

## مطالعه و بررسی عوامل موثر بر نرخ رشد کریستال سولفات پتاسیم

غلامحسین صدیقیان

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

آدرس الکترونیکی: [Sodeifian@kashanu.ac.ir](mailto:Sodeifian@kashanu.ac.ir)

(دریافت: ۸۵/۶/۲۷؛ پذیرش: ۸۵/۸/۲۴)

### چکیده

امروزه پیشرفت طراحی و توسعه عملیات فرآیندهای تبلور صنعتی، نیاز به اطلاعات سرعت رشد بلورها، و نیز فهم هر چه بیشتر تاثیر شرایط عملیاتی بر سرعت و نرخ رشد بلورها دارد. در این مقاله، نرخ رشد سولفات پتاسیم در یک متبلورکننده بستر سیال بررسی می شود. نرخ های رشد بیشتر در بسترهایی با طول بیشتر مشاهده می شوند. بلورهای بزرگتر به علت تغییر دینامیک سیال سریعتر از بلورهای کوچکتر رشد می نمایند. نتایج نشان می دهد که نرخ رشد بلورها به مقدار pH محلول بسیار حساس است. نرخ رشد با افزایش pH افزایش می یابد و افزایش آن در محلول اسیدی سریعتر از محلول بازی است. حضور مقادیر کم یونهای  $Cr^{3+}$ ، نرخ رشد سولفات پتاسیم را به طور محسوس کاهش می دهد. حضور یونهای  $Cr^{3+}$  دمای اشباع را کاهش داده موجب افزایش دامنه محدوده کم ثبات می گردد، به عبارت دیگر سبب تغییر کم ثباتی محلول در سطحی پایین تر از فوق اشباع می شود. با شناخت عوامل موثر می توان زمان (اقامت) فرآیند تبلور را کاهش داده و در نتیجه سبب کاهش هزینه های عملیات فرآیندهای تبلور صنعتی گردید.

واژه های کلیدی: بلورسازی، سولفات پتاسیم، فوق اشباع، انتقال جرم، رشد کریستال.

### ۱- مقدمه

فرآیند رشد بلور در محدوده ای به نام ناحیه کم ثبات روی می دهد. این ناحیه بین دو محدوده اشباع و هسته زایی اتفاق می افتد. در این محدوده، محلول فوق اشباع بوده و در حین رشد بلور، هیچ گونه تشکیل هسته ای صورت نمی گیرد.

نرخ رشد بلور در شرایط فوق اشباع کم ثبات، تحت تاثیر شرایط دینامیکی سیال که در آن بلورها رشد می یابند، واقع می گردد. سرعت نسبی بین بلور و محلول یک پارامتر مهم بوده که بر انتقال جرم نفوذی تأثیر می گذارد. مطابق با نظر بسیاری از محققین (Mullin 2001, Garside 1985, Smythe 1967) ضریب نرخ رشد بلور (ضریب انتقال جرم) به طور قابل ملاحظه ای با افزایش سرعت نسبی بین محلول و بلور، زیاد می شود، و این به علت بالا رفتن وضعیت دینامیکی سیال بواسطه انتقال جرم است. اندازه بلور نیز پارامتر مهمی است که بر شرایط دینامیکی سیال تاثیر گذار است. افرمن و الریچ (Offermann & Ulrich 1985) تأثیر اندازه ذرات بر روی نرخ رشد مواد مختلف را آزمایش کرده و گزارش نمودند که بلورهای بزرگ (بزرگتر از ۵۰۰ میکرومتر)، حدود ۱۰۰ برابر سریعتر از بلورهای کوچک (کوچکتر از ۱۵ میکرومتر) رشد می نمایند. به هر حال، اندازه ذرات، پارامتر فیزیکی محسوب نمی گردد که منجر به اختلاف شود، بلکه تفاوت حاصله به دینامیک سیال

سولفات پتاسیم یک کود صنعتی مهم به شمار می رود که به وسیله تبلور محلول آبکی آن تهیه می شود. شرایط هیدرودینامیکی، pH محلول متبلور و حضور ناخالصی ها و مواد افزودنی از جمله پارامترهای موثر در مکانیسم رشد محسوب می شوند که کیفیت (اندازه، شکل و خلوص) محصول را تحت تاثیر خود قرار می دهند. پیشرفت طراحی و توسعه عملیات فرآیندهای تبلور صنعتی، نیاز به اطلاعات سرعت رشد بلورها، و نیز فهم هر چه بیشتر تأثیر شرایط عملیاتی بر روی سرعت و نرخ رشد بلورها دارد (Mersmann 2001, Ohtaki 1998).

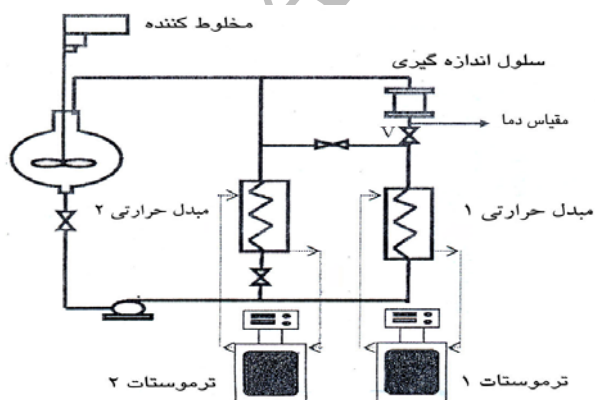
فرآیند رشد بلورها به وسیله نیلسن (Nielsen 1984) با مراحل متوالی انتقال جرم (به وسیله نفوذ یا جابجایی) مولکول های مواد حل شده از محلول به سطح بلور، جذب مواد روی سطح بلور و ائتلاف و تثبیت آنها در نقاط استقرارشان توصیف شده است. هر یک از این مراحل می تواند به صورت سری و پشت سرهم اتفاق افتد. اگر چنانچه یکی از آنها با سرعت کمتری روی دهد در آن صورت آن مرحله، مرحله کند کننده فرآیند رشد بلور محسوب می گردد و کل فرآیند رشد بلور را تحت تأثیر خود قرار می دهد (Bird et al. 2001). نرخ رشد بلور به میزان فوق اشباع بودن محلول (نیروی محرکه) بستگی دارد.

بستر سیال انجام می‌شود (Zhang et al. 1990). بوسیله این روش می‌توان آزمایش تبلور را برای بلورهای سیال در یک محلول فوق اشباع درون یک محفظه (سل) اندازه‌گیری انجام داد. همه بلورها تحت شرایط دینامیکی سیال، سطح فوق اشباع و دمای یکسان رشد می‌کنند.

اصول اندازه‌گیری، به اندازه‌گیری نرخ رشد عدد ثابت بلورها در طول آزمایش بستگی دارد، برای دانستن آن، سل (محفظه) مقیاس به وسیله غربال‌هایی از بالا به پایین بسته می‌شود، به نحوی که تعداد بلورها در طول آزمایش ثابت نگه داشته می‌شود. همچنین، دمای سل اندازه‌گیری، به منظور جلوگیری از هسته‌زایی کنترل می‌شود تا میزان معین فوق اشباع درون ناحیه کم ثبات حفظ گردد.

#### ۱-۲- دستگاه بستر سیال

نمودار نمادین متبلور کننده بستر سیال در شکل ۱ نشان داده شده است. مخزن شامل محلولی زیر نقطه اشباع است. محلول از مخزن به وسیله دو حلقه مبدل حرارتی ( $HE_1$  و  $HE_2$ ) به سل اندازه‌گیری پمپ می‌شود. اولین مبدل حرارتی  $HE_1$  که به ترموستات  $TE_1$  متصل است، محلول فوق اشباع را تهیه کرده و پس از سرد کردن آرام محلول تا دمای پائین تر از دمای اشباع ( $25^\circ C$ )، آن را به سل اندازه‌گیری وارد می‌کند. دومین مبدل حرارتی  $HE_2$  که به ترموستات  $TE_2$  متصل است، سطح معینی از محلول زیر اشباع را به وسیله گرم کردن آرام محلول تا دمای بالاتر از دمای اشباع آن، در مخزن تأمین می‌کند. درجه حرارت اشباع برای همه آزمایش‌های روی  $25^\circ C$  تنظیم می‌شود، همچنین دما در شرایط متفاوت در نقاط مختلف دستگاه با استفاده از ترموکوپل‌هایی با دقت  $0.1^\circ C$  تعیین می‌شود. نرخ جریان حجمی با استفاده از شیرها و خطوط فرعی (میانبر) کنترل می‌شود.



شکل ۱- نمودار نمادین دستگاه بستر سیال (Zhang et al. 1990).

وابسته است.

نرخ رشد بلور می‌تواند به وسیله pH محلول تغییر کرده یا کنترل شود. افزایش یونهای هیدرونیوم یا هیدروکسید ساختار محلول فوق اشباع و نیز حلالیت گونه‌های بلوری را تغییر می‌دهد. به عنوان مثال، بالاترین نرخ رشد بلورهای کلرید سدیم ( $NaCl$ ) در محلول خنثی حاصل می‌شود (Mullin 2001).

همچنین مکانیسم رشد بلور، تحت تاثیر حضور مواد افزودنی مخلوطهای یونی قرار می‌گیرد. مواد افزودنی شامل یونهای مواد مختلف می‌توانند مرحله تکمیل سطح رشد بلورها را به وسیله جذب روی سطح بلور و کاهش مکان‌های رشد بلورها تحت تاثیر قرار دهند. مرحله نفوذ نیز می‌تواند به وسیله مواد افزودنی در حال نفوذ به ناحیه کم ثبات تحت تاثیر قرار گیرد، و بدین ترتیب، نیروی محرکه مرحله نفوذ را تغییر می‌دهد. لیونگ و نانکولاس (Leung & Nancollas 1978) مشاهده کردند که وقتی نرخ رشد بلور به وسیله تثبیت و ائتلاف سطحی کنترل شود، نرخ رشد با افزایش غلظت مواد افزودنی، کاهش می‌یابد. آنها نتایج خود را به وسیله پیشنهاد انسداد مکان‌های رشد به منظور جذب مواد افزودنی روی سطح بلور توضیح دادند. یانگ و همکارانش (Yuang et al. 1998) نقش ترمودینامیکی مواد افزودنی را در تبلور سولفات پتاسیم در سیستم محلول  $SO_4^{2-}$  و  $Cl^- / K^+, Mg^{2+}$  با انواع مختلف مواد افزودنی مورد مطالعه قرار دادند. آنها دریافتند که پرمنگنات پتاسیم ( $KMnO_4$ ) دمای اشباع سولفات پتاسیم را به میزان کمتری کاهش می‌دهد و حلالیت سولفات پتاسیم ( $K_2SO_4$ ) را افزایش می‌دهد. تغییر مشابهی برای نقطه اشباع به وسیله ژانگ و همکارانش برای سیستم  $NaCl - H_2O$  بدست آمد.

هدف از مقاله در پیش رو، مطالعه مهم ترین عواملی است که بر روی سرعت و نرخ رشد سولفات پتاسیم اثر می‌گذارد. پارامترهای مورد بررسی شامل شرایط دینامیکی سیال اطراف بلور، pH محلول و تأثیر حضور مقادیر کم یونهای  $Cr^{3+}$  حداکثر تا ۱۵ قسمت در میلیون (ppm) خواهند بود. نقش سینتیکی و ترمودینامیکی یونهای  $Cr^{3+}$  نیز مورد بحث قرار می‌گیرد. تمامی پارامترها با استفاده از یک متبلور کننده بستر سیال به طور تجربی مشاهده می‌گردند.

#### ۲- دستگاه‌ها و روش کار

اندازه‌گیری تجربی نرخ (سرعت) رشد ذرات سولفات پتاسیم، همچنین تاثیر عوامل مختلف همچون شرایط دینامیکی سیال، pH و مواد افزودنی بر سینتیک رشد بلور با استفاده از روش

## ۲-۲- روش کار

محللول مورد آزمایش سولفات پتاسیم- آب ( $K_2SO_4 - H_2O$ ) با درجه حرارت اشباع تقریبی با توجه به داده های حلالیت مولین (Mullin 2001) تهیه گردید. برای اطمینان از خلوص بالای محللول، سولفات پتاسیم ( $K_2SO_4$ ) از نوع آزمایشگاهی، خریداری شده از شرکت مرک با خلوص بالای ۹۹/۹۹، به آب مقطر دو بار تقطیر اضافه شد. محللول، سپس صاف شده و به مخزن متبلورکننده منتقل گردید. پس از آن، دمای اشباع دقیق، به طور تجربی با دقت  $0.1^\circ C$  تعیین شد. دمای اشباع، دمایی است که جرم بلور های دانه‌ای در سل اندازه‌گیری، هنگامی که با محللول در تماس است، ثابت باقی بماند. pH محللول بین ۴/۴ تا ۱۲/۵ تنظیم شد. به منظور تهیه محلولهایی با pH مختلف بدون افزودن یونهای خارجی به محللول، برای محللول‌های اسیدی، اسید سولفوریک ( $H_2SO_4$ ) و برای محللول‌های بازی، هیدروکسید پتاسیم ( $KOH$ ) اضافه گردید. مقدار pH نرمال محللول بدون اضافه کردن هیچ ماده ای ۶/۴۸ بود. غلظت‌های مختلف یونهای  $Cr^{3+}$  در محللول با افزودن درجه‌های مختلف آزمایشگاهی از  $KCr(SO_4) \cdot 12H_2O$  به دست آمد که این ماده نیز با خلوص بالای ۹۹/۹۹، از شرکت مرک خریداری شده بود. ارتفاع‌های مختلف بستر سیال در سل به وسیله تنظیم نرخ جریان محللول به سل و با استفاده از شیر ورودی سل، کنترل گردید.

برای اندازه‌گیری نرخ رشد بلورهای سولفات پتاسیم ( $K_2SO_4$ ) با استفاده از یک متبلور کننده بستر سیال، دمای محللول ورودی به سل اندازه‌گیری برای رسیدن به سطح معینی از فوق اشباع در محدوده دارای ثبات کم تنظیم گردید. پنج گرم از بلورهای سولفات پتاسیم ( $K_2SO_4$ ) با جزء غربالی معین، در سل اندازه‌گیری قرار داده شد و در محفظه اندازه‌گیری مستقر گردید. بلورها با یک محللول فوق اشباع به مدت ۲۰ دقیقه به شارش درآمدند. در پایان آزمایش، بلورها از سل خارج شده، شسته شده، خشک گردیده و وزن شدند. نرخ رشد خطی بلورها ( $G$ ) را می‌توان با استفاده از معادله زیر محاسبه کرد:

$$G = \frac{L_0}{\Delta t} \left[ \left( \frac{m_f}{m_0} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (1)$$

که در معادله فوق  $L_0$  اندازه میانگین دانه‌های بلور در شروع آزمایش و  $m_0$  و  $m_f$  به ترتیب جرم دانه‌های بلور در ابتدا و انتهای فرآیند هستند و  $\Delta t$  زمان اقامت می‌باشد. معادله (۱) می‌تواند به خوبی برای ارزیابی نتایج حاصل از آزمایش‌های بستر سیال به کار رود، مشروط بر اینکه تعداد بلورها ثابت باقی بماند.

## ۳- نتایج و بحث

## ۳-۱- تاثیر ارتفاع بستر

در بستری با ارتفاع ثابت، نرخ رشد با فوق اشباع نسبی مطابق رابطه توانی زیر (Myerson & Ginde 1993) افزایش می‌یابد.

$$G = K_g (S - 1)^g \quad (2)$$

$K_g$  ضریب نرخ رشد کلی،  $g$  مرتبه نرخ رشد و  $S$  نسبت فوق اشباع و به صورت  $C/C^*$  تعریف می‌شود. ضریب نرخ رشد کلی  $K_g$ ، تحت تاثیر دینامیک سیال اطراف بلورها، درجه حرارت محیط تبلور، pH و خلوص محللول متبلور قرار می‌گیرد. مرتبه نرخ رشد نشانگر وابستگی نرخ رشد به اختلاف غلظت میان محللول توده و غلظت تعادلی می‌باشد. اندازه‌گیریهای نرخ رشد تجربی برای بلورهای سولفات پتاسیم به عنوان تابعی از فوق اشباع نسبی، ( $S - 1$ )، در ارتفاع‌های مختلف بستر،  $H$ ، در شکل (۲) نشان داده شده است.

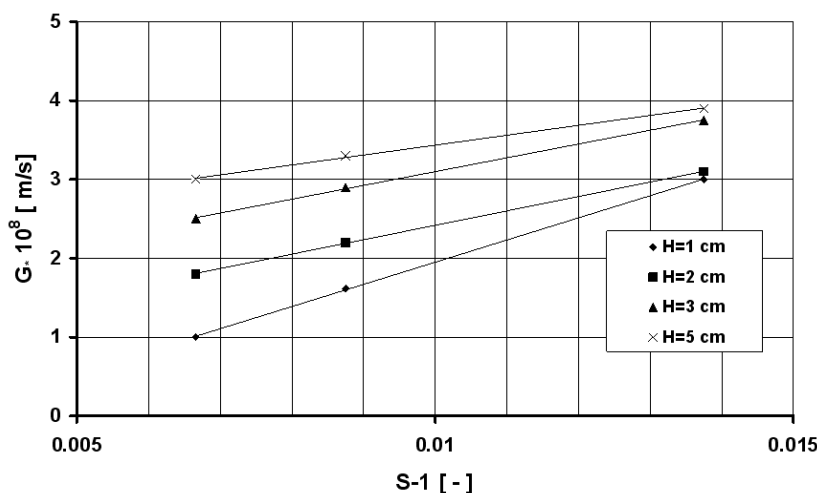
همانطور که از شکل (۲) می‌توان مشاهده نمود با افزایش ارتفاع بستر،  $H$ ، در سطح معینی از فوق اشباع نسبی ( $S - 1$ )، نرخ رشد افزایش می‌یابد. تاثیر ارتفاع بستر بر ضریب نرخ رشد در معادله (۲) می‌تواند با استفاده از اندازه‌گیری‌های موجود در شکل (۲) به کمک رابطه قانون توانی زیر به هم مرتبط گردد:

$$G = 3.37 \times 10^{-6} H^{1.16} (S - 1)^{1.44} \quad (3)$$

افزایش در نرخ رشد در ارتفاع‌های بزرگتر بستر بوسیله مدل دو مرحله‌ای که توسط کارپینسکی (Karpinski 1985) توسعه داده شده بیان خواهد شد. به طور کلی، انتقال مولکولی جزء حل شونده که توسط گرادیان غلظت جزء حل شونده در اطراف بلور صورت می‌گیرد در لایه مرزی انتقال جرم روی می‌دهد. مقاومت انتقال جرم متناسب با ضخامت لایه بوده به نحوی که آن به شرایط دینامیکی سیال وابسته می‌باشد. در واقع از دیدگاه پدیده انتقال جرم، شار انتقال جرم یک ماده منتقل شونده به دو عامل اختلاف غلظت در فصل مشترک بلور و توده سیال و نیز ضریب انتقال جرم (که عکس آن مقاومت انتقال جرم نامیده می‌شود) بستگی دارد (Bird et al. 2001). ضریب انتقال جرم با ضخامت لایه انتقال جرم رابطه معکوس داشته و در عمل ضخامت لایه مذکور به شرایط دینامیکی سیال وابسته می‌باشد؛ به نحوی که اگر شرایط جریان از وضعیت آرام به متلاطم تغییر یابد ضخامت این لایه نیز کمتر شده و در این حالت میزان انتقال جرم یا رشد بلور افزایش می‌یابد.

بر این اساس، در ارتفاع‌های بزرگتر بستر، بلورها با سرعت نسبی بیشتری میان بلورها و محللول فوق اشباع جریان یافته و

جزء حل شونده به درون موضع‌ها و مکان‌های رشد روی سطح بلور است. این نوع حرکت مولکولی از شرایط دینامیکی سیال تاثیر نمی‌پذیرد. از نتایج بدست آمده در شکل ۲ می‌توان چنین نتیجه گرفت که افزایش ارتفاع بستر موجب افزایش مرحله انتقال جرم گردیده و بر مرحله تثبیت سطحی تاثیر ندارد.



در نتیجه ضخامت لایه مرزی کوچکتر می‌شود. بر این اساس، افزایش ارتفاع بستر موجب افزایش مرحله انتقال جرم خواهد شد. مرحله ائتلاف و تثبیت سطحی معمولاً با توجه به مدل دو مرحله‌ای تحت تاثیر شرایط دینامیکی سیال اطراف بلور قرار نمی‌گیرد. مقاومت تثبیت سطحی نتیجه نفوذ سطحی و تثبیت

شکل ۲- نرخ رشد سولفات پتاسیم به صورت تابعی از فوق اشباع نسبی در ارتفاع‌های مختلف بستر (درجه حرارت اشباع  $T = 25^{\circ}C$ ،  $pH = 6.48$  و دامنه اندازه دانه  $355 - 500 \mu m$ )

مرحله انتقال جرم سریع‌تر در حالت بلورهای بزرگ‌تر منجر خواهد شد که به مفهوم رشد سریع‌تر تلقی می‌گردد. این بدان معنی است که افزایش نرخ رشد، حاصل از اندازه بلور نیست، بلکه ناشی از سرعت‌های نسبی بالاتر فاز سیال می‌باشد. وابستگی نرخ رشد به اندازه ذره آشکار است، و تأثیر واقعی به خاطر تأثیر دینامیک سیال است. نتایج بدست آمده با مشاهدات محققین (Mersmann 2001) که فرض می‌نمایند رشد ذره مستقل از اندازه آن است، همخوانی دارد.

### ۳-۲- تاثیر اندازه بلور

اندازه‌گیری‌های نرخ رشد بلور به شکل تابعی از اندازه بلور در دو سطح مختلف فوق اشباع نسبی در شکل ۳ نشان داده شده است. بلورهای بزرگ‌تر نرخ رشد بیشتری را در مقایسه با بلورهای کوچکتر در سطح ثابت فوق اشباع نسبی نشان می‌دهند. تاثیر تجربی اندازه بلور ( $L$ )، روی نرخ رشد بلور در یک رابطه توانی به شکل زیر به یکدیگر مرتبط می‌شوند:

$$G = 9.34 \times 10^{-2} L^{1.01} (S-1)^{1.34} \quad (2)$$

### ۳-۳- تاثیر pH محلول

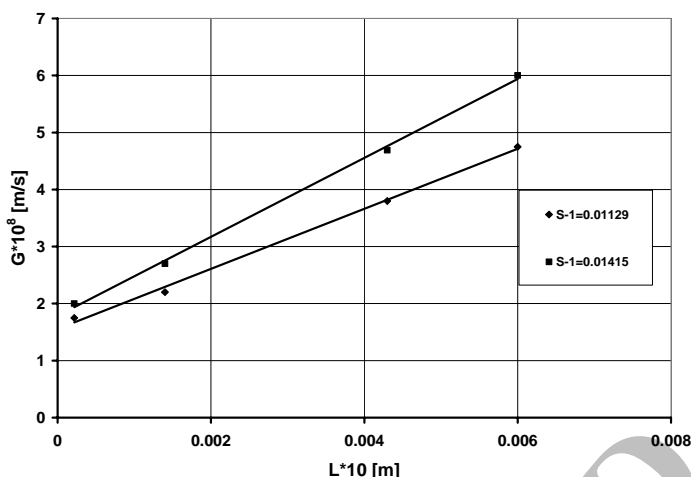
نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های نرخ رشد سولفات پتاسیم به عنوان تابعی از pH محلول در شرایط مختلف فوق اشباع در شکل ۴ نشان داده شده است. در هر دو محلول بازی و اسیدی، نرخ رشد سولفات پتاسیم ( $K_2SO_4$ ) افزایش می‌یابد. بررسی شکل ۴ مشخص می‌کند که سرعت افزایش نرخ رشد در محلول اسیدی سریعتر از محیط بازی است.

نتایج تجربی بدست آمده در قالب رابطه توانی زیر قابل ارائه است:

$$G = 4.13 \times 10^{-7} pH^{1.48} (S-1)^{1.85} \quad (5)$$

در تجزیه و تحلیل نقش اندازه ذره، تغییر در نرخ رشد منحصراً نمی‌تواند به اندازه ذره مربوط گردد. اثر اندازه‌گیری شده مستقیماً به اندازه ذره بستگی نداشته بلکه به پارامترهای دیگر مرتبط با اندازه ذره وابسته است. انتقال جرم از نوع جابجایی اجباری، به عدد رینولدز متکی است که آن تابعی از اندازه ذره و شدت جریان سیال است.

بلورهای بزرگ دارای سرعت‌های ته نشینی بیشتری نسبت به بلورهای کوچک هستند و برای جاری شدن نیاز به شدت جریان بیشتری از محلول دارند. در نتیجه، سرعت نسبی بین بلورها و محلول با افزایش اندازه بلور، افزایش می‌یابد. این امر به



شکل ۳- نرخ رشد سولفات پتاسیم به صورت تابعی از اندازه بلور در شرایط مختلف فوق اشباع نسبی (درجه حرارت اشباع  $T = 25^\circ C$ ,  $pH = 6.48$  و ارتفاع بستر  $H = 3cm$ )

افزایش پتانسیل به کاهش ضخامت لایه نفوذ و افزایش تحرک یون‌ها درون این لایه منجر می‌شود. این پدیده، مرحله نفوذ را افزایش داده و موجب افزایش نرخ رشد خواهد شد.

#### ۴-۳- تأثیر سینتیکی یونهای $Cr^{3+}$

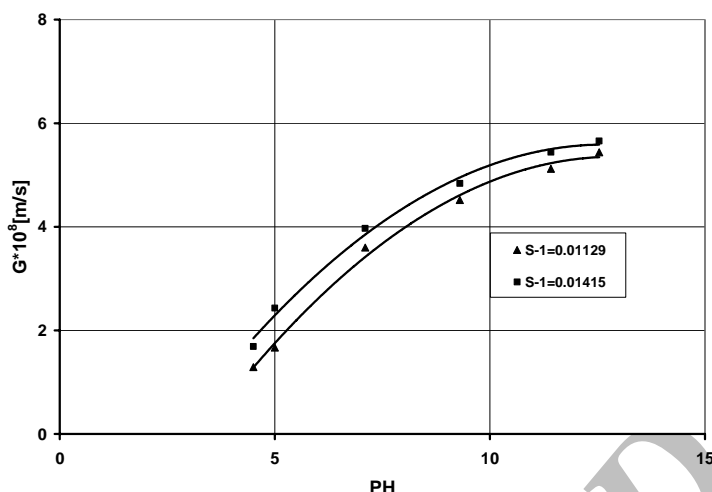
شکل ۵ نرخ رشد سولفات پتاسیم ( $K_2SO_4$ ) را به عنوان تابعی از فوق اشباع نسبی در محلول خالص سولفات پتاسیم و در حضور یون‌های  $Cr^{3+}$  با غلظت‌های متفاوت نشان می‌دهد. نتایج حاصله به روشنی نشان دهنده آن است که نرخ رشد با افزایش غلظت یون‌های  $Cr^{3+}$  از ۵ به ۱۵ ppm به طور محسوسی کاهش می‌یابد. در حضور یون‌های  $Cr^{3+}$  با غلظت ۱۵ ppm، نرخ رشد سولفات پتاسیم ( $K_2SO_4$ ) به میزان کمی از فوق اشباع تأثیر می‌پذیرد و یون‌های  $Cr^{3+}$  قادر است رشد بلورهای سولفات پتاسیم را متوقف کند.

کاهش نرخ رشد را می‌توان به جذب یون‌های  $Cr^{3+}$  روی سطح بلور نسبت داد. این امر، سبب احاطه کردن مکان‌های رشد گردیده و در نتیجه نرخ مرحله تثبیت سطحی را کاهش خواهد داد. این اثر یون‌های  $Cr^{3+}$  را اثر سینتیکی می‌نامند، زیرا از طریق کاهش نرخ تثبیت سطحی، بر سینتیک رشد تأثیر می‌گذارد (جاییکه مرحله نفوذ مد نظر قرار نمی‌گیرد). مرحله نفوذ به وسیله نقش مواد افزودنی در تغییر نیروی محرکه (فوق اشباع یا کم ثبات) تأثیر می‌پذیرد. این تأثیر را اصطلاحاً اثر ترمودینامیکی می‌نامند، زیرا اثر مواد افزودنی بر محدوده‌های ناحیه کم ثبات را شامل می‌شود.

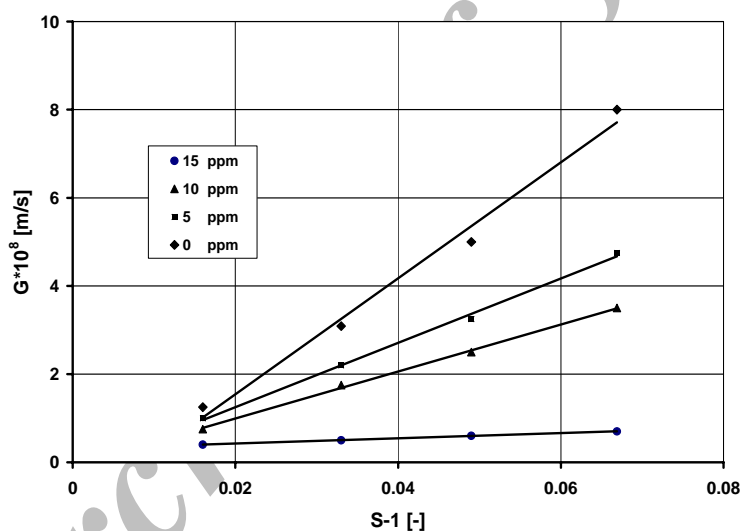
تسریع نرخ رشد در حضور یون‌های هیدرونیوم ( $H_3O^+$ ) و یون‌های هیدروکسید ( $OH^-$ ) را می‌توان به تأثیر آنها در ساختار محلول فوق اشباع نسبت داد. مطابق با نتایج مورل و بوچر (Murrell & Bucher 1982) یون‌های هیدرونیوم و یون‌های هیدروکسید می‌توانند به وسیله سه مولکول آب محدود شده و به ترتیب گونه‌های  $H_7O_4^+$  و  $H_9O_4^+$  را تولید نمایند.

افزایش سریع نرخ رشد در محلول اسیدی را می‌توان به تفاوت زیاد در انرژی هیدراسیون بین یون‌های هیدرونیوم و یون‌های پتاسیم موجود در محلول فوق اشباع نسبت داد. آنتالپی هیدراسیون یون‌های هیدرونیوم ( $-1129 KJ/mol$ ) بالاتر از این مقدار برای یون‌های پتاسیم ( $-360 KJ/mol$ ) است. این موضوع سبب تمایل بیشتر مولکول‌های آب برای محصور شدن بوسیله یون‌های هیدرونیوم بجای یون‌های پتاسیم خواهد شد. هیدراسیون یون‌های هیدرونیوم منجر به یون‌های پتاسیم آزاد بیشتری شده و در نتیجه موجب پیشرفت مرحله نفوذ فرآیند رشد می‌گردد. در محیط بازی، افزایش کم نرخ رشد به وسیله اختلاف اندک آنتالپی هیدراسیون بین یون‌های هیدروکسید ( $-423 KJ/mol$ ) و یون‌های پتاسیم توجیه می‌گردد. این مسئله به یون‌های پتاسیم آزاد در محیط بازی کمتر از محیط اسیدی منجر خواهد شد، و از اینرو مقدار کمی افزایش نرخ رشد در مقایسه با محلول اسیدی دیده می‌شود.

از طرف دیگر، یون‌های هیدرونیوم قادر می‌باشند تا بر روی سطح بلور جذب شده و منجر به تشکیل لایه دوگانه الکتریکی (electrical double layer) گردند. پتانسیل این لایه با افزایش مقدار یون‌های هیدرونیوم جذب شده، افزایش می‌یابد.



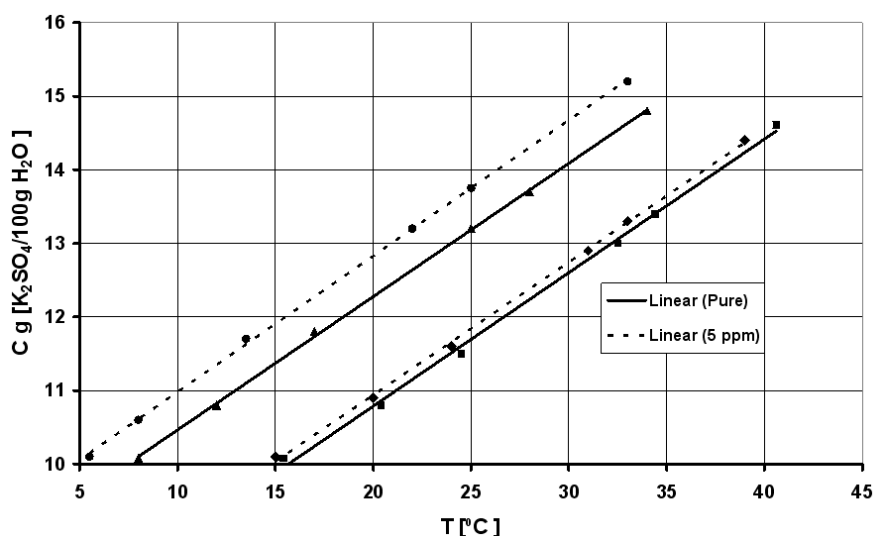
شکل ۴- نرخ رشد سولفات پتاسیم به صورت تابعی از pH محلول در شرایط مختلف فوق اشباع نسبی (درجه حرارت اشباع  $T = 25^\circ C$ ، و ارتفاع بستر  $H = 3cm$  و دامنه اندازه دانه  $355 - 500 \mu m$ )



شکل ۵- نرخ رشد سولفات پتاسیم به صورت تابعی از فوق اشباع نسبی در حضور یون های  $Cr^{3+}$  با غلظت های متفاوت (درجه حرارت اشباع  $T = 25^\circ C$ ، و ارتفاع بستر  $H = 5cm$  و دامنه اندازه دانه  $400 - 450 \mu m$ )

ثبات به وسیله یونهای  $Cr^{3+}$  به موقعیتی نزدیکتر به حد اشباع تغییر می کند. این امر به کاهش نیروی محرکه منجر شده و نرخ نفوذ نیز کاهش خواهد یافت. تأثیر مواد افزودنی بر محدوده های ناحیه کم ثبات باید در طراحی و عملیات متبلور کننده های صنعتی در نظر گرفته شود. در فرآیندهای صنعتی، نقطه فوق اشباع بهینه برای بلورسازی، تقریباً در نیمه عرض ناحیه کم ثبات واقع می گردد. به منظور خنثی نمودن این اثر، لازم است سیستم تحت شرایط فوق سردتری قرار گیرد تا بدین ترتیب به نیروی محرکه قوی تری دست یابد.

۳-۴- تأثیر ترمودینامیکی یونهای  $Cr^{3+}$   
تأثیر حضور ۵ ppm از یون های  $Cr^{3+}$ ، بر محدوده ناحیه کم ثبات سولفات پتاسیم ( $K_2SO_4$ ) در شکل ۶ ارائه شده است. همان گونه که نشان داده شده است، یونهای  $Cr^{3+}$  می توانند هر دو محدوده اشباع و فوق اشباع (تشکیل هسته) را تغییر دهند. در غلظت ثابت، دمای اشباع و نیز دمای هسته زایی در حضور یونهای  $Cr^{3+}$ ، کمتر از حالت محلول خالص است. این تغییر محدوده کم ثبات به وسیله یونهای  $Cr^{3+}$ ، پاسخگوی کاهش فوق اشباع یا کم ثباتی محلول سولفات پتاسیم ( $K_2SO_4$ ) می باشد. در دمای فوق اشباع یکسان، موقعیت محلول در ناحیه کم



شکل ۶- تاثیر یونهای کروم  $Cr^{3+}$  بر محدوده های ناحیه کم ثبات سولفات پتاسیم

#### ۴- نتیجه گیری نهایی

هدف از این تحقیق، مطالعه فاکتورهای مؤثر بر سازوکار نرخ رشد سولفات پتاسیم در متبلور کننده بستر سیال است. یکی از مهم ترین عوامل مؤثر بر نرخ مرحله نفوذ، شرایط دینامیکی سیال است. از نتایج می توان دریافت که بستر با طول بیشتر، یعنی به عبارت دیگر سرعت نسبی بیشتر بین بلور و محلول، موجب نرخ رشد بیشتر سولفات پتاسیم می گردد. همچنین شرایط دینامیکی سیال تحت تأثیر اندازه بلور ها قرار می گیرد. بلور های بزرگتر سریعتر از بلور های کوچکتر رشد می کنند. این اثر به عنوان تاثیر اندازه بر شرایط دینامیکی سیال اطراف بلور مورد نظر قرار می گیرد. به وسیله کنترل میزان pH محلول می توان به تسریع نرخ رشد دست پیدا کرد. چنین عاملی را

می توان برای کاهش زمان (اقامت) فرآیند تبلور و در نتیجه کاهش هزینه های عملیات فرآیند مورد استفاده قرار داد. حضور مقادیر کم یونهای کروم می تواند نرخ رشد را به طور محسوسی کاهش دهد. اثر سینتیکی و ترمودینامیکی ناخالصی ها یک عامل مهمی محسوب می گردد که بایستی در طراحی عملیات فرآیندهای بلورسازی صنعتی مورد توجه قرار گیرد.

#### تشکر و قدردانی

بدینوسیله از مساعدت و همراهی صمیمانه آزمایشگاه شیمی دانشگاه تربیت مدرس و نیز کتابخانه آن دانشگاه کمال تشکر و قدردانی را به عمل می آورد.

#### منابع:

- Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N. 2001: Transport Phenomena: The second ed., John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Garside J. 1985: Industrial crystallization from solution: Chem. Eng. Sci. **40**: 3-26.
- Karpinski P. 1985: Importance of the two-Step crystal growth model: Chem. Eng. Sci. **40**: 641-646.
- Leung W. H., Nancollas G. H. 1978: A kinetic study of the seeded growth of barium sulfate in the presence of additives: J. of Inorganic Nuclear Chemistry. **40**: 1871-1875.
- Leung W.H., Nancollas G.H. 1978: Nitritoltri (methylenephosphonic acid) adsorption on barium sulfate crystals and its influence on crystal growth: J. Cry. Gr. **44**: 163-167.
- McCabe W.L., Stevens R.P. 1981: Rate of growth of crystals in aqueous solution: Chem. Eng. Prog. **47**: 168-174.
- Mersmann M. 2001: Crystallization technology handbook, Marcell Dekker, New York.
- Mullin J. W. 2001: Crystallization. 4th Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, London.
- Murrell J.N., Boucher, E.A. 1982: Properties of liquids and solutions: John Wiley and Sons Ltd, Chichester, England.
- Myerson, A.S., Ginde, R. 1993: Crystals, crystal growth and nucleation: Handbook of industrial crystallization, Butterworth-Heinemann, London.
- Nielsen A. E. 1984: Electrolyte crystal growth mechanism: J. Cry. Gr. **67**: 278-288.
- Offermann H., Ulrich J. 1984: On the growth behavior of hurt and unhurt crystals of different sizes in industrial crystallization: Jannic S. J. and deJong E. J., (Eds), Elsevier, Amsterdam, **84**: 31-36.

- Ohtaki H. 1998: Crystallization processes: John Wiley & Sons Ltd, New York.
- Smythe B.M. 1967: Sucrose crystal Growth: Aust. J. Chemistry. **20**: 1087-1095.
- Yuan J., Tang N., Zhang S. 1998: The influence of additives on potassium sulfate crystal growth in the solution system  $Mg^{2+}$ ,  $K^{+}$ //  $Cl^{-}$ ,  $SO_4^{2-}$ : Proceedings of International Symposium on Industrial Crystallization: Tianjin. China. Pp: 75-86.
- Zhang S., Stepanski M., Yuan J., Ulrich, J. 1990: Investigation of crystal growth rates in the presence of different additives: Proceedings of International Symposium on Industrial Crystallization. Mersmann (Ed.), Garmisch- Partenkirchen, 695-700.

Archive of SID