷
۴-۶-۱-۳-تعیین در صد فسفات..... ۱۰۸
۴-۶-۱-۴-Yield ; محا سبه بازده واکنش..... ۱۰۹
۴-۶-۲-اسید فسفریک - کربنات کلسیم..... ۱۰۹
۴-۶-۲-۱-شرح ازمایش..... ۱۱۰
۴-۷-بررسی انحلال اکسید کلسیم در محلول اسید فسفریک..... ۱۱۱
۴-۷-۱-استفاده از دستگاه جذب اتمی..... ۱۱۱
۴-۷-۲-استفاده از تیتراسیون محلول..... ۱۱۱
۴-۸-بررسی تاثیر غلظت اسید فسفریک در سیستم تولید MCP..... ۱۱۳
۴-۹-بررسی تاثیر درجه حرارت روی حلالیت..... ۱۱۴
۴-۱۰-بررسی سینتیک ومکانیزم واکنش و کریستالیزاسیون..... ۱۱۴
۴-۱۱-بررسی سینتیک واکنش اکسید کلسیم با محلول اسید فسفریک..... ۱۱۵
۴-۱۱-۱-روش اول..... ۱۱۶
۴-۱۱-۲-روش دوم..... ۱۱۷
۴-۱۲-اندازه گیری ضریب انتقال جرم..... ۱۱۸
۴-۱۲-۱-در حالت دیفرانسیل..... ۱۱۸
۴-۱۲-۲-تعیین ضریب انتقال جرم در ظرف دارای همزن..... ۱۲۰
۴-۱۲-۲-۱-تعیین اثر هیدرودینامیک با استفاده از تئوری کلموگوروف..... ۱۲۰
۴-۱۳-کریستالیزاسیون مجدد..... ۱۲۱
۴-۱۳-۱- کریستالیزاسیون تبخیری..... ۱۲۱
۴-۱۳-۲- کریستالیزاسیون تبریدی..... ۱۲۲

فصل پنجم

نتایج ازمایشها..... ۱۲۴

۵-۱-نتایج حاصل از دانه بندی اکسید کلسیم. ... ۱۲۵
۵-۲-۱نتایج بررسی تاثیر اکسید کلسیم کربنات کلسیم در سیستم واکنش... ۱۲۶
۵-۲-۱-اسید فسفریک - اکسید کلسیم. ... ۱۲۶
۵-۲-۱-۱-نتایج حاصل از تست انحلال محصول در اب. ... ۱۲۶
۵-۲-۱-۲-نتایج حاصل از تست تعیین درصد فسفات. ... ۱۲۷
۵-۲-۱-۳-Yield: محاسبه بازده واکنش. ... ۱۲۸
۵-۲-۲-اسید فسفریک - کربنات کلسیم. ... ۱۲۹
۵-۲-۲-۱-تست انحلال محلول در اب. ... ۱۲۹
۵-۲-۲-۲-تعیین درصد فسفات. ... ۱۳۰
۵-۲-۲-۳-Yield: محاسبه بازده واکنش. ... ۱۳۱
۵-۳-نتایج بررسی تاثیر غلظت اسید فسفریک در سیستم تولید MCP ... ۱۳۳
۵ -۴-نتایج بررسی تاثیر درجه حرارت بر حلالیت اکسید کلسیم درمحلول اسید فسفریک ... ۱۳۸
۵-۵-نتایج بررسی تغییرات غلظت کلسیم بر حسب زمان در محلول. ... ۱۳۸
۵-۶-نتایج اندازه گیری ضریب انتقال جرم. ... ۱۴۰
۵-۶-۱-در حالت دیفرانسیل. ... ۱۴۰
۵-۶-۲-نتایج محاسبه Kd در ظروف هم خورده. ... ۱۴۰
۵-۶-۲-۱-محاسبه Re در محلول اسید فسفریک. ... ۱۴۱
۵-۶-۲-۲-محاسبه ضریب انتقال جرم. ... ۱۴۲

فصل ششم

نتیجه گیری و پیشنهاد. ... ۱۴۶
۶-۱-نتیجه گیری و بحث. ... ۱۴۷
۶-۲-پیشنهادها ... ۱۴۸
مراجع و منابع ... ۱۴۹
پیوست ها. ...

۱-A-تعیین فسفات (رسوب دادن فسفات به صورت کینولین مولیبدوفسفات.. ... ۱۴۹
۲-A-تعیین فسفات به کمک تشکیل رسوب $Mg(NH_4)PO_4, 6H_2O$ ۱۵۳
۳-A-طیف نور سنجهای جذب اتمی تک پرتوی ۱۵۵
۴-A-معدنی سازی مطوح..... ... ۱۵۹

علائم و نشانه ها

A	سطح، m^2
B	شدت هسته زائی، $\frac{\text{تعداد}}{m^3.sec}$
$\bar{B}(L)$	شدت تولید کریستال با اندازه L، $\frac{\text{تعداد}}{m^3.sec}$
b	توان شدت هسته زائی
C_p	ظرفیت گرمایی ویژه، $\frac{J}{kg.^\circ C}$
$\bar{D}(L)$	شدت از بین رفتن ذرات با اندازه L، $\frac{\text{تعداد}}{m^3.sec}$
D	ضریب نفوذ، $\frac{m^2}{sec}$
d_p	اندازه متوسط ذرات، m
F	ضریب شکل ویژه
f_s یا f_a	ضریب شکل سطحی
f_v	ضریب شکل حجمی
G	سرعت رشد خطی کریستال، m/sec
gr	توان سرعت رشد خطی
g	توان فلاکس رشد،
K	ثابت فلاکس رشد، $\frac{gr}{Cm^2.min}(\frac{gr}{gr\ Solvent})^g$
K_{gr}	ثابت سرعت رشد، $\frac{m}{sec}(\frac{kg\ \text{حل شونده}}{kg\ \text{حلال}})^{gr}$
k_g	ثابت انتقال جرم، $\frac{kg}{m^2.sec}$
k_r	ثابت واکنش سطحی، $\frac{kg}{m^2.sec}$
k_{js}	ضریب انتقال جرم در حالتی که تمام ذرات معلق هستند، $\frac{kg}{m^2.sec}$