



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد تهران جنوب

دانشکده تحصیلات تكمیلی

سمینار کارشناسی ارشد "M.S"

مهندسی شیمی - طراحی فرآیند

عنوان:

کریستالیزاسیون اسیدفسفریک بوسیله سرمایش مستقیم

استاد راهنما:

استاد مشاور:

نگارش:

فهرست مطالب

عنوان	صفحة
فصل ۱: مقدمه (خصوصیات فیزیکی و شیمیایی اسیدفسفریک)	
۲	-۱-۱- اسیدفسفریک
۲	-۱-۱-۱- خصوصیات
۸	-۲-۱-۱- تولید
۹	-۱-۲-۱- فرآیند حرارتی (<i>Thermal Process</i>)
۹	-۱-۲-۲- فرآیند تر (<i>Wet- Process</i>)
فصل ۲: فرآیند تولید اسیدفسفریک به روش تر (<i>Wet- Process</i>)	
۱۳	-۱-۲- مواد خام برای تولید اسیدفسفریک
۱۴	-۲-۲- اصول شیمیایی فرآیند تر
۱۶	-۱-۲-۲- ناخالصیها
۱۷	-۲-۲-۲- اورانیوم و مواد رادیو اکتیو
۱۷	-۲-۳-۲- فرآیندهای تولید
۱۸	-۱-۳-۲- فرآیند دیهیدرات (<i>DH</i>)
۱۸	-۲-۳-۲- مراحل فرآیند دیهیدرات
۲۲	-۳-۳-۲- فرآیند دمیهیدرات (<i>HH</i>)
۲۴	-۴-۳-۲- فرآیند کریستالیزاسیون مجدد
۲۴	-۵-۳-۲- فرآیند (<i>HRC</i>)
۲۵	-۶-۳-۲- فرآیند (<i>HDH</i>)
۲۵	-۷-۳-۲- فرآیند (<i>DH/HH</i>)
۲۶	-۴-۲- حذف آلایندها
۲۸	-۵- تثبیت و پایدارسازی اسیدفسفریک حاصل از فرآیند تر
فصل ۳: کریستالیزاسیون	
۳۲	-۱-۳- اهمیت کریستالیزاسیون

۳۲	- تئوری کریستالیزاسون	۲-۲
۳۲	- حلالیت	۱-۲-۳
۳۴	- فوق اشباع	۲-۲-۳
۳۴	- بیان ریاضی میزان فوق اشباع	۳-۲-۳
۳۴	- هسته‌زایی	۴-۲-۳
۳۵	- رشد کریستال‌ها	۵-۲-۳
۳۵	- تقسیم‌بندی ناحیه فوق اشباع	۶-۲-۳
۳۶	- بیان ریاضی شدت رشد و هسته‌زایی	۷-۲-۳
۳۶	- هندسه ذره	۳-۳
۳۷	- تعیین دانه‌بندی ذرات با استفاده از دستگاه Coulter Counter	۱-۳-۳
۳۸	- تعیین دانه‌بندی ذرات با استفاده از ستون الکها	۲-۳-۳
۳۹	- دانسیته جمعیتی	۳-۴
۴۰	- ممتم دانه‌بندی	۳-۵
۴۲	- معادله بیلان جمعیتی در حالت کلی	۳-۶
۴۳	- مکانیزم کریستالیزاسیون	۳-۷
۴۵	- تعیین اثر هیدرودینامیک با استفاده از تئوری کلموگورو夫	۳-۸
۴۶	- تعیین اثر هیدرودینامیک با استفاده از تئوری سرعت حدی	۳-۹
۴۸	- روش تجربی تعیین ضریب انتقال جرم در ظروف دارای همزن	۳-۱۰
۵۲	- محاسبه ضریب انتقال جرم از طریق داده‌های تجربی	۳-۱۱
۵۳	- تعیین دانه‌بندی محصولات یک کریستالیزور	۳-۱۲
۵۴	- تعیین دانه‌بندی محصول یک کریستالیزور با استفاده از بیلان جرم - McCabe ΔL Law	۳-۱۲-۱
۵۵	- تعیین دانه‌بندی محصول کریستالیزور ناپیوسته به روش S-Plaine analysis	۳-۱۲-۲

فهرست جداول

۱-۱- تغییرات ویسکوزیته سیستماتیک اسید فسفریک در غلظتها و دماهای مختلف	۳
۱-۲- تغییرات دانسیته اسید فسفریک در غلظتها کمتر از $\%60$	۴
۱-۳- تغییرات دانسیته اسید فسفریک در غلظتها بالاتر از $\%60$	۴
۱-۴- تغییرات ظرفیت گرمایی اسید فسفریک در دماهای پایین تر از 100 درجه سانتگیراد	۵
۱-۵- تغییرات ظرفیت گرمایی اسید فسفریک در دماهای پایین تر از 100 درجه سانتگیراد	۵
۶-۱- گرمای تشکیل و ذوب اسید فسفریک	۶
۶-۲- گرمای تشکیل و ذوب اسید فسفریک	۶
۶-۳- محلولهای فشار بخار اسید فسفریک	۶
۷-۱- نقاط جوش و انجامد اسید فسفریک	۷
۱۱-۱- چند نمونه از کاربرد اسید فسفریک	۱۱
۱۴-۱- آنالیز شیمیایی سنگ فسفاتهای مختلف	۱۴
۲۷-۲- توزیع فلوئور در فرآیندهای دی هیدرات و هی هیدرات	۲۷
۳۷-۳- مقادیر f_v برای اشکال هندسی مختلف	۳۷

فهرست اشکال

۱	- ۱- دیاگرام فازی اسید فسفریک- آب
۲	- ۲- تغییرات ویسکوزیته اسید فسفریک در غلظتها و دمای مختلف
۷	- ۳- دانسیته محلولهای اسید فسفریک
۱۰	- ۴- شمای کلی تولید اسید فسفریک به روش فرآیند تر
۱۵	- ۱- وابستگی کریستالیزاسیون سولفات کلسیم هیدرات به دما و غلظت
۱۶	- ۲- وابستگی تعالی سولفات کلسیم به غلظت اسید فسفریک
۲۰	- ۳- فرآیند دی هیدرات
۲۱	- ۴- تغییض اسید فسفریک همراه با سیستم چرخش خورآن
۲۵	- ۵- فرآیند همی- دی هیدرات
۲۶	- ۶- فرآیند دی- همی هیدرات
۳۳	- ۳- منحنی شماتیک حلالیت
۳۴	- ۲- بیان میزان فوق اشباع با منحنی غلظت
۳۵	- ۳- نمایش شماتیک نواحی پایدار، ناپایدار و شبیه پایدار
۳۷	- ۴- دستگاه <i>Coulter counter</i>
۴۰	- ۵- منحنی توزیع وزنی ذرات
۴۰	- ۶- منحنی شماتیک دانسیته جمعیتی ذرات
۴۲	- ۷- نمودار یک کریستالیزور
۴۴	- ۸- مکانیزم رشد کریستال و مراحل اتصال جرم
۴۸	- ۹- منحنی تعیین مقدار تا
۵۰	- ۱۰- اثر سرعت همزن بر ضریب انتقال جرم
۵۱	- ۱۱- منحنی تغییرات عدد توانی با عدد رینولدز

علام و نشانه‌ها

A	m^3	سطح،
B	$\frac{\text{تع}}{m^3 \cdot \text{sec}}$	شدت هسته‌زائی،
$\bar{B}(L)$	$\frac{\text{تع}}{m^3 \cdot \text{sec}}$	شدت تولید کریستال با اندازه L
b		توان شدت هسته‌زائی
C_P	$\frac{J}{kg \cdot ^\circ C}$	ظرفیت گرمایی ویژه،
$\bar{D}(L)$	$\frac{\text{تع}}{m^3 \cdot \text{sec}}$	شدت از بین رفتن ذرات با اندازه L ،
D	$\frac{m^2}{\text{sec}}$	ضریب نفوذ،
D_P		اندازه متوسط ذرات، m
F		ضریب شکل ویژه
f_a یا f_a		ضریب شکل سطحی
f_v		ضریب شکل حجمی
G		سرعت رشد خطی کریستال، m/sec
gr		توان سرعت رشد خطی
g	$\frac{gr}{Cm^2 \cdot \text{min}} \left(\frac{gr}{gr \text{ Solvent}} \right)^g$	توان فلاکس رشد،
K	$\frac{m}{\text{sec}} \left(\frac{kg}{kg} \right)^{gr}$	ثابت سرعت رشد، حل شوند، حللال
K_{gr}		ثابت سرعت رشد،
K_r	$\frac{kg}{m^2 \cdot \text{sec}}$	ثابت انتقال جرم،
K_r	$\frac{kg}{m^2 \cdot \text{sec}}$	ثابت واکنش سطحی،
K_{ja}	$\frac{kg}{m^2 \cdot \text{sec}}$	ضریب انتقال جرم در حالتی که تمام ذرات معلق هستند،
$Sh = \frac{KL}{D}$		عدد شروود
T		دما، درجه کلوین
t		زمان
	λ	

V_c	حجم کریستالیزور، m^3
V_a	حجم یک دانه، m^3
V_T	حجم کل کریستالها، m^3
V	سرعت ذره در محلول، m/sec
V_{ja}	سرعت همزن برای تعمیق تمام ذرات جامد، m/sec
V_t	سرعت حدی ذرات m/sec
W_t	جرم کل دانه‌ها، kg
X_B	میزان تبدیل ذره جامد
y	جزء مولی
حروف یونانی	
ε	تخلخل
$\bar{\varepsilon}$	توان مصرفی همزن بر واحد جرم محلول
$\Delta\omega = \omega - \omega^*$	اختلاف غلظت
ρ	دانسیته محلول، kg/m^3
ρ_s	دانسیته کریستال، kg/m^3
ρ_a	دانسیته ظاهری، kg/m^3
δ	انرژی سطحی،
τ	زمان متوسط اقامت، sec
μ	ویسکوزیته،
K_t	ضریب انتقال جرم در حالتی که ذرات در سرعت حدی خود هستند، $\frac{kg}{m^2.sec}$
L	اندازه کریستال، m
M	جرم کریستال، Kg

Mg	سرعت مرحله نفوذ فیزیکی، $\frac{kg}{m^2 \cdot sec}$
$M'g$	سرعت واکنش سطحی، $\frac{kg}{m^2 \cdot sec}$
M_L	وزن ذرات تا اندازه L kg
M_p	جرم یک کریستال، Kg
m	جرم محلول، Kg
N	تعداد ذرات در واحد حجم
N_{ja}	سرعت همزن جهت تعليق كامل، Rad/Sec يا $Hertz$
n	تعداد ذرات
$n(L)$	دانسیته حجمی، $\frac{\text{تعداد}}{kg \cdot m}$
P	توان همزن، j/sec
Q	دبي، m^3/sec
q	حرارت انتقال یافته، j/sec
r	درجه واکنش سطحی
R_a	سرعت هسته‌زائی، $\frac{kg}{m^2 \cdot sec}$
R	شعاع ذره، m
$e = \frac{\rho v d}{\mu}$	عدد رینولدز
R_G	فلاکس رشد، $\frac{kg}{m^2 \cdot sec}$
S	جرم حلال، Kg
$Sc = \frac{v}{D}$	عدد اشمتیت
μ_j	ممتووم درجه j $\frac{\text{تعداد}}{kg \cdot sec}$
v	ویسکوزیته سینماتیکی، m^3/sec
$\sigma = \frac{\Delta \omega}{\omega^*}$	فوق اشباع نسبی
Ω	سرعت زاویه‌ای همزن، Rad/sec

ω	غلظت محلول فوق اشباع، حل شونده $Kg / \text{حلال}$
ω_i	غلظت در فصل مشترک، حل شونده $Kg / \text{حلال}$
ω_g	غلظت در فیلم ساکن، حل شونده $Kg / \text{حلال}$
ω^*	غلظت محلول اشباع، حل شونده $Kg / \text{حلال}$

چکیده

اسیدفسفریک صنعتی تولید شده با روش تر (*Wet- Process*) که محصول واکنش سنگ معدن فسفات و اسیدسولفوریک است، به منظور خالص‌سازی و بدست‌آوردن اسیدفسفریک در درجه‌های خوراکی و دارویی و... بوسیله سرمایش مستقیم کریستاله شد.

بررسی‌های انجام شده بوسیله آزمایش نشان داد که کریستالیزاسیون مستقیم به دلیل افزایش شدید ویسکوزیته در دماهای پایین‌تر از ($20^{\circ}C$) امکان‌پذیر نیست. همچنین آزمایشات نشان داد که ناخالصیهای موجود در اسیدفسفریک صنعتی مانند کلسیم، منیزیم، آهن و آلومینیوم که از طریق سنگ معدن فسفات و اسیدفسفریک وارد محصول می‌شوند، مقاومت اسید را برای رسیدن به ناحیه فوق‌اشباع و کریستالیزاسیون به شدت افزایش می‌دهند و اسد در دماهای پایین به توده‌ای سخت و منجمد تبدیل می‌شود.

برای جلوگیری از این امر قبل از اینکه پدیده توده‌ای شدن اتفاق بیفتد در دمای $15^{\circ}C$ - از دانه‌های اسیدفسفریک (*Seeds*) استفاده می‌کنیم. در این صورت فوق‌اشباعی صرفاً در جهت رشد دانه‌ها مصرف می‌شود و از هسته‌زائی اولیه (*Primery nucleation*) که عاملی مهم در افزایش ویسکوزیته است جلوگیری می‌شود. برای کاهش ویسکوزیته در حین سرمایش از محلولهای بی‌اثر مانند آب مقطر و اسیدسولفوریک استفاده شد.

در انتها نیز کریستالیزوری برای تولید یک تن اسیدسولفوریک در روز به همراه سیستم سرمایش آن با استفاده از داده‌های بدست آمده طراحی شده است.

کلمات کلیدی: اسیدفسفریک - تغليظ - خالص‌سازی - کریستالیزاسیون - هسته‌زایی - رشد - روش تر