

Solidification

(فصل 27 مك كيب)

تبلور



- تعاريف
- تعادل
- بهره
- مثال
- فوق اشباع
- معادله كلوين
- هسته زايي

تبلور :

- تشکیل ذرات جامد در يك فاز همگن را تبلور گویند .
- تبلور بصورت تشکیل ذرات جامد در بخار مانند برف ، انجماد مذاب مایع مانند یخ ، یا تشکیل تك بلورهاي درشت یا تبلور محلول مایعروبي میدهد .
- مفاهیم اصولي که در این فصل توصیف میشود برای تبلور يك ماده حل شده در محلول اشباع و برای تبلور قسمتي از خود حلال مانند تشکیل بلورهاي یخ در آب دریا یا در سایر محلولهاي رقیق نمكي بکار میروند .

ماگما : در تبلور صنعتي محلول ، مخلوط فاز لیکور مادر و بلورها به اندازه هاي مختلف که ظرف تبلور را اشغال و بصورت

محصول خارج میشود ، ماگما نامیده میشود .

- خلوص محصول : بلور بتقریباً خالص است ، اما وقتی از ماگمای نهایی حذف میشود لیکور مادر را نگه میدارد و اگر محصول دارای در هم گیری بلوری بلوری باشد مقدار قابل توجهی لیکور مادر در داخل جرم ممکن است از نظر پنهان بماند .
- بلورهای نا متغیر : در شرایط ایده آل ، یک بلور در حال رشد ، تشابه هندسی خود را حفظ می کند و آن را بلور نا متغیر میگویند .
- اندازه بلور : اندازه بلور را با طول مشخصه L که بصورت $F D_p$ تعریف میشود میتوان بیان کرد .

- $L = 6V_p/S_p$

- $V_p =$ حجم بلور

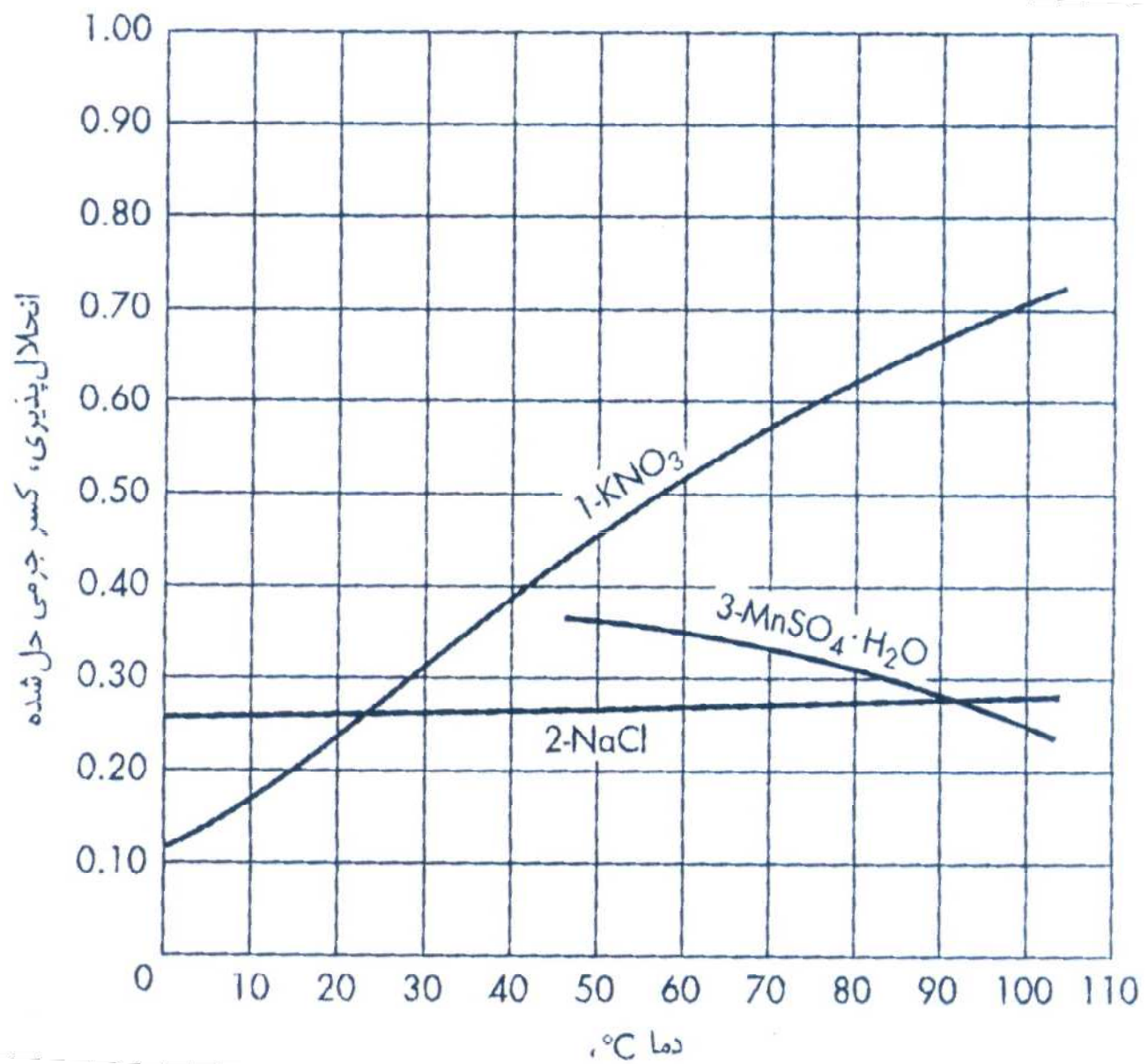
- $S_p =$ سطح بلور

- $L =$ اندازه بلور که توسط غربال تهیه میشود

- $\Phi =$ کرویت (جامدات منظم = ۱)

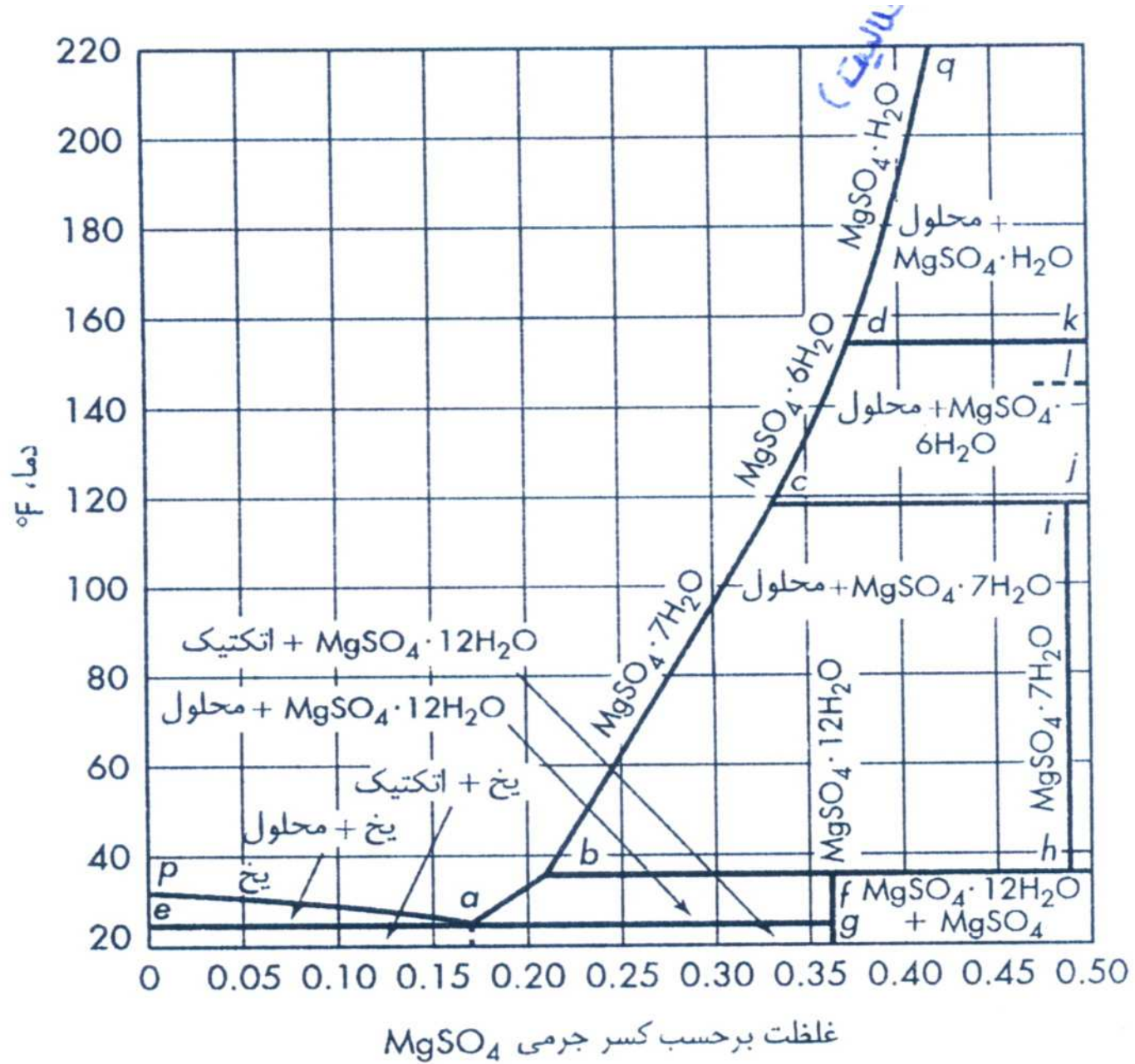
تعادل

- وقتی محلول اشباع میشود ؛ تعادل در فرایندهای تبلور برقرار میشود .
- رابطه تعادلی برای توده بلورها منحنی انحلال پذیری است .
- بلورهای بسیار کوچک انحلال پذیری بیشتری دارند .
- انحلال پذیری تابعی از دماست .
- انحلال پذیری اغلب مواد با افزایش دما تقریباً افزایش می یابد .
- در بعضی مواد این حساسیت کمتر است
- اما در بعضی دیگر انحلال پذیری با افزایش دما کم میشود .
- بسیاری از مواد معدنی مهم با آب تبلور متبلور میشوند .
- در بعضی از این سیستم ها بر حسب مقدار غلظت و دما مواد آبدار مختلفی تشکیل میشوند ، تعادل های فازی در چنین سیستمی خیلی پیچیده است .

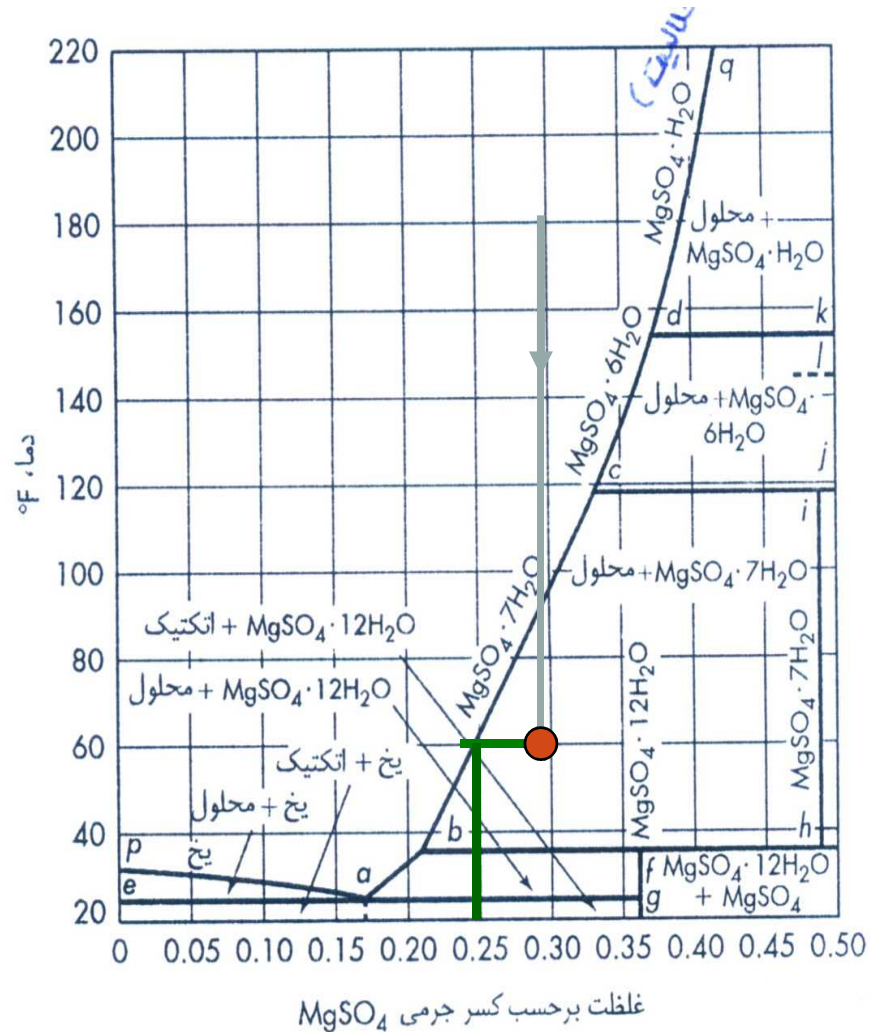


بهره (بلور حاصل شده)

- در بسیاری از فرایندهای تبلور صنعتی ، بلورها و لیکور مادر به مدت کافی با هم تماس دارند تا به تعادل برسند . لیکور مادر در دمایی نهایی اشباع میباشد .
- بهره فرایند را از انحلال پذیری دردمای نهایی و غلظت محلول اولیه میتوان محاسبه کرد .
- اگر بلورها بی آب باشند ، محاسبه بهره ساده است ، زیرا فاز جامد فاقد حلال است . اگر محصول دارای آب تبلور باشد ، در محاسبه بهره باید آب همراه بلورها در نظر گرفته شود .



مثال :



● محلولی متشکل از ۳۰ درصد $MgSO_4$ و ۷۰ درصد H_2O تا ۶۰F خنک میشود. در ضمن سرمایش ۵ درصد کل آب سیستم تبخیر میشود. از هر ۱۰۰۰ کیلوگرم مخلوط اولیه چند کیلو گرم بلور بدست میآید.

● حل :

● مطابق نمودار بلورها بصورت $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ هستند و لیکور مادر از ۲۴.۵ درصد $MgSO_4$ و ۷۵.۵% H_2O تشکیل شده اند.

- 1000 Kg S
- 700 Kg H_2O
- 300 Kg $MgSO_4$

● آب تبخیر شده $700 * 0.05 = 35$ Kg

● جرم مولکولی $MgSO_4 \cdot 7H_2O = 246.5$

● جرم مولکولی $MgSO_4 = 120.4$

● $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ موجود در محلول

246.5 Kg

120.4 Kg

X=614Kg

300 Kg

● آب موجود در محلول

$$1000 - 614 - 35 = 351 \text{ Kg}$$

S $MgSO_4$ $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ H_2O

100 24.5 50.16 49.84

هر ۴۹.۸۴ کیلو گرم آب در لیکور مادر ۵۰.۱۶ کیلوگرم بلور در خود دارد . ۳۵۱ کیلو گرم آب موجود ۳۵۳ کیلوگرم از کل بلور را در خود حل نموده (حلالیت) . کل بلور تشکیل شده .:

$$614 - 353 = 261 \text{ Kg}$$

فوق اشباع :

در تشکیل يك بلور ۲ مرحله مورد نیاز است .

(۱) تولید ذره جدید.

(۲) رشد آن تا مرحله ماکروسکوپی .

مرحله اول را هسته زایی می گویند .

(پتانسیل محرك برای هر دو مرحله فوق اشباع است .)

فوق اشباع به طرق مختلف ایجاد میشود

۱- اگر حلالیت با دما افزایش یابد . با کاهش دما .

۲ - اگر مستقل از دما باشد با تبخیر حلال .

۳ - افزودن جزء سوم جهت تشکیل ترکیب با حلال و کاهش حلالیت . این فرایند را نمک زایی گویند .

$$\alpha = 1 + \Delta C / C_s = 1 + \Delta Y / Y_s = 1 + S$$

کمیت $100 S$ را درصد فوق اشباع میگویند .

Y_s کسر مولی حل شده در محلول اشباع

C_s غلظت مولی حل شده در محلول اشباع

معادله کلویین :

• انحلال پذیری یک معادله توسط معادله کلویین به اندازه ذرات آن ارتباط دارد .

•
$$\ln \alpha = \frac{4 V_m \sigma}{vRT L}$$

• V_m حجم مولی بلور mol/cm^3

• L اندازه بلور cm

• S کشش سطحی متوسط در فصل مشترک

• ERG/cm^2

• n تعداد یونها در هر مولکول ماده حل شده ، برای بلورهای مولکولی $n = 1$

• R ثابت گازها = $8.314 * 10^7 \text{ ergs/gr.mol}$

• $N_A = 6.0222 * 10^{23}$ مولکول در گرم

• $J = 0.10197 \text{ Kg.m} = 10^7 \text{ erg}$

هسته زایی :

هسته زایی اولیه : ایجاد ذرات بسیار کوچک يك فاز جدید در داخل فاز فوق اشباع همگن را هسته زایی گویند .
هسته زایی ثانویه : تشکیل هسته هایی را که به تاثیر ماکروسکوپی در ماگما نسبت داده میشود هسته زایی ثانویه گویند .

دو نوع هسته زایی ثانویه دیده شده است :

(۱) برش سیال

(۲) برخورد بلورهای موجود با یکدیگر در دیواره ظرف تبلور و پروانه ها .

آهنگ هسته زایی :

تعداد ذرات جدیدی که در زمان واحد در حجم ماگما یا لیکورمادر فاقد جامد تشکیل میشود.

$$B^* = C \exp \left[- \frac{16 \pi \sigma^3 V_M N_a}{3v^2 (RT)^2 (\ln a)^2} \right]$$

B^* = آهنگ هسته زایی، $\text{cm}^3 \cdot \text{s}$ / تعداد

N_a = ثابت آووگادرو، g mol / مولکول 6.0222×10^{23}

R = ثابت گازها $8.3143 \times 10^7 \text{ ergs / g mol} \cdot \text{K}$.

C = ضریب فراوانی

$$C = 10^{25}$$

$$\ln a = S \quad \bullet$$