



دانشگاه آزاد اسلامی
واحد تهران جنوب
دانشکده تحصیلات تکمیلی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد " M.SC "
مهندس شیمی

عنوان :

مقایسه فرآیندهای نفوذ فیزیکی و واکنش سطحی در کریستالیزاسیون قند و اثر هم خوردگی
در آن

استاد راهنما :

استاد مشاور :

نگارش :

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	چکیده
۲	مقدمه
فصل اول: کلیات	
۴	۱-۱ هدف
۵	۲-۱ پیشینه تحقیق
۹	۳-۱ روش کار و تحقیق
فصل دوم: شکر و تاریخچه آن	
۱۱	۱-۲ نگاهی تاریخی به شکر و شیرین کننده ها
۱۳	۲-۲ خواص فیزیکی شیمیایی ساکارز
۱۳	۳-۲ حالات مختلف ساکارز
۱۴	۴-۲ خواص ساکارز کریستالی
۱۵	۵-۲ خواص محلول شکر
۱۶	۶-۲ تصفیه شکر در ایران
۱۶	۷-۲ مراحل تصفیه شکر معمول در ایران
۲۰	۸-۲ صنعت تصفیه قند در جهان
۲۷	۹-۲ عملکرد در کارخانه قند کرج
فصل سوم: تبلور	
۴۲	۱-۳ خلوص محصول
۴۲	۲-۳ فوق اشباع
۴۳	۳-۳ هسته زایی
۴۷	۴-۳ اثر ناخالصی
۴۷	۵-۳ رشد بلورها
۵۳	۶-۳ مهندسی کریستالیزاسیون
۵۴	۷-۳ انواع کریستالیزور

عنوان

صفحه

فصل چهارم: تبلور کریستالهای شکر

۱-۴	حلال تبلور.....	۵۶
۲-۴	روش تبلور.....	۵۶
۳-۴	انتخاب محلول بر اثرشستشوی کریستالها.....	۵۶
۴-۴	بیان ریاضی شدت رشد هسته زایی.....	۵۷
۵-۴	روش بدست آوردن سنتیک ها و رشدهسته زایی.....	۵۷

فصل پنجم: فوق اشباعیت

۱-۵	حلالیت.....	۶۲
۲-۵	فوق اشباع.....	۶۲
۳-۵	بیان ریاضی میزان فوق اشباع.....	۶۳
۴-۵	تقسیم بندی های ناحیه فوق اشباع.....	۶۴
۵-۵	لحظه دانه دارن (SeeDiN6TIME).....	۶۵
۶-۵	نحوه انجام آزمایش.....	۶۵

فصل ششم: مواد و روش کار

۱-۶	مواد مصرفی.....	۸۰
۲-۶	آزمایشها و تعیین سرعتهاورشدو هسته زایی.....	۸۰
۳-۶	نحوه انجام آزمایشها.....	۸۰

فصل هفتم: بحث و نتایج

۱-۷	نتایج حاصل ازآزمایشهاوتعیین سرعت رشد هسته زایی.....	۸۷
۲-۷	تعیین سرعتهای رشد و هسته زایی.....	۸۷
۳-۷	تعیین ضرایب اتصال جرم.....	۱۰۰
۴-۷	برسی نتایج آزمایشات.....	۱۰۳
۵-۷	پیوست ها.....	۱۰۶

منابع و ماخذ

۱۳۹	فهرست منابع فارسی.....	۱۳۹
۱۴۰	فهرست منابع غیر فارسی.....	۱۴۰
۱۴۱	علائم اختصاری.....	۱۴۱
۱۴۲	چکیده انگلیسی.....	۱۴۲

فهرست جدول ها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۶۷	۱-۵. جدول: داده های پخت
۶۸	۲-۵. جدول: داده های دانه بندی پخت
۸۹	۱-۷. جدول: محاسبات برای آپارات ۳۰ تنی (۶-۱۱)
۸۹	۲-۷. جدول: داده های نمودار برای آپارات ۳۰ تنی (۶-۱۲)
۱۰۳	۳-۶. جدول: نتایج تعیین سرعت های رشد و هسته زایی
۱۰۴	۳-۶. جدول: نتایج بررسی ضرایب انتقال جرم

فهرست نمودارها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۲۸	نمودار: چارت کاری فرآیند تصقیه قند
۳۳	نمودار: فلوشیت کارخانه قند کرج
۶۹	نمودار: دانه بندی پخت
۸۷	نمودار: حلالیت
۹۰	نمودار: دانه بندی اپارات ۳۰ تنی
۹۱	نمودار: دانه بندی شرایط اتمسفریک
۹۲	نمودار: دانه بندی شرایط خلأ
۹۳	نمودار: دانه بندی شرایط اپارات ۴۰ تنی
۹۴	نمودار: دانه بندی شرایط خلأ ۲
۹۵	نمودار: تعیین پارامترهای رشد اپارات ۳۰ تنی
۹۶	نمودار: تعیین پارامترهای رشد اپارات ۴۰ تنی
۹۷	نمودار: تعیین پارامترهای رشد آپارات اتمسفریک
۹۸	نمودار: تعیین پارامترهای رشد آپارات خلأ ۱
۹۹	نمودار: تعیین پارامترهای رشد آپارات خلأ ۲

فهرست شکل ها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۲۸	۲-۱ شکل : عملکرد کارخانه قند کرج
۴۸	۳-۱ شکل : چگونگی رابطه بین مراحل در نظریه فرانک
۵۷	۴-۱ شکل: کریستالیزور MSMPR

چکیده

شکر یکی از مواد غذایی پر انرژی روزمره و یک طعم دهنده (شیرین) مناسبی می باشد. نحوه فرآیند تبلور در زمان تولید این ماده نقش مهمی در خواص کاربردی آن دارد. در این مطالعه ابتدا مروری بر تاریخچه شکر و جایگاه آن و بدست آمدن ذکر شده است.

سپس تبلورهای کریستالهای شکر مورد بررسی قرار گرفته و در ادامه به بررسی توزیع بندی شکر و پس از آن دو پارامتر یعنی سرعت رشد و سرعت هسته زایی بلورها از روش تعیین شده و این پارامترها را در شرایط متفاوت از جمله شرایط صنعتی (در آپارات ۴۰ و ۳۰ تنی) و در شرایط آزمایشگاهی (اتمسفیریک همراه با همزن و شرایط خلا همراه با همزن) بررسی شد و مقایسه ای بین این روش ها صورت گرفت.

و در ادامه ضرایب انتقال جرم (Kd ضریب انتقال جرم توسط نفوذ و Kr ثابت سرعت واکنش سطحی و KG ثابت کلی رشد بلور) در شرایط آزمایشگاهی محاسبه شد تا مشخص شد که مقاومت واکنش سطحی بیشتر از مقاوت نفوذ مولکولی است.

کلمات کلیدی: تبلور، شکر، سرعت رشد، سرعت هسته زایی

مقدمه

کریستالیزاسیون یکی از متداولترین عملیات مهندسی شیمی است. تولید عظیمی موادی چون شکر، فسفات آمونیوم، کلرور سدیم سولفات آمونیوم و ... شاهدی بر این ادعا می باشد. استفاده از این روش جهت تولید مواد جامد و یا خالص سازی آنها شرایطی را بوجود آورده است که کمتر بخشی از صنایع شیمیایی را می توان یافت که در قسمتی از آن این فرایند استفاده نشده باشد. با توجه به یکی از امتیازات اساسی این روش که همانا مصرف کم انرژی می باشد پیش بینی می شود که با گرانتر شدن تدریجی انرژی این فرایند جایگزین بسیاری از روشهای سنتی از قبیل تقطیر و استخراج شود. نکات فوق باعث استقبال شدید محققین بخش مهندسی شیمی به این عملیات شده و در حال حاضر تلاش زیادی در جهت بهبود مدل های ریاضی و روشهای طراحی کریستالیزورها به عمل می آید.

یکی از موادی که فرایند کریستالیزاسیون در تولید و کاربرد آن نقش بسزایی دارد شکر است.

از آنجایی که شکر به عنوان یک طعم دهنده و یک سنج انرژی در صنعت غذایی اهمیت دارد به بررسی و نحوه به دست آوردن آن می پردازیم.

روشهای مختلفی که برای کریستالیزاسیون می توان در نظر گرفت عبارتند از:

(۱) روش تبخیری

(۲) روش کریستالیزاسیون تحت خلاء

(۳) روش تبریدی

از آن جایی که روش تحت خلاء کارایی بهتری دارد در کارخانجات از این روش استفاده می شود.

فصل اول

کلیات

۱-اهداف

با بررسی دقیق در این زمینه خواستیم اثر همزن و اختلاط را در زمینه کریستالیزاسیون قند و رشد و سرعت رشد کریستالها بررسی کنیم و همچنین ضرایب انتقال جرم را در این زمینه کریستالیزاسیون بررسی کرده و مشخص کنیم که کریستالیزاسیون انتقال جرم به صورت سطحی است یا نفوذ .

۱-۲ پیشینه تحقیق :

در طراحی شرایط عملیاتی یک متبلور کننده صنعتی برای تولید کافی بلورهای لازم فرآورده ای ، داده های کنیتیکی نظیر سرعت رشد بلور G و سرعت هیته زایی B بسیار مهم می باشد. تکنیک نمودار دانسیته نیمه لگاریتمی تجمعی توسط راندولف و لارسون پیشنهاد شد . (راندولف و لارسون ۱۹۶۲)

با کشیدن نمودار داده های عمل توزیع اندازه اندازه گیری شده بلور (CSD) در حالتی ثابت بر روی یک کاغذ نیمه لگاریتمی داده های کنیتیکی را بدست می آورند و چنانچه از تعدادی فرضیات محدود کننده ساده (ترکیب کامل ، عدم طبقه بندی در فاکتور قطع دهنده و خاتمه دهنده و نیز یکنواخت شکلی ، سرعت رشد مستقل و ...) پیروی نماید آسانی آنالیز ضریب اولیه این تکنیک می باشد و ضریب مهم دیگر این تکنیک این است که به ما اجازه می دهد تا ارزیابی مستقیم داده های کنیتیکی حاصل از متبلور کننده $CMSMPR$ فاقد هر تکنیک ویژه تجربی را انجام دهیم.

در یک سیستم بسیار فشرده نظیر سیستم بسیار فشرده موجود در عمل متبلور شکر ، عمل هسته زایی باعث افزایش دما می شود این افزایش دما رابطه نزدیکی با جرم بلورهای تشکیل شده دارد.

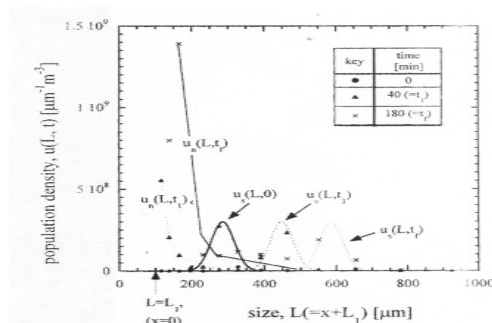
با استفاده از این اثر حرارتی ، اومران و کینگ (۱۹۴۷) روش ارزیابی ساده پارامتری را توسعه دادند . اگر چه باید گفت این تکنیک مناسب می باشد و فقط پارامترهای هسته زایی (ضریب سرعت هسته زایی و درجه هیته زایی) امکان دارد ارزیابی شوند ، بعلاوه باید گفت که این تکنیک امکان دارد فقط با یک سیستم بکار برده شود که در این سیستم گرمای عمل تبلور بسیار کافی می باشد تا باعث تغییر موثر دمای سیستم مورد نظر شود .

گارساید ، گیلارو و تاوار (۱۹۸۲) تکنیک ارزیابی دیگری را برای پارامترهای سرعت رشد (ضریب سرعت رشد و درجه رشد) با تمرکز بر روی معادله موازنه جرم (تکنیک فاقد عمل فوق اشباع) توسعه دادند. تکنیکشان فقط به دو مشتق اول منحنی عمل غیر فوق اشباع در زمان صفر برای ارزیابی پارامترهای رشد نیاز دارد.

هالفن و کالیگین (۱۹۷۶) نیز روش موازنه جرم توسعه دادند. تکنیکشان اجازه می داد که ارزیابی همزمان هر دوی این پارامترها یعنی پارامترهای کینتیک رشد و هسته زایی انجام گیرد. هر یک از این دو متد فقط برای موارد ایزوترمال قابل اجرا می باشد.

در طی مقاله ای از *chemical engineering science* تکنیک مناسبی برای ارزیابی کینتیکی پارامترها پیشنهاد شد که این تکنیک مبتنی بر آنالیز *CSD* ها را اندازه گیری شده می بود که می توانست تبلور غیر ایزوترمال نا پیوسته را محاسبه کند.

به عنوان مثال داده های تجربی حاصل از عمل تبلور ناپیوسته خنک شده آلومینیم پتاس در

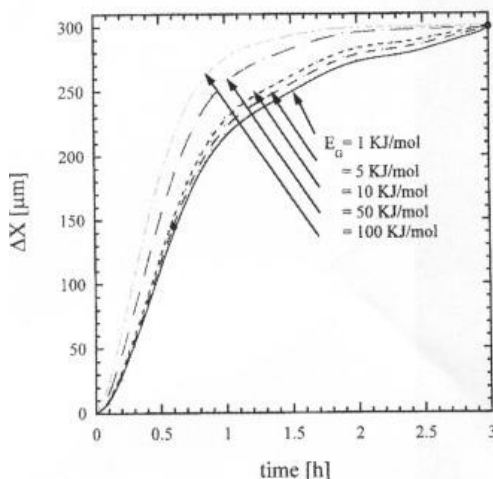


شکل الف نشان داده شده

شکل ۱-۱

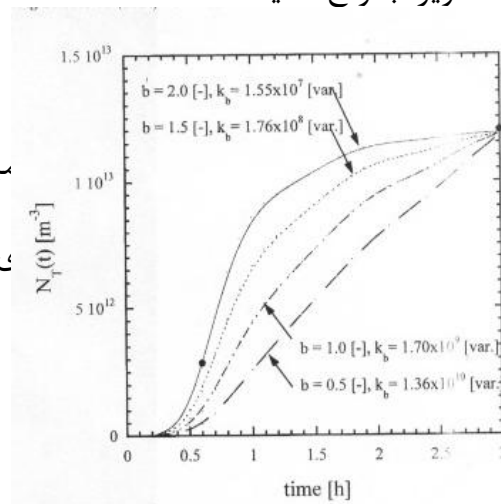
در این جا داده های *CSD* را در $0, t1, t2$ اندازه گیری کردیم و طی کسیری فرضیات و معادلات بخصوص (مراجعه شود به مقاله) تعداد کل بلورها (NT) و میزان افزایش رشد (ΔX)

در تصاویر ب و ج مقایسه شده اند.



بیت قابل ملا

شکل ۲-۱
ب سرعتهای ع



شکل ۳-۱

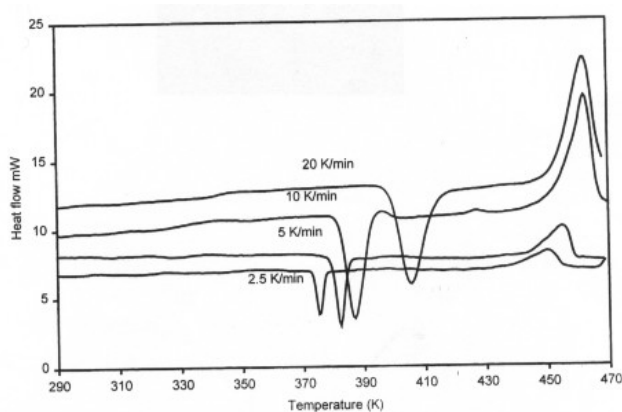
بگذارند عبارتند از : محتوای دارای رطوبت، دما و حضور سایر موارد . در طی مقاله ای از کی وارد ، ماک ناقتان ، میتچل (۲۰۰۰) اثرها بر روی عمل تبلور متمرکز بود. در این مقاله از روش جان و دیگران برای ساکارز و لاکتوز استفاده کرده اند این روش ترکیب شدن داده های ایزوترمال حاصل از دماهای متفاوت و داده های غیر ایزوترمال حاصل از سرعت های متفاوت گرمایی را بر روی یک نمودار مرجع مجاز می نماید . تبلور ایزوترمال بیو پلیمرهای قراردادی بنظر می رسد بخوبی بوسیله معادله آواری توصیف شده است .

معادله آواری فقط برای داده های ایزوترمال موجود قابل استفاده می باشد هر چنانکه باید گفت دلایل خوبی برای لازم بودن آنالیز داده های غیر ایزوترمال وجود دارد . با وارد کردن زمان کاهش یافته (ε) هر دوی داده های ایزو نرمال و غیر ایزوترمال امکان دارد و بر روی نمودار اصلی مشابهی بر طبق شرایط زیر قرار داده شوند .

$$\varepsilon = a(T)t \quad \text{ایزوترمال}$$

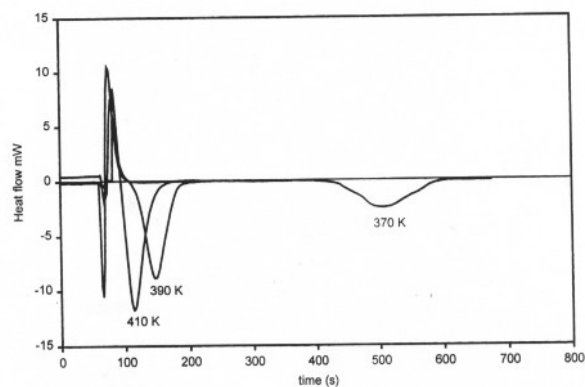
$$\varepsilon = \int_0^t a(T)dt \quad \text{غیر ایزوترمال}$$

داده های غیر ایزوترمال ساکارز حاصل از دچار مقدار گرمایی در تصویر ۱ و نمودار ایزوترمال



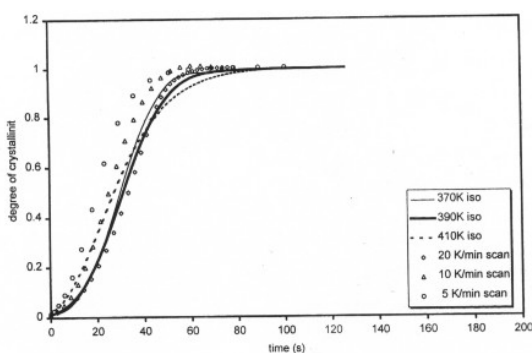
شکل ۱-۴

در تصویر ۲ مشاهده می شدند .



شکل ۱-۵

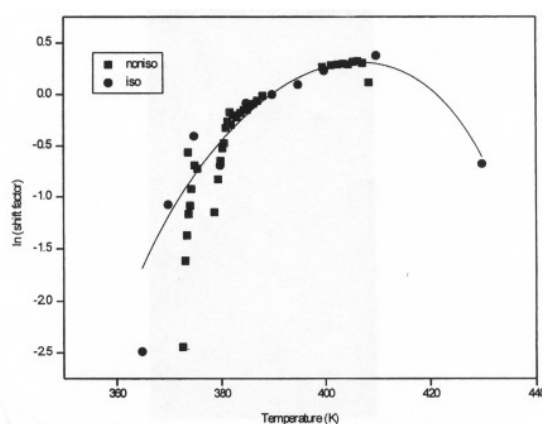
و تصویر ۳ داده های ایزوترمال را با یکدیگر ترکیب می کند .



شکل ۱-۶

داده های ایزوترمال و غیر ایزوترمال به استثنای کمترین سرعتشان بر روی نمودار یکسان قرار داده شده اند بنابراین اندازه گیری های ایزوترمال به نظر می رسد دارای قابلیت اجرایی گسترده تری نسبت به وضعیت ساده ایزوترمال می باشند و امکان دارد موقعیتهای واقع بینانه تری را تشریح نماید .

تصویر ۴ - فاکتور های تغییر هر دوی این داده ها یعنی داده های ایزوترمال و غیر ایزوترمال بصورت نمودار تهیه شده با دما را نشان می دهد . واقع ترین مشخصه نمودارهای مدنظر حاصل شده برای لاکتوز غیر ایزوترمال دارای سازگاری ضعیفی با داده های ایزوترمال در هنگام مقایسه با نتایج ساکارز می باشد .



شکل ۱-۷

این روش ها با استفاده از فاکتورهای تغییر مناسب حوزه های زمانی و دمایی حاصل شده روش مفیدی برای ساکارز بود ولی برای لاکتوز مفید نبود چون لاکتوز چندین شکل بلوری دارد در حالیکه ساکارز یک شکل بلوری دارد .

۳-۱ روش کار تحقیق

برای جمع آوری اطلاعات این پروژه از منابع کتابخانه ای و آزمایشگاهی استفاده کردیم .
قسمت تئوری پروژه مربوطه به اطلاعات کتابخانه ای می باشد و داده ها به صورت تجربی و
در آزمایشهای بدست آمده است . آزمایشات را در کارخانه قند کرج انجام دادیم و به نتایجی
رسیدیم که همگی به طور مفصل در پروژه آمده است .