

## تأثیر ناخالصی‌ها بر تبلور گچ در فرایند تولید اسید فسفریک

محمودرضا رحیمی<sup>۱\*</sup>، محمد جامی الاحمدی<sup>۲</sup>

۱- یاسوج، دانشگاه یاسوج، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

۲- اهواز، دانشگاه صنعت نفت، گروه مهندسی شیمی

پیام نگار: mrrahimi@mail.yu.ac.ir

### چکیده

تبلور گچ در فرایند تولید اسید فسفریک، به روش دی هیدرات، مورد مطالعه قرار گرفته است. قسمت عمده ناخالصی‌های موجود در خاک فسفات در طی واکنش خاک با اسید سولفوریک، وارد فاز مایع می‌شود و تأثیر عمده‌ای بر واکنش شیمیایی و خواص بلورهای سولفات کلسیم می‌گذارد. مطالعات تأثیر ناخالصی‌ها بر تبلور در یک راکتور شیشه‌ای به عنوان ظرف تبلور MSMPR صورت گرفته است. روش استفاده شده برای بررسی اثر ناخالصی‌ها بر صاف‌شوندگی بلورها عبارت است از بررسی اندازه، صاف‌شوندگی، شستشوی پذیری و خواص بلورها با استفاده از توزیع اندازه آنها. نتایج آزمایش‌ها با یون‌های ناخالصی‌های معدنی نشان می‌دهند که تأثیر ناخالصی‌ها را می‌توان به تأثیر غیرمستقیم و تأثیر مستقیم تقسیم کرد. همچنین خواص بلورها از جمله شکل، صاف‌شوندگی، شستشوی پذیری، چگالی، اندازه و توزیع اندازه بلورها در غلظت‌های متفاوت ناخالصی‌ها یکسان نمی‌باشند و برخلاف تصور قبلی، تأثیر این ناخالصی‌ها وابسته به غلظت آنهاست.

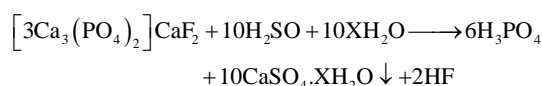
کلمات کلیدی: تبلور، گچ، اسید فسفریک، ناخالصی معدنی، صاف کردن

### ۱- مقدمه

تولید می‌گردد و به همین دلیل نیز این فرایند را دی هیدرات می‌نامند.

تولید اسید فسفریک از خاک فسفات عملاً در دو مرحله صورت می‌گیرد، مرحله اول که سریع می‌باشد حل شدن خاک فسفات است و مرحله دوم که آهسته و کنترل‌کننده است، تبلور گچ به دست آمده از واکنش بالا است [۱ و ۲]، در طی این واکنش مقادیر بسیار زیادی گچ تولید می‌شود که مقدار آن تابع نوع خاک (بویژه درصد کلسیم خاک) است. مثلاً در مورد خاک فسفات فلوریدا این مقدار حدود ۵ تن (برمبنای خشک) به ازای هر تن  $P_2O_5$  تولیدی است، که نشان‌دهنده حجم زیاد دوغاب، راکتور، ظرف تبلور و بیانگر اهمیت و مشکل بودن فرایند تبلور و جداسازی اقتصادی است [۱ و ۲].

اسید فسفریک یک اسید معدنی مهم و پرمصرف در صنایع شیمیایی و غذایی است که مصرف عمده آن در تولید انواع کودهای شیمیایی فسفاته است. این اسید در فرایند مرطوب، از تأثیر اسید سولفوریک بر خاک فسفات تولید می‌شود در طی این واکنش که به صورت ساده شده زیر بیان می‌شود [۱ و ۲] مقدار X می‌تواند صفر یا ۱/۲ یا ۲ باشد، که بر همین اساس فرایندهای مرطوب نامگذاری می‌شوند.



در حالت X=2 کریستال‌های سولفات کلسیم دی هیدرات (گچ)

بوده است و به دلیل تنوع ناخالصی‌ها و مشکل بودن کارهای آزمایشگاهی، و نیز به دلیل نیاز به تجزیه‌های شیمیایی زیاد و ناشناخته بودن تأثیر متقابل ناخالصی‌ها، نتایج زیادی در این مورد در دست نیست. نخستین کار سیستماتیک بر مبنای استفاده از موازنه جمعیت توسط امین و لارسون [۹] صورت گرفت، در این کار سینتیک تبلور سولفات کلسیم همی هیدرات در محیط اسید فسفریک خالص و تأثیر دما، چگالی سوسپانسیون و زمان اقامت بر روی توزیع اندازه بلورها مورد مطالعه قرار گرفت. اور و مور [۱۰] نیز در یک واحد نیمه صنعتی با بکار بردن خاک فسفاتهای متفاوت سینتیک تبلور همی هیدرات را بررسی کردند. در مطالعه امین و لارسون بلور سوزنی به دست آمده است و شدت رشد از قانون  $\Delta L$  McCabe's پیروی می‌کند، این نتیجه در مطالعات اور و مور نیز مشاهده می‌گردد و بلورهای چندگانه حاصل شده است. سیکدار و همکاران [۱۱] نیز درصد سولفات اضافی و زمان ماند را بر سینتیک همی هیدرات در محلول خالص بررسی کردند و نشان دادند که زمان ماند مهمترین عامل مؤثر در سینتیک تبلور همی هیدرات است. آدامی و ریچ [۱۲] خواص گچ به دست آمده از هیدراسیون همی هیدرات را در محیطی شامل ۲۹/۴ درصد  $P_2O_5$  در دمای  $35-60^\circ C$  مورد مطالعه قرار دادند و بلورهایی با اندازه مناسب به دست آوردند.

آدامی و ریچ تأثیر آلومینیم و آهن را بر خواص گچ مطالعه کرده و بیان داشتند که این یون‌ها باعث بهبود بلورها می‌شوند. بکر [۱] ضمن خلاصه کردن نتیجه پاره‌ای از مطالعات در این زمینه به بیان تأثیر تعدادی از ناخالصی‌ها پرداخته است و اظهار داشته است که در تأثیر برخی از این ناخالصی‌ها اتفاق نظر وجود ندارد.

در پاره‌ای از موارد جهت بهبود خواص بلورها از مواد افزودنی مثل مواد جاذب سطحی آنیونی که فعالیت آنها با pH افزایش می‌یابد، استفاده می‌شود. لیشون و همکاران [۱۳] تأثیر افزایش سدیم دودسیل بنزن سولفونات برای افزایش شدت صاف کردن گچ و افزایش سرعت واکنش خاک را بررسی کرده و نتیجه گرفته است که وجود گروه‌های آلکیل با ۹-۱۲ اتم کربن می‌تواند تأثیر مهمی بر شدت صاف کردن داشته باشد و مقدار مؤثر مواد افزودنی بستگی به نوع خاک دارد.

فروخن و بکر [۴] تأثیر برخی پارامترهای عملیاتی، نظیر غلظت

جداسازی گچ از دوغاب به روش صاف کردن صورت می‌گیرد که لازمه آن تولید بلورهایی درشت با توزیع اندازه و شکل مناسب و فیلتر پذیر می‌باشد. عمل تبلور را موقعی می‌توان موفق خواند که حداکثر ممکن گچ، در محلول کریستال شود و کریستال‌هایی با توزیع اندازه و شکل مناسب پدید آید و پوشش ذرات خاک توسط گچ نیز به حداقل برسد، در این صورت، بازدهی واکنش صاف کردن و شستشوی گل‌صافی نیز بسیار بالا خواهند بود و مشکل تشکیل رسوب در تبخیرکننده واحد تغلیظ اسید نیز، به‌طور چشمگیری کم خواهد شد.

خاک فسفات دارای ناخالصی‌های گوناگون است که بستگی به نوع و محل استخراج خاک دارد. در فرایند مرطوب، بخش عمده این ناخالصی‌ها وارد فاز مایع می‌شوند، این ناخالصی‌ها در مراحل واکنش، تبلور، صاف‌شدن و شستشوی گل‌صافی و تغلیظ، تأثیر خود را نشان می‌دهند، پاره‌ای از آنان مفید و برخی نیز مضر هستند [۸-۱].

تأمین شرایط مناسب برای فرایند تبلور، بویژه در محلول‌های چند جزئی، کار دشواری است. در محلول‌های چند جزئی ممکن است برخی از اجزاء موجود در فرایند تبلور شرکت کنند. اگر انحلال‌پذیری یک جزء نزدیک به ماده کریستال شونده باشد همراه آن رسوب می‌کند، همچنین ممکن است بعضی از اجزاء موجود در محلول در شبکه بلوری ماده کریستال شونده به دام بیفتند یا جانشین شوند، این پدیده‌ها سبب تغییر شدت رشد یک یا چند وجه از کریستال می‌شوند و اگر این تغییر به‌طور یکنواخت در تمام سطوح بلور رخ ندهد، شکل آن تغییر می‌کند و ممکن است کریستال جدید شرایط کریستال قبلی را نداشته باشد و حتی ممکن است کریستال نامطلوبی ایجاد شود. از این رو مقدار کمی از یک ناخالصی در محلول می‌تواند نقش مهمی در تبلور داشته باشد [۸-۱].

## ۲- مروری بر کارهای گذشته

تبلور سولفات کلسیم در محیط اسید فسفریک، به دلیل اهمیت اقتصادی مورد توجه زیادی بوده است، اما پیچیده بودن فرایند و وجود ناخالصی‌های متنوع و تعداد زیاد متغیرهای عملیاتی مؤثر باعث شده است که مطالعات در این زمینه تاکنون نیز ادامه داشته باشد. تأثیر ناخالصی‌ها بر تبلور نیز مورد توجه بسیاری از محققین

جابجایی و کمبود در شبکه بلوری بیشتر است. برخی از این کمبودها امکان رشد زیاد در جهت خاصی را فراهم می‌کنند که سبب تغییر شکل می‌گردد [۴-۱].

تعداد ناخالصی‌های موجود در خاک می‌تواند به ۱۵ ناخالصی برسد، مقدار آنها در خاک و نحوه تأثیر گذاری آنها بر فرایند تبلور و همچنین واکنش، متفاوت است. برخی از ناخالصی‌ها مفید و عده‌ای نیز مضر می‌باشند و تأثیر برخی از آنها به درستی تشریح نگردیده که به مطالعات بیشتر نیازمند است. ناخالصی‌های موجود در فرایند ممکن است از خاک فسفات، اسید سولفوریک و یا آب مصرفی سرچشمه بگیرند. قسمت عمده ناخالصی‌های موجود در خاک فسفات در طی واکنش خاک با اسید سولفوریک وارد فاز مایع می‌شوند و تأثیر عمده‌ای بر واکنش شیمیایی و خواص بلورهای سولفات کلسیم می‌گذارند. بنابراین یک مشکل اساسی در تولید بلورهای سولفات کلسیم مناسب، مقدار جزئی ولی مهم ناخالصی‌ها است، از جمله  $Mg^{2+}$ ،  $Al^{3+}$ ،  $Fe^{3+}$  و سیلیکو فلوراید‌ها و مواد معدنی و آلی که بیشتر از خاک فسفات سرچشمه می‌گیرند. مطالعات پژوهشگران نتایج متفاوتی را در مورد تأثیر برخی از ناخالصی‌ها نشان می‌دهند و هدف از این مطالعه بکارگیری روشی جدید است تا اثر ناخالصی‌ها تشریح گردند.

#### ۴- آزمایش‌ها

به منظور مطالعه تأثیر ناخالصی‌ها بر تبلور و خواص صافی‌شوندگی گچ، از این واقعیت که تأثیر ناخالصی‌ها بر اندازه و شکل کریستال‌ها به دلیل تأثیر آنها بر سرعت رشد و هسته‌سازی است، استفاده شده و مطالعات در یک کریستالیزور MSMPR صورت گرفته که شرح اجمالی دستگاه آزمایش در شکل (۱) آمده است. از این گونه کریستالیزور تاکنون توسط محققین زیادی جهت مطالعه سینتیک تبلور استفاده شده است [۱۱-۹ و ۳]. در اینجا یک قسمت صاف کردن که امکان بررسی خواص صافی‌شوندگی کریستال‌ها را مهیا می‌کند نیز اضافه گردیده است. شکل (۱) طرح اجمالی دستگاه آزمایش جهت مطالعه تأثیر ناخالصی‌ها را نشان می‌دهد. به منظور مطالعه صافی‌شوندگی گچ از دستگاه صافی ناپیوسته دوغاب خروجی از ظرف تبلور استفاده می‌گردد.

فسفات و سولفات را بر گیر افتادن فسفات در داخل بلورهای سولفات کلسیم بررسی کرده اند. دشیپانده و همکاران [۱۴] مطالعاتی در مورد تأثیر زمان ماند و نسبت غلظت سولفات به کلسیم بر مقدار فسفات هدر رفته در بلور را انجام داده و نتیجه گرفته اند که مهمترین عامل این افت، حضور یون‌های حل شده معدنی مثل  $Ca^{2+}$  است. ویتکمپ و همکاران [۱۵] نیز تأثیر غلظت سولفات و فسفات و کلسیم را بر میزان افت فسفات در بلور و مقدار کادمیم گیر افتاده در شبکه بلوری سولفات کلسیم بررسی کرده اند که این دو مقدار به شرایط ترمودینامیکی، مثل شعاع یونی یون‌های ناخالصی و فاز سولفات کلسیم و همچنین به شرایط سینتیکی تبلور بستگی دارند. جامی الاحمدی و همکاران [۳] سینتیک تبلور گچ در محلول خالص اسید فسفریک را مطالعه کرده و نشان داده‌اند که شدت رشد، متناسب با توان دو فوق اشباعی است، همچنین بالا بودن انرژی فعالسازی و وابستگی درجه دوم به فوق اشباعی بیانگر آن است که سینتیک سطحی، کنترل کننده است. اخیراً اثر بعضی یون‌های فلزی بر شدت تبلور گچ توسط حمدونا و حداد [۵] مطالعه شده و نشان داده شده است که بعضی از یون‌ها اثر بازدارندگی در شدت تشکیل کریستال‌ها دارند که شدت بازدارندگی بستگی به غلظت یون‌ها دارد. همچنین راشد و همکاران [۱۶] نیز نشان داده‌اند که یون‌های فلزی آلومینیم و منیزیم می‌توانند تأثیر متفاوتی بر تبلور داشته باشند. محمود و همکاران [۶] نیز تأثیر دو نوع ماده فعال سطحی کاتیونی و آنیونی را بر تبلور گچ بررسی کرده‌اند و نشان داده‌اند که این دو می‌توانند تأثیر متفاوتی بر شکل و اندازه کریستال‌ها داشته باشند.

#### ۳- تأثیر ناخالصی‌ها

حضور ناخالصی‌ها می‌تواند شرایط هسته سازی، شدت رشد، شکل، نوع و اندازه بلور را تحت تأثیر قرار دهد. اگر ناخالصیها بر روی تمام سطوح به طور یکسان جذب شوند، شدت رشد تغییر می‌کند و اگر جذب انتخابی ناخالصی‌ها توسط برخی از سطوح صورت گیرد شکل بلور تحت تأثیر قرار می‌گیرد. همچنین درجه فوق اشباعی بر فرکانس هسته‌سازی و شکل بلور تأثیر می‌گذارد. شدت رسوب زیاد سبب رشد بیشتر در طول محور C بلور گچ شده و بلورهای سوزنی شکل ایجاد می‌کند که هر چه درجه فوق اشباعی بیشتر باشد،

میکروسکوپ الکترونیکی SEM و توزیع اندازه کریستال‌ها توسط دستگاه تعیین اندازه الکترونیکی به دست آمدند.

### ۵- نتایج

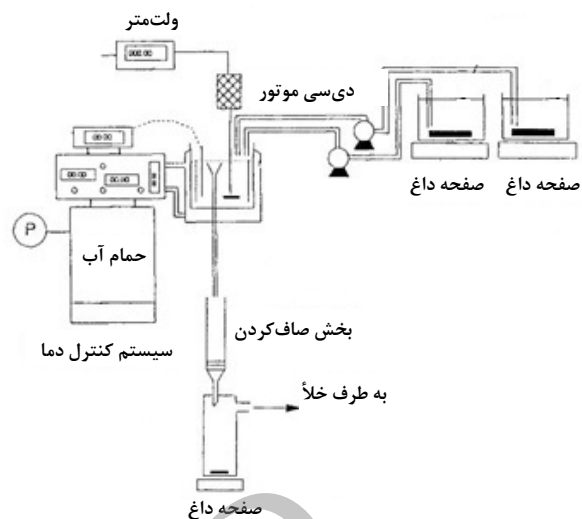
نتایج به دست آمده از این مطالعه نشان می‌دهند که تأثیر ناخالصی‌ها را می‌توان به دو بخش تقسیم کرد: تأثیر غیر مستقیم و تأثیر مستقیم.

#### ۵-۱ تأثیر غیر مستقیم

تأثیر غیرمستقیم ناخالصی‌ها سبب تغییراتی در محلول می‌شود که این تغییرات بر شدت رشد و ویژگی‌های بلورها مؤثرند، مثلاً انحلال پذیری، گرانروی، چگالی و هدایت الکتریکی محلول در اثر وجود ناخالصی‌ها تغییر می‌کنند. نتایج این آزمایش‌ها نشان می‌دهند که افزایش ناخالصی‌ها سبب افزایش گرانروی محلول می‌گردد، بویژه یون‌های آهن و آلومینیوم تأثیر زیادتری دارند. افزایش شدید گرانروی، سبب کاهش تحرک یون‌های کلسیم و سولفات می‌گردد، این کاهش ممکن است سبب تجمع یون‌ها در برخی از نقاط درون سیستم شود، این فوق اشباعی موضعی سبب هسته سازی بی رویه شده و بلورهای ریز و نازک به دست می‌آید، همچنین نفوذ یون‌های هیدروژن به سمت خاک را نیز کند کرده و از شدت واکنش می‌کاهد. ناخالصی‌ها، چگالی محلول را نیز افزایش می‌دهند، اما شدت تغییر چگالی با غلظت ناخالصی‌ها کمتر از گرانروی است.

#### ۵-۲ تأثیر مستقیم

وجود ناخالصی‌ها در محلول، شدت رشد، هسته سازی، شکل، نوع و اندازه کریستال‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد، چنانچه ناخالصی‌ها روی سطوح کریستال جذب شوند شدت رشد و شکل کریستال تغییر می‌کند و ممکن است کریستالی با شکل نامناسب به دست آید. تأثیر همه ناخالصی‌ها یکسان نیست، بعضی مفید و پاره‌ای مضرند. بعضی از ناخالصی‌های معدنی خاک فسفات، مانند باریم، استرونیسم، سدیم و پتاسیم ممکن است سبب تشکیل کریستال‌های خیلی ریز شوند که موجب گرفتگی پارچه صافی یا کاهش نفوذپذیری گل صافی شوند [۱ و ۲].



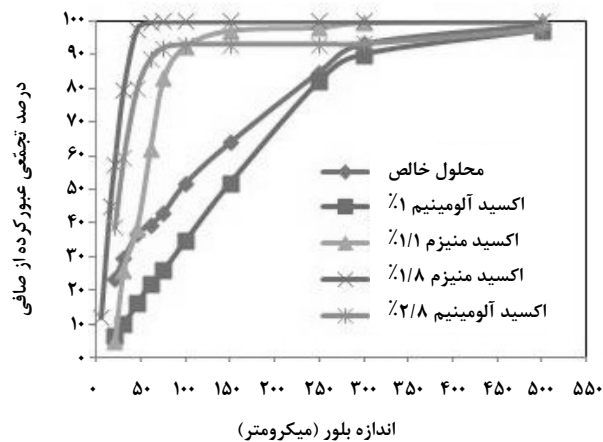
شکل ۱- طرح اجمالی دستگاه آزمایش

روش انجام و شرایط آزمایشات به صورت زیر بوده‌اند:

حجم مفید قسمت واکنش و تبلور  $700 \text{ cm}^3$  غلظت اسید فسفریک ۳۰ درصد وزنی  $\text{P}_2\text{O}_5$ ، مدت اقامت در قسمت واکنش و تبلور ۲۸min، غلظت جامدات در دوغاب ۲۴ درصد حجمی. هر کدام از آزمایش‌ها بعد از گذشت ۸ ثابت زمانی (زمان اقامت) به پایان می‌رسد، اگر چه نتایج آزمایشات نشان داده‌اند که در حدود ۵ یا ۶ ثابت زمانی سیستم به حالت پایدار می‌رسند.

در پایان هر کدام از آزمایش‌ها، آزمایش صاف کردن صورت می‌گیرد که عبارت است از اندازه گیری حجم مایع جمع آوری شده گذشته از فیلتر در فواصل زمانی معین، در خلأ ثابت ۱۸mmHg، تا وقتی که حجم معینی از مایع جمع آوری گردد. گل صافی توسط آب اشباع از گچ و سپس توسط استون شستشو و در هوا خشک می‌شود، حلالیت گچ با اندازه گیری غلظت کلسیم در مایع گذشته از صافی بعد از ۲۴ ساعت تعیین می‌شود، همچنین آزمایش‌های زیر نیز جهت انجام محاسبات و کنترل موازنه جرم و بررسی خواص کریستال‌ها و تأثیر ناخالصی‌ها انجام شده‌اند. مقدار کلسیم در خوراک و مایع عبور کرده از صافی به روش جذب اتمی، سولفات توسط جایگزینی با باریم و اندازه‌گیری باریم باقی مانده با جذب اتمی و فسفات به روش (وانادو-مولیبدات)، و غلظت ناخالصی‌ها نیز توسط جذب اتمی اندازه گیری شدند. چگالی و گرانروی مایع گذشته از فیلتر نیز اندازه گیری شدند و چگالی کریستال‌ها نیز به روش پیکنومتری (چگالی‌سنجی) تعیین گردید. ترکیب کریستال به روش EDS و شکل کریستال‌ها با

حدود ۷ درصد برسد در صورتی که افزایش ۱/۱ درصد یون منیزیم این درصد را به حدود ۴۰ افزایش داده است. بنابراین برخی از ناخالصی‌ها مانند یون آلومینیم سبب بهبود چگونگی تبلور و تشکیل کریستال‌های درشت تر با توزیع اندازه بهتر می‌شوند و برخی مثل یون منیزیم باعث تشکیل کریستال‌های ریز می‌شوند.



شکل ۲- توزیع اندازه کریستال‌ها در محلول خالص و ناخالص

از جمله نتایج مهم این مطالعه این است که رفتار ناخالصی‌ها، به نوع و غلظت آنها نیز بستگی دارد و ممکن است در غلظت‌های متفاوت اثرات متفاوت مشاهده گردد، مثلاً مطابق شکل‌های (۳) و (۴) در غلظت‌های پایین، یون‌های آهن و آلومینیم سبب بهبود بلورها و افزایش صاف‌شوندگی (کاهش مقاومت ویژه یک صافی) می‌شوند. ولی در غلظت‌های بالا، اثر آنها برعکس است و این نتیجه باعث توجیه ناهماهنگی‌های نتایج تحقیقات قبلی است. همچنین تأثیر این ناخالصی‌ها را بر روی اندازه متوسط و صاف‌شوندگی بلور نیز می‌توان مشاهده کرد. در غلظت‌های کم، بلورهای درشت‌تر و صاف‌شونده‌تر حاصل می‌شوند ولی در غلظت‌های زیاد، اندازه بلورها رو به کاهش می‌گذارد.

مشاهدات انجام شده در این مطالعه روشن می‌سازد که وجود کریستال‌های ریز ناشی از هر علتی که باشد، سبب گرفتگی صافی می‌گردد و همچنین تحت تأثیر خلأ اعمال شده در صافی یک گل‌صافی فشرده و با نفوذ پذیری کم تشکیل می‌شود و ادامه صاف کردن را با اشکال مواجه می‌کند، افت فسفات در کریستال‌های ریز نیز زیاد است.

مقاومت موجود در مقابل جریان مایع از درون گل‌صافی را می‌توان از مجموع دو مقاومت سری و مجزای گل‌صافی  $R_c$  و محیط صافی  $R_m$  در نظر گرفت، گل‌صافی را می‌توان همگن و تراکم ناپذیر در نظر گرفت [۱۷]. مقاومت گل‌صافی را می‌توان حاصلضرب مقاومت ویژه  $\alpha$  و جرم گل‌صافی در نظر گرفت، جرم گل‌صافی نیز برابر است با  $M_c = V.C$ .

سرعت خطی مایع درون گل‌صافی را می‌توان به صورت زیر تعریف کرد:

$$U = \frac{dV/dt}{A} = \frac{\Delta P}{\mu(R_c + R_m)} \quad (1)$$

که می‌توان آن را به صورت زیر نوشت:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\mu \left( \frac{\alpha CV}{A} + R_m \right)} \quad (2)$$

بنابراین با رسم  $(dV/dt)$  بر حسب  $V$ ، رابطه فوق به صورت یک خط مستقیم در می‌آید که از روی شیب آن مقاومت ویژه گل‌صافی به دست می‌آید. جهت ارتباط شکل هندسی و مقاومت ویژه از رابطه (کوزنی-کارمن) استفاده می‌شود.

$$\alpha = \frac{Kf^2(1-\epsilon)}{\rho_c \epsilon^3 L_{3,2}^2} \quad (3)$$

$$L_{3,2} = \frac{\sum L^3 \Delta N}{\sum L^2 \Delta N} \quad (4)$$

برای محاسبه  $L_{3,2}$  می‌توان از توزیع اندازه بلورهای به دست آمده مربوط به هر غلظت از ناخالصی استفاده کرد. نتایج این آزمایش‌ها نشان می‌دهند که تأثیر ناخالصی‌های مختلف یکسان نیست. با بررسی نتایج شکل (۲) مشاهده می‌شود که در محلول خالص حدود ۲۴ درصد از کریستال‌ها ریزتر از ۲۰ میکرون بوده اند و افزایش ۱ درصد یون آلومینیم باعث شده که این مقدار به

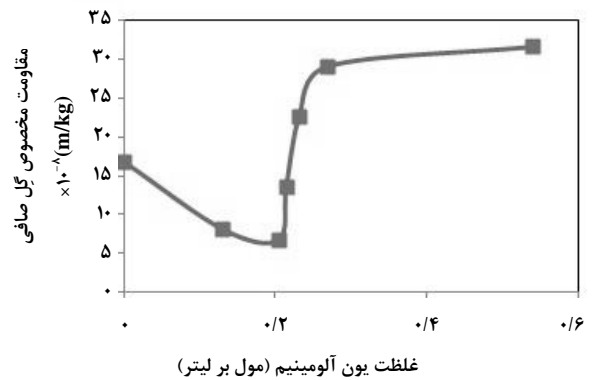
عنوان مثال در غلظت‌های پایین یون آهن، کریستال‌های درشت تر و صافی پذیرتر حاصل می‌گردد ولی در غلظت‌های زیاد، اندازه کریستال‌ها رو به کاهش می‌گذارد، صافی پذیری کم و شدت صاف‌شوندگی نیز کم می‌شود. در مجموع می‌توان گفت که ناخالصی‌ها تأثیر بسیار چشمگیری بر فرایند تبلور دارند و روش سیستماتیک ارائه شده در اینجا می‌تواند جهت بررسی اثر تک تک ناخالصی‌ها و مخلوط آنها بکار برده شود تا بتوان تأثیر تمام ناخالصی‌ها را به‌طور کامل بررسی کرد.

### ۶- بحث و نتیجه‌گیری

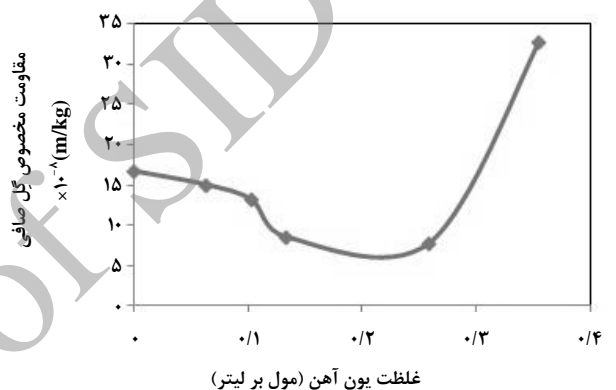
برای صاف کردن خوب، نیاز به تولید بلورهایی است که نسبت سطح به حجم آنها خیلی زیاد نباشد، در این صورت گل‌صافی با خلل و فرج زیاد تولید می‌شود و محلول بخوبی از آن گذشته و شستشو به درستی صورت می‌گیرد، نسبت بالا، به شکل و توزیع اندازه ذرات وابسته است. بلورهای ریز تشکیل یک لایه سخت و متراکم روی صافی می‌دهند و سبب گرفتگی آن می‌شوند، در صورتی که بلورهای ریز همراه با بلورهای خیلی درشت وجود داشته باشند باز هم پدیده گرفتگی روی می‌دهد. بنابراین توزیع اندازه ذرات در بازدهی صاف کردن بسیار مؤثر است.

شکل بلورهای به‌دست آمده حاصله نیز عامل بسیار مهمی است زیرا نسبت بالا، تابعی از شکل بلورها نیز می‌باشد.

وجود ناخالصی‌ها نیز تأثیر بسیار مهمی بر فرایند تبلور گچ دارد. نتایج این مطالعه نشان می‌دهند که ناخالصی‌ها با دو مکانیزم بر تبلور تأثیر می‌گذارند. در تأثیر غیرمستقیم وجود ناخالصی‌ها سبب ایجاد تغییراتی در خواص دوغاب می‌گردد که این تغییرات بر فرایند تبلور تأثیر می‌گذارند. ناخالصی‌ها به‌طور مستقیم نیز بر خواص، شدت رشد و شکل بلورها تأثیر می‌گذارند و این تأثیر به نوع ناخالصی‌ها بستگی دارد. نتیجه مهمی که در این مطالعه به‌دست آمد، این است که تأثیر ناخالصی‌ها می‌تواند تابع غلظت آنها باشد. در مورد یون‌های آلومینیم و آهن نتایج نشان می‌دهند که در غلظت‌های کم، این ناخالصی، سبب افزایش اندازه متوسط بلور، اصلاح شکل و تولید بلورهای درشت با صافی‌پذیری خوب و مقاومت ویژه گل‌صافی کم می‌شود لیکن در غلظت‌های بالا این تأثیر کاملاً برعکس می‌گردد. بنابراین برای این یون‌ها یک محدوده غلظت وجود



شکل ۳- تأثیر یون آلومینیم بر صاف‌شوندگی کریستال‌ها



شکل ۴- تأثیر یون آهن بر صاف‌شوندگی کریستال‌ها

در این مطالعه مشاهده گردید، زمانی که توزیع اندازه کریستال‌ها وجود درصد نسبتاً زیادی از ذرات با اندازه متوسط را نشان می‌دهد گل‌صافی دارای نفوذ پذیری زیادی است (مقاومت مخصوص کم). با چندین بار تکرار این شرایط و مشاهده برش عرضی گل‌صافی با میکروسکوپ الکترونیک این نتیجه حاصل گردید که ذرات با اندازه متوسط تشکیل یک لایه روی سطح صافی می‌دهند و مانع از آن می‌شوند که کریستال‌های ریز روی سطح صافی یک لایه فشرده با خلل و فرج کم تشکیل دهند، در نتیجه در این حالت شدت صاف‌شدن زیاد است.

نتایج این آزمایشات نشان می‌دهند که تأثیر ناخالصی‌های مختلف یکسان نیست، بعضی از ناخالصی‌های مورد مطالعه سبب بهبود وضعیت تبلور و بعضی باعث برهم خوردن شرایط مناسب می‌شوند، خصوصاً رفتار ناخالصی‌ها بستگی به غلظت آنها نیز دارد و در غلظت‌های متفاوت ممکن است اثرات متفاوتی مشاهده گردد. به

- دارد که در آن محدوده بهترین شرایط حاصل می‌شود.  
روش ارائه شده برای مطالعه تأثیر ناخالصی‌ها را می‌توان برای مطالعه بر روی هر نوع ناخالصی و یا ترکیب ناخالصی به کار برد.
- ۷- نمادها**
- A: سطح صافی ( $\text{cm}^2$ )  
f: نسبت فاکتور ضریب شکل سطح به حجم، بدون بعد  
K: ثابت (کوزنی-کارمن)، بدون بعد  
L<sub>32</sub>: اندازه متوسط سطحی بلور ( $\mu\text{m}$ )  
t: زمان (min)  
U: سرعت خطی مایع در صافی (cm/min)  
V: حجم مایع جمع شده زیر صافی ( $\text{cm}^3$ )  
 $\alpha$ : مقاومت ویژه گل صافی (m/kg)  
 $\rho_c$ : چگالی بلور ( $\text{g/cm}^3$ )  
 $\mu$ : گرانروی مایع (cp)
- مراجع**
- [4] Frochen, J. and Becker, P., ISMA Paper LE/59/59 Stockholm (1959).  
[5] Samia K. Hamdona, Umaima A. Al Hadad, "Crystallization of calcium sulfate dihydrate in the presence of some metal ions", Journal of Crystal Growth 299; 146–151 (2007).  
[6] Mahmoud M.H.H., M.M. Rashad, I.A. Ibrahim, and E.A. Abdel-Aal, "Crystal modification of calcium sulfate dihydrate in the presence of some surface-active agents", Journal of Colloid and Interface Science 270; 99–105 (2004).  
[7] Amjad Z. and J. Hooley, "Influence of Polyelectrolytes on the Crystal Growth of Calcium Sulfate Dihydrate", Journal of Colloid and Interface Science, 111, No. 2, (1986).  
[8] Liu S. T., and G. H. Nancollas, "A kinetic and morphological study of the seeded growth of calcium sulfate dihydrate in the presence of additives", Journal of Colloid and Interface Science, 52, No. 3, 593 (1975).  
[9] Amin, A.B. and Larson M.A., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 7, 133-137 (1968).  
[10] Ore, F. and Moore, J.H., paper presented in AIChE meeting at new Orlaens (1975).  
[11] Sikdar, K.S., Ore, F., Moor, j.H., AIChE Symp.Ser. 76; No.193 (1980).  
[12] Adami, A.; Ridge, M. J. "Observations on Calcium Sulphate Dihydrate Formed in Media Rich in Phosphoric Acid": I. Precipitation of Calcium Sulphate Dihydrate. J. Appl. Chem. 18 (1968).  
[13] Leyshon, D.W., Lutz, W.A., Oliver, R.H. and Olt Mann, H.H., U.S. Patent 3, 192, 014 (1965).  
[14] Deshpande, S.V. Bhat, A.N. and Ganguli, P., Indian J. Technol. Vol.23, , 418-422 (1985).  
[15] Van Der Sluis S., G.J. Witkamp and G.M. Van Roselman, "Crystallization of Calcium Sulfate in Concentrated Phosphoric acid", Journal of Crystal Growth 79; 620-629 (1986).  
[16] Rashad M.M., M.H.H. Mahmoud, I.A. Ibrahim, E.A. Abdel-Aal, "Crystallization of calcium sulfate dihydrate under simulated conditions of phosphoric acid production in the presence of aluminum and magnesium ions", Journal of Crystal Growth 267; 372–379(2004).  
[17] Happel, J. and Bernner, H., "Low Reynolds number hydrodynamics", 1<sup>st</sup> ed., Prentice Hall, Englewood cliff, New York (1965).  
[1] Becker, P. "Phosphates and phosphoric acid"; Fertilizer Science and technology series, 2<sup>nd</sup> ed., Marcel Dekker Inc; New York (1983).  
[2] Slack, A.V. (Editor), "phosphoric acid", Fertilizer science and technology series, 1<sup>st</sup> ed., Vol.1, Marcel Dekker Inc, New York (1968).  
[3] Jamialahmadi, M.Emam, S.H., Rahimi, M.R. and Atashi. H., Proceeding of 4<sup>th</sup> Iranian confrence of inorganic chemistry, Hamadan, (1995).