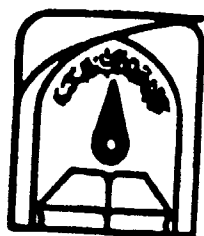
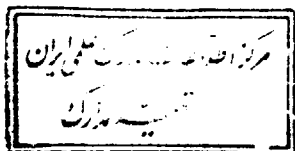


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۱۰ / ۵ / ۱۳۷۹



دانشگاه تربیت مدرس  
دانشکده فنی و مهندسی

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد  
مهندسی شیمی

# بررسی سینتیک کریستالیزاسیون واکنشی

## فسفات کلسیم

۷۹۰۰

فاطمه ستوده

استاد راهنما

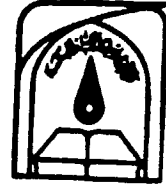
دکتر مهرداد منطقیان

استاد مشاور

دکتر اکبر نژاد

زمستان ۱۳۷۸

۳۳۳ و ۳۳۰



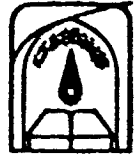
دانشگاه تربیت مدرس

## تاییدیه هیات داوران

خانم فاطمه مستوده پایان نامه 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 پایان نامه را از نظر فرم و محتوی تایید و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی باگرایش جداسازی پیشنهاد می کنند. ۱۲ ب ۱۵

اعضای هیات داوران	نام و نام خانوادگی	امضاء
۱- استاد راهنما:	آقای دکتر منطقیان	
۲- استاد مشاور:	آقای دکتر اکبرنژاد	
۳- استادان منتحن:	آقای دکتر میلانی	
۴- مدیر گروه:	آقای دکتر زرین قلم	
(یا نماینده گروه تخصصی)		

این نامه به عنوان تاییدیه هیات داوران در تاریخ ۷۸/۱۲/۲۱ صادر شده است.  
امضای استاد راهنما:



بسمه تعالی

## آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیت های علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

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

ماده ۲ در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه)، عبارت ذیل را چاپ کند:  
کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد / رساله دکتری نگارنده در رشته  
که در سال در دانشکده دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم / جناب  
آقای دکتر ، مشاوره سرکار خانم / جناب آقای دکتر و مشاوره سرکار  
خانم / جناب آقای دکتر از آن دفاع شده است.

ماده ۳ به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴ در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تادیه کند.

ماده ۵ دانشجو تمهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تأمین نماید.

ماده ۶ اینجانب نام و نام خانوادگی دانشجوی رشته مهندسی مکانیک مقطع کارشناسی ارشد تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: علی محمدی

تاریخ و امضا:

[Signature]  
۱۳۹۰/۱۱/۰۹

تقدیم بہ :

دوستارہ فروزان زندگیم،

پدر عزیز و مادر مہربانم

## 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 پایان نامه ام را به پایان رسانیده ام بر خود لازم می بینم از کلیه عزیزان و سرورانی که در طی این راه مرا یاری و مساعدت فرموده اند 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 علی محمد حسین زاده که همواره در طول انجام این پروژه مشوقم بوده و مرا یاری نموده است، قدردانی و تشکر می نمایم.

در نهایت از کلیه دوستان و عزیزانی که در طول این راه همواره مرا مساعدت فرموده اند سپاسگزاری می کنم.

**چکیده:** اسید فسفریک صنعتی تولید شده با روش ترکه محصول واکنش سنگ معدن فسفات و اسید سولفوریک می باشد، 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  $30^{\circ}\text{C}$  و  $45^{\circ}\text{C}$  پرداختیم.

بررسی های انجام شده بر پیشرفت واکنش  $\text{CaO}$  در محلول اسید فسفریک بر حسب زمان نشان داد که سرعت هسته زائی کریستالها در زمانهای ابتدایی بسیار سریع بوده به ضریقه منجر به تشکیل کریستالهای ریز در محلول می شود.

همچنین آزمایشهایی برای تعیین مدل واکنش بر اساس زمان مصرف  $\text{CaO}$  در محلول انجام گرفت که مدل واکنش را از نوع واکنشهای جامد - سیال با مدل «هسته کوچک شونده» معرفی می کند. همچنین با بررسی غلظت یون کلسیم در محلول به بررسی سینتیک انحلال  $\text{CaO}$  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.

$$1) K_d = 5.91 \times 10^{-6} \text{ m/s}$$

$$2) K_d = 5.42 \times 10^{-6} \text{ m/s}$$

## کلمات کلیدی:

مونوکلسیم فسفات (MCP) - اسید فسفریک - اکسید کلسیم - کربنات کلسیم - ضریب انتقال

جرم - کریستالیزاسیون و کنشی.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	<b>فصل ۱</b>
۱	مقدمه.....
۲	۱-۱-اسید فسفریک.....
۲	۱-۱-۱-خصوصیات.....
۵	۱-۱-۲-تولید.....
۵	۱-۱-۲-۱-روش حرارتی.....
۱۰	۱-۱-۲-۲-تغلیظ اسید فسفریک.....
۱۲	۱-۱-۲-۳-خانص سازی اسید فسفریک تر.....
۱۵	۱-۱-۲-۴-استخراج از ترکیبات ساده.....
۱۶	۱-۱-۲-۵-جنبه مصرف و اقتصادی.....
۱۷	۱-۱-۲-۶-جنبه زیست محیطی.....
۱۷	۱-۱-۳-پلی متا فسفریک اسید.....
۱۸	۱-۱-۴-دی فسفریک اسید.....
۱۹	۱-۲-پلی فسفریک اسید و متا فسفریک.....
۲۱	۱-۳-فسفاتها.....
۲۱	۱-۳-۱-سدیم متو فسفات.....
۲۲	۱-۳-۲-مونو سدیم دی هیدروژن مونو فسفات.....
۲۳	۱-۳-۳-دی سدیم هیدروژن مونو فسفات.....
۲۴	۱-۳-۴-تری سدیم فسفات.....
۲۷	۱-۴-الومینیوم فسفات ها.....
۲۷	۱-۴-۱-الومینیوم فسفات.....
۲۸	۱-۴-۲-الومینیوم پلی فسفات.....
۲۸	۱-۵-فسفاتهای پتاسیم.....





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

#### McCabe DL Law

۶۶	.....	۲-۱۲-۲-تعیین دانه بندی محصولات یک کریستالیزور ناپیوسته به روش
----	-------	---

#### S-Plane Analysis

### فصل سوم

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

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

## فصل چهارم

- ۸۵..... روشهای آزمایش.....
- ۸۶..... ۴-۱-مشخصات فیزیکی و شیمیایی.....
- ۸۹..... ۴-۲-اکسید کلسیم صنعتی.....
- ۸۹..... ۴-۳-دانه بندی اکسید کلسیم.....
- ۹۰..... ۴-۳-۲-روابط مورد نیاز برای محاسبات دانه بندی.....
- ۹۰..... ۴-۴-بررسی شرایط واکنش اکسید کلسیم و کربنات کلسیم در اسید فسفریک
- ۹۲..... ۴-۵-نتیجه گیری کلی از دو آزمایش.....
- ۹۳..... ۴-۵-۱-ازاد شدن CO<sub>2</sub> در اثر افزودن اسید قوی.....
- ۹۴..... ۴-۵-۲-تشخیص در صد فسفات.....
- ۹۴..... ۴-۵-۲-۱-ایجاد رسوبات  $Mg(NH_4)PO_4$ .....
- ۹۵..... ۴-۵-۲-۲-تهیه محلولهای مورد نیاز.....
- ۹۶..... ۴-۵-۲-۳-شناهاگرها.....
- ۹۷..... ۴-۵-۲-۴-روش انجام آزمایش.....
- ۹۸..... ۴-۵-۲-۵-برآورد دقت این روش.....
- ۱۰۰..... ۴-۵-۲-۲-تعیین فسفات به روش رسوب دادن فسفات به صورت کینولین
- مولیندو فسفات
- ۱۰۰..... ۴-۵-۳-بررسی برخی از مشکلات عملیاتی در سیستم های فوق.....
- ۱۰۱..... ۴-۵-۳-۱-سرعت ریختن پودر کربنات کلسیم در محلول اسید فسفریک.....
- ۱۰۲..... ۴-۵-۳-۲-دور همزن.....
- ۱۰۳..... ۴-۵-۳-۳-نوع همزن و محل قرار گرفتن آن در محلول.....
- ۱۰۳..... ۴-۵-۳-۴-دمای محیط.....
- ۱۰۴..... ۴-۵-۳-۵-دانه بندی اولیه پودر کربنات کلسیم و اکسید کلسیم.....
- ۱۰۴..... ۴-۵-۳-۶-غلظت محلول اسید فسفریک مصرفی.....
- ۱۰۵..... ۴-۵-۳-۷-مقدار پودر کربنات کلسیم و اکسید کلسیم.....



۱۲۵	۵-۱-نتایج حاصل از دانه بندی اکسید کلسیم.....
۱۲۶	۵-۲-نتایج 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 آب.....
۱۲۷	۵-۲-۱-۲-نتایج حاصل از تست تعیین درصد نسفات.....
۱۲۸	۵-۲-۱-۳-Yield: محاسبه بازده واکنش.....
۱۲۹	۵-۲-۲-اسید فسفریک - کربنات کلسیم.....
۱۲۹	۵-۲-۲-۱-تست انحلال محلول در آب.....
۱۳۰	۵-۲-۲-۲-تعیین درصد نسفات.....
۱۳۱	۵-۲-۲-۳-Yield: محاسبه بازده واکنش.....
۱۳۳	۵-۳-نتایج بررسی تاثیر غلظت اسید فسفریک در سیستم تولید MCP.....
۱۳۸	۵-۴-نتایج بررسی تاثیر درجه حرارت بر حلالیت اکسید کلسیم در محلول

#### اسید فسفریک

۱۳۸	۵-۵-نتایج بررسی تغییرات غلظت کلسیم بر حسب زمان در محلول.....
۱۴۰	۵-۶-نتایج اندازه گیری ضریب انتقال جرم.....
۱۴۰	۵-۶-۱-در حالت دیفرانسیل.....
۱۴۰	۵-۶-۲-نتایج محاسبه $K_d$ در ظروف هم خورده.....
۱۴۱	۵-۶-۲-۱-محاسبه Re در محلول اسید فسفریک.....
۱۴۲	۵-۶-۲-۲-محاسبه ضریب انتقال جرم.....

#### فصل ششم

۱۴۶	نتیجه گیری و پیشنهاد.....
۱۴۷	۶-۱-نتیجه گیری و بحث.....
۱۴۸	۶-۲-پیشنهادها.....

مراجع و منابع

۱۴۹	پیوست ها.....
-----	---------------

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

## علائم و نشانه ها

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