



AĞIR SODA TESİSİ ATIK ÇÖZELTİSİNİN GERİ DÖNÜŞÜMÜ

Fatih Furkan YILMAZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

HAZİRAN 2016

Fatih Furkan YILMAZ tarafından hazırlanan “AĞIR SODA TESİSİ ATIK ÇÖZELTİSİNİN GERİ DÖNÜŞÜMÜ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Başkan : Prof. Dr. Gülay ÖZKAN

Kimya Mühendisliği, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye : Prof. Dr. Nail YAŞYERLİ

Kimya Mühendisliği, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Tez Savunma Tarihi: 30/06/2016

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Metin GÜRÜ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Fatih Furkan YILMAZ

30/06/2016

AĞIR SODA TESİSİ ATIK ÇÖZELTİSİNİN GERİ DÖNÜŞÜMÜ
(Yüksek Lisans Tezi)

Fatih Furkan YILMAZ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2016

ÖZET

Bu çalışmada Türkiye'nin ilk ve tek doğal soda külü üreticisi olan Eti Soda AŞ'nin nihai atıklarının içerdiği değerli sodyum karbonat (Na_2CO_3) minerallerinin sodyum klorür safsızlıklarından arındırılarak kristallendirilmesi amaçlanmıştır. Deneyler neticesinde düşük kristallendirme sıcaklığına sahip $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ elde edilerek safsızlıkların bertarafı hedeflenmiştir. Çalışma kapsamında atık barajlarına bir daha kullanılmamak üzere gönderilen tesis atık çözeltisi numuneleri alınmış ve basınç, çözelti giriş sıcaklığı, kristallendirme sıcaklığı ve yoğunluk parametreleri kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Basınç parametresi tesis içinde hali hazırda faal olan sodyum karbonat dekahidrat kristalizatörünün çalışma basıncı olan 200 mbar ve atmosfer basıncı olan 1 atm şartlarında olmak üzere iki farklı değerde kullanılmıştır. Kristallendirme sıcaklığı ise sodyum karbonatın (Na_2CO_3) hidratlı bileşikleri ve çözünme eğrileri incelenerek 10-20°C'de kullanılmıştır. Çözelti giriş sıcaklığı yine tesis dekahidrat kristalizatörü giriş sıcaklığı göz önünde bulundurularak 70-80-90°C'de seçilmiştir. Atık çözeltinin yoğunluğu ise 1320-1365 kg/m³ olarak alınmıştır. Parametrik deneylerin neticesinde atık barajına 40 m³/s olarak gönderilen içerisinde kütlece %18 Na_2CO_3 ve %6 NaCl bulunan çözeltinin kristallendirilip tesise giriş çözeltisi ile karıştırıldığında geri kazanımın sağlanabileceği görülmüştür.

Bilim Kodu : 91202
Anahtar Kelimeler : Sodyum karbonat, trona, doğal soda külü, sodyum klorür, kristallendirme
Sayfa Adedi : 89
Danışman : Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

THE RECOVERY OF HEAVY SODA ASH PURGE

(M. Sc. Thesis)

Fatih Furkan YILMAZ

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2016

ABSTRACT

In this study, the possibility of recovery of waste purge stream of Eti Soda Inc. which includes valuable sodium carbonate minerals is examined. The stream includes several impurities but the major impurities assumed as sodium chloride. The main purpose of the study is to separate sodium chloride impurities from sodium carbonate minerals in the waste stream which can be used in several points in the facility and also can be marketed. The facility has its own separation system and in this system sodium carbonate minerals are crystallized as sodium carbonate decahydrate form. However, the waste purge stream again includes serious amount of sodium carbonate minerals as %18 mass percentage. During the crystallization process pressure, stream input temperature, crystallization temperature and density parameters were adjusted and several experiments were conducted to obtain optimum crystallization condition. The pressure parameters were taken as two different input values which are 200 mbar and 1000 mbar. The facility's operating decahydrate crystallizer is conducted at 200 mbar that is why this parameter was selected. The feeding stream temperature was selected as 70-80-90°C, again, by considering the operating decahydrate crystallizer operation conditions. The waste stream density was increased to 1320-1365 kg/m³ because of the fact that waste stream was not crystallized as it is initial condition at 1256 kg/m³. The crystallization temperature was chosen according to the solubility curves of the sodium carbonate and it is hydrated. As a result of experiments, it is well understood that the waste purge stream can be separated by crystallizing sodium carbonate minerals as in the decahydrate form. After that crystallization process, the separated crystals can be mixed with fresh stream which is obtained by using solution mining techniques and pumped together through to the facility.

Science Code : 91212
Keywords : Sodium carbonate, trona, natural soda ash, sodium chloride, crystallization
Page Number : 89
Supervisor : Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada danışmanım Sayın Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN'a; benden yardımlarını esirgemediği, yol gösterdiği, deneyimlerini ve hoşgörüsünü her zaman benimle paylaştığı için tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

Tecrübesi ve katkıları ile çalışmalarımaya ışık tutan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Muhtar KOCAKERİM'e teşekkür ederim.

Eğitim hayatımın şekillenmesinde, düzene girmesinde her zaman yardımcı olan manevi destekleriyle ve yardımlarıyla yanımda olan, pes etmek kelimesini aklımdan bütünüyle söküp alan sevgili eşim Burçin YILMAZ'a teşekkür ederim.

Hayatımın her anında ve yalnızca onu örnek aldığım, araştırma ve geliştirmeyi bana sevdiren, her daim iş yapma heyecanına hayran olduğum sevgili babam Orhan YILMAZ'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarında kıymetli katkılarını hiçbir zaman esirgemeyen her türlü soruma usanmadan cevap veren Eti Maden İşletmeleri Laboratuvar Müdürü Nuray DEMİREL'e teşekkürlerimi sunarım.

Klor ve Sodyum analizlerinde engin tecrübesi ile çalışmamda yardımcı olan Eti Maden İşletmeleri Laboratuvar birimi personeli Harun TALU'ya teşekkürleri sunmayı bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ	1
2. SODYUM KARBONAT VE HİDRATLI KRİSTALLERİ	19
2.1. Doğal Kaynaklardan Sodyum Karbonat Üretim Yöntemleri	21
2.1.1. Lake Magadi yöntemi	22
2.1.2. Westvaco Green River tesisi yöntemi	22
2.1.3. Argus yöntemi	22
3. KRİSTALLENDİRME	27
3.1. Kristal Oluşumu	29
3.1.1. Homojen kristal çekirdeklenmesi	29
3.1.2. Heterojen kristal çekirdeklenmesi	31
3.2. İkincil Çekirdeklenme	31
3.3. Kristal Aşılması	33
3.3.1. İstemsiz kristal aşılması	35
4. İYON-İYON İLİŞKİLERİNE MATEMATİKSEL VE YAZILIMSAL YAKLAŞIMLAR	37

	Sayfa
4.1. İdeal Çözeltiler.....	37
4.2. İdeal Olmayan Çözeltiler	39
4.3. Debye-Huckel Teorisi	39
4.3.1. Debye-Huckel teorisi genel özellikleri	41
4.3.2. Debye-Huckel çözeltisi ve çözünürlük ilişkisi	43
4.4. Pitzer Eşitliği	44
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	49
5.1. Analiz Yöntemleri	54
5.1.1. Klor analiz yöntemi	56
5.1.2. Sodyum analiz yöntemi	57
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	59
6.1. Kristallendirme İşleminde Kullanılan Yazılımların Endüstriyel Kullanımı ve Na ₂ CO ₃ -NaCl-H ₂ O Sistemine Uygulanması	60
6.2. Deneysel Yöntemle Elde Edilen Sonuçlar	65
6.3. Design Experiment Yazılımı ile Deneysel Tasarımın Gerçekleştirilmesi	67
6.4. Yazılımsal Sonuçlar ile Deney Sonuçlarının Karşılaştırılması	73
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	79
KAYNAKLAR	87
ÖZGEÇMİŞ	89

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Soda külü kullanım alanları	1
Çizelge 1.2. Yıllara ve ülkelere göre dünya soda külü üretimi	6
Çizelge 1.3. Owens Gölü çözelti konsantrasyonunun mevsimlere göre değişimi	9
Çizelge 1.4. Çözelti içerisindeki Na_2SO_4 miktarının $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ geri kazanımına etkisi	11
Çizelge 1.5. Çözelti içerisindeki $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaCl 'nin denge noktalarındaki % kütlece miktarları	12
Çizelge 1.6. Owens gölü çözeltisinin 6-12 °C sıcaklıkları arasında soğutulması ile Na_2SO_4 kristallerinin oluşmaması için çözelti içinde maksimum izin verilebilecek Na_2SO_4 kütlece % oranı	13
Çizelge 1.7. Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , NaCl içeren Owens gölü çözeltisinin 6-12°C arasında sıcaklıklara soğutulmasıyla geri kazanımı sağlanabilecek $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ kütlece oranı	13
Çizelge 1.8. Kristalizatör atık çözeltisi içerisine boksit ve ham tronanın 200°C'de kalsine edilip suda çözünmez partiküllerinin karıştırılması ile çözelti içerisindeki silikatlı ve karbonatlı yapıların kütlece miktarları	16
Çizelge 2.1. Doğal olarak bulunabilen soda mineralleri	20
Çizelge 3.1. Çeşitli geometrideki kristal yapılar için şekil faktörleri	30
Çizelge 5.1. Sodyum Karbonat dekahidratın çözünürlük tablosu (°C/ 100 g sudaki çözünürlük)	51
Çizelge 6.1. 10°C 'de 0,2-1,0 atm basınç altında 1320-1365 kg/m ³ yoğunluklu atık çözeltiden elde edilen $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - NaCl miktarları	62
Çizelge 6.2. 20°C 'de 0,2-1,0 atm basınç altında 1320-1365 kg/m ³ yoğunluklu atık çözeltiden elde edilen $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - NaCl miktarları	62
Çizelge 6.3. Deneylelerin genel sonuçları	66
Çizelge 6.4. Kristallendirme sıcaklığının kristal ürün eldesine etkisi	73
Çizelge 6.5. Kristallendirme sıcaklığının kristal miktarına etkisi	73
Çizelge 6.6. Kristallendirme sıcaklığının kristal miktarına etkisi	74
Çizelge 6.7. Yoğunluğun ürün kristali miktarına etkisi	74

Çizelge	Sayfa
Çizelge 6.8. Yoğunluğun ürün kristali miktarına etkisi	74
Çizelge 6.9. Elde edilen kristallerdeki sodyum klorür kristallerinin sodyum karbonat dekahidrat kristallerine oranı	75
Çizelge 6.10. Elde edilen kristallerdeki sodyum klorür kristallerinin sodyum karbonata kütlece oranı	76
Çizelge 6.11. OLI Studio Programı Stream Analyzer modülü sonuçları	77
Çizelge 6.12. Yapılan deney sonuçlarına göre elde edilen $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ miktarı	77
Çizelge 6.13. Basınç ve çözelti giriş sıcaklığının kristal miktarına etkisi	78
Çizelge 6.14. Basınç ve çözelti giriş sıcaklığının kristal miktarına etkisi	78
Çizelge 7.1. 1 litre atık çözülden elde edilen kristal maddelerin kendi kütlelerinin 4 katı büyüklüğündeki su ile karıştırıldıklarında elde edilecek yeni çözeltideki kütlece $\%\text{Na}_2\text{CO}_3$ ve $\%\text{NaCl}$ oranları	80
Çizelge 7.2. Elde edilen kristallerden tesis içerisinde faydalanılması halinde sodyum karbonat geri dönüşüm oranları	84
Çizelge 7.3. Yoğunluğun 1365 kg/m^3 olduğu deney şartlarındaki geri kazanım yüzdeleri	85
Çizelge 7.4. Yoğunluğun 1320 kg/m^3 olduğu deney şartlarındaki geri kazanım yüzdeleri	85

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Solvay sodyum karbonat üretim süreci	3
Şekil 1.2. ETİ SODA A.Ş üretim akış şeması	5
Şekil 2.1. Sodyum karbonat yapısı	19
Şekil 2.2. Sodyum karbonat dekahidrat bağ yapısı	21
Şekil 2.3. Sodyum karbonat mono hidrat bağ yapısı	21
Şekil 2.4. Searles Lake evaporitleri oluşumu statigrafisi	23
Şekil 2.5. Searles Lake yatakları kesiti	24
Şekil 2.6. Searles Lake çözelti madenciliği tekniği ile salamura eldesi	25

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. İğne biçiminde üreyen ikincil kristal	32
Resim 5.1. Atık çözeltinin ısıtılması	49
Resim 5.2. Sodyum Karbonat dekahidratın çözünürlük eğrisi ($^{\circ}\text{C}/100\text{ g}$ sudaki çözünürlük)	50
Resim 5.3. Ayarlanabilir vakum pompası	52
Resim 5.4. Deney düzeneği	52
Resim 5.5. Vakum pompası ile kristallerin süzülmesi	53
Resim 5.6. Elde edilen kristalin miktarının ölçülmesi	54
Resim 5.7. Elde edilen kristallerin XRD karakter analizi ile kristal içeriğinin belirlenmesi	55
Resim 5.8. Elde edilen kristallerin XRD karakter analizi ile kristal içeriğinin belirlenmesi	56
Resim 6.1. 10°C 'de 0,2 atm basınç altında 1320 kg/m^3 yoğunluklu atık çözeltiden elde edilen $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -NaCl miktarları	62
Resim 6.2. 10°C 'de 1 atm basınç altında 1320 kg/m^3 yoğunluklu atık çözeltiden elde edilen $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -NaCl miktarları	63
Resim 6.3. 10°C 'de 0,2 atm basınç altında 1365 kg/m^3 yoğunluklu atık çözeltiden elde edilen $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -NaCl miktarları	63
Resim 6.4. 10°C 'de 1 atm basınç altında 1365 kg/m^3 yoğunluklu atık çözeltiden elde edilen $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -NaCl miktarları	64
Resim 6.5. Çözelti giriş sıcaklığı minimum (70°C) olduğunda sodyum karbonat (Na_2CO_3) gram cinsinden oluşumu	67
Resim 6.6. Çözelti giriş sıcaklığı 70°C ve 1 atm basınçta buharlaştırma miktarı (yoğunluk) ve ortam sıcaklığının sodyum karbonat oluşumuna etkisi	68
Resim 6.7. Çözelti giriş sıcaklığı maksimum olduğunda (90°C) sodyum karbonat oluşumu	68
Resim 6.8. Çözelti giriş sıcaklığı 90°C ve 1 atm basınçta buharlaştırma miktarı (yoğunluk) ve ortam sıcaklığının sodyum karbonat oluşumuna etkisi	69
Resim 6.9. Sodyum karbonat oluşumuna etki eden faktörlerin etki yüzdeleri	69

Resim	Sayfa
Resim 6.10. NaCl oluşumunda girdilerin yüzdece etkileri	70
Resim 6.11. Çözelti giriş sıcaklığının minimum (70°C) olduğunda NaCl oluşumu (gr)	70
Resim 6.12. Çözelti giriş sıcaklığı 70 °C ve 1 atm basınçta buharlaştırma miktarı (yoğunluk) ve ortam sıcaklığının sodyum klorür oluşumuna etkisi	71
Resim 6.13. Çözelti giriş sıcaklığı maximum olduğunda (90°C) NaCl oluşumu (gr)	71
Resim 6.14. Çözelti giriş sıcaklığı 90 °C ve 1 atm basınçta buharlaştırma miktarı (yoğunluk) ve ortam sıcaklığının sodyum klorür oluşumuna etkisi	72
Resim 7.1. Proseşe önerilen sistem	83

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
A	10^{30} çekirdek/cm ³
a	İyonun merkezinden iyonik atmosfere uzaklığı
atm	Atmosfer
β	Alan faktörü
β_0	Çekirdek oluşum hızı
cosθ	Kosinüs açısı
c_i	Molar konsantrasyon
c_0	İdeal çözeltildeki çözünenin çözünürlüğü
C_p^φ	Görünür ısı kapasitesi
E	Kristallendirme sırasındaki buharlaştırma miktarı
ϵ	Koloumb sabiti
g	Gram
G^E	Aşırı Gibbs serbest enerjisi
H_0	Çözücü ağırlığı
I	İyonik mukavemet
K	Kelvin
K_{cs}	Çözünürlük sabiti
kg	Kilogram
L	Çekirdek uzunluğu
L^φ	Görünür molar entalpi
lt	Litre
mbar	Milibar
mg	Miligram

Simgeler	Açıklamalar
ml	Mililitre
mm	Milimetre
m³	Metreküp
N	Normalite
W₀	Beslenen çözeltideki susuz katı ağırlığı
P	Basınç
R	Evrensel gaz sabiti
T_m	Katı çözünenin erime sıcaklığı
z_i	İyon yük sayısı
ΔG_{cr}	Kritik Gibbs serbest enerjisi
σ	Yüzey gerilimi
α	Hacim faktörü
ΔH_m	Erime entalpisi
ΔH_s	Çözelti entalpisi
μm	Mikrometre
ρ	Yoğunluk
φ_{ab}	İyonlar arası etkileşim enerjisi
γ	İyonik aktivasyon katsayısı

Kısaltmalar	Açıklamalar
AAS	Atomik Absorbsiyon Spektrometresi
BM	Buharlaştırma miktarı
BaS	Baryum sülfür
C	Karbon
Ca	Kalsiyum

Kısaltmalar	Açıklamalar
Cl	Klor
CaCO₃	Kalsiyum karbonat
CaS	Kalsiyum Sülfür
CaO	Kalsiyum Oksit
CO₂	Karbondioksit
CO₃	Karbonat
ÇGS	Çözelti giriş sıcaklığı
FMC	Food Machinery Company
HCl	Hidrojen klorür
H₂SO₄	Sülfürik asit
H₂O	Su
KCl	Potasyum klorür
KM	Kristal miktarı
KS	Kristallendirme sıcaklığı
Mg	Magnezyum
Mg(OH)₂	Magnezyum hidroksit
MgSO₄	Magnezyum sülfat
Na	Sodyum
Na₂Al(CO₃)₃.2Al(OH)₃	Dawsonite
Na₂B₂O₄	Bor sodyum oksit
NaCl	Sodyum klorür
Na₂CO₃	Sodyum karbonat
Na₂CO₃.H₂O	Sodyum karbonat monohidrat
Na₂CO₃.10H₂O	Sodyum karbonat dekahidrat
Na₂CO₃.CaCO₃.2H₂O	Pirssonite

Kısaltmalar	Açıklamalar
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaCl} \cdot \text{MgCO}_3$	Northupite
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$	Burkeite
NaHCO_3	Sodyum bikarbonat
$\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Trona
Na_2HPO_4	Disodyum fosfat
NaOH	Sodyum hidroksit
$\text{Na}_2\text{PO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	Bradleyite
Na_2SiO_3	Sodyum silikat
Na_2SO_4	Sodyum sülfat
NH_4Cl	Amonyum klorür
NH_3	Amonyak
OS	Ortam sıcaklığı
SiO_2	Silikat
TA	Toplam alkalite
XRD	X ışını kristalografisi

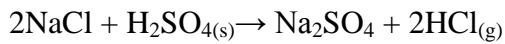
1. GİRİŞ

Soda külü; kimya sanayinde gerek üretim miktarı gerekse kullanım alanı açısından asit ve amonyaktan sonra gelmektedir. Endüstride kullanım açısından hafif, orta ve ağır soda külü olmak üzere üç türde üretimi söz konusudur [1]. Soda külü özellikle cam, deterjan, selüloz, kâğıt, demir-çelik, alümina üretiminde, fotoğrafçılıkta, galvaniz kaplama banyolarında ve su arıtma tesislerinde kullanılmaktadır.

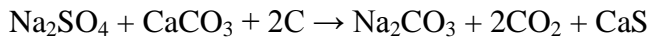
Çizelge 1.1. Soda külü kullanım alanları [2]

Sektörler	%Pay
Cam Üretimi	49
Kimya(Deterjan Hariç)	23
Deterjan ve Sabun	4
Diğer	24
Toplam	100

Soda külü temelde iki şekilde, sentetik olarak ve doğada bulunduğu şekliyle üretilmektedir. Günümüzde dünya soda külü üretiminin %70'i sentetik yoldan %30'u ise doğal yoldan yani trona cevherinden üretilmektedir. Sentetik soda külü üretiminin ilk gerçekleştiği tarih 1791 yılına kadar gitmektedir. Bu tarihte Fransız kimyager Nicolas Leblanc tarafından soda külü; deniz tuzu, sülfürik asit, kireç taşı ve kömür kullanılarak elde edilmiştir. Deniz tuzu sülfürik asit içerisinde kaynatılmış ve sodyum sülfat (Na_2SO_4) ve hidrojen klorür (HCl) gaz fazında elde edilmiştir.



Elde edilen sodyum sülfat, kireç taşı (CaCO_3) ve kömür ile yakıldığında,

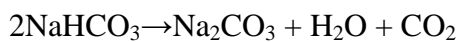


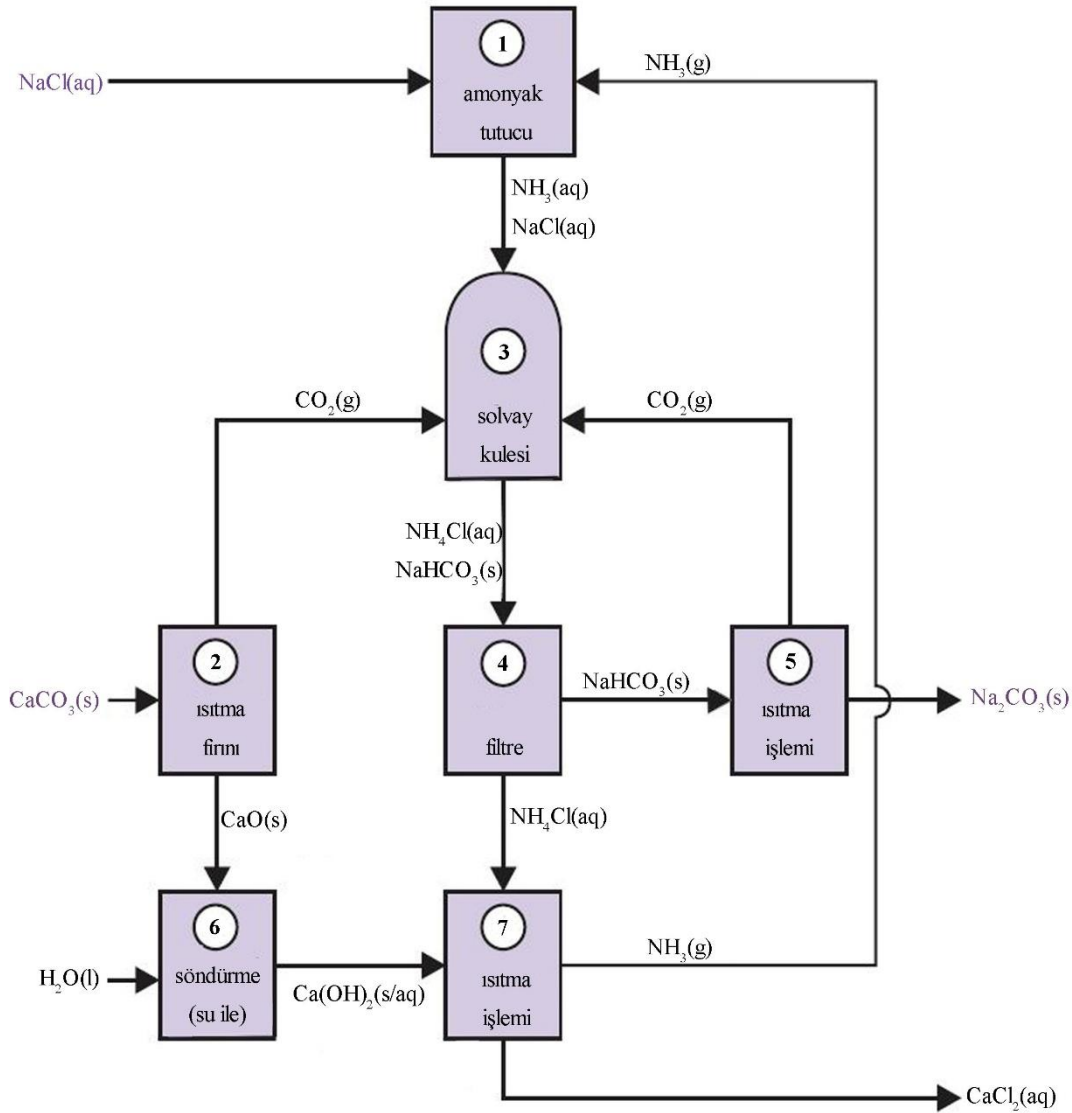
Reaksiyonu ile elde edilen sodyum karbonat su ile ekstraksiyon edilerek kömürün yanması sonucu ortamda bulunan külden ve diğer safsızlıklardan ayrıştırılır. Sonrasında ise sodyum karbonat çözeltisi içerisindeki su buharlaştırılarak sodyum karbonat ürün olarak elde edilir. Lebranc yönteminin en büyük dezavantajı kalsiyum sülfür (CaS) atığının yönetilmesinin güçlüğü ve HCl üretimi neticesinde çevreye verdiği zarardır. Ancak yine de Solvay yöntemi bulunana kadar bu yöntemle üretim gerçekleştirilmiştir [3,4].

Sentetik soda üretimi günümüzde ise Solvay yöntemi ile gerçekleştirilirken, doğal soda üretimi çözelti madenciliği ya da yeraltı madenciliği ile gerçekleştirilir [5].

Türkiye’de mevcut iki adet soda külü üretim tesisi bulunmaktadır. Bu tesislerden ilki 1969 yılında Şişecam Kimyasallar tarafından kurulmuş olan Şişecam AŞ’dir. Tesis Solvay yöntemi ile üretim yapmaktadır. Amonyak-Soda yöntemi olarak da bilinen Solvay yöntemi 1861 yılında Ernst Solvay tarafından geliştirilmiş bir yöntemdir. Bu yöntem için gerekli hammaddeler kolayca doğada bulunabilir ve fiyat açısından oldukça ucuzdur. Bu hammaddelerden sodyum klorür, deniz suyundan elde edilebilir ve kireç taşı ise üretimi çokça yapılan bir madendir. Solvay yönteminde üretim süreci tuzlu su çözeltisinin hazırlanması ile başlar. Deniz suyu ya da bir başka tuz kaynağı içerisindeki safsızlıklardan arındırılarak tuzlu su çözeltisi hazırlanır. Sodyum klorür kaynağı içerisinde genellikle safsızlık olarak kalsiyum Ca^{+2} ve Mg^{+2} magnezyum iyonları bulunur. Kalsiyum safsızlığını gidermek için çözeltiliye Na_2CO_3 eklenerek çözeltideki Ca^{+2} iyonları $CaCO_3$ şeklinde çöktürülür. Magnezyum safsızlığını gidermek için ise çözeltiliye NaOH eklenir ve Mg^{+2} iyonları $Mg(OH)_2$ ’e dönüştürülür.

Safsızlıkları giderilmiş tuzlu su çözeltisi amonyak kulesinden ve sonrasında $CaCO_3$ kalsinasyonu ile elde edilmiş CO_2 ($CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$) kulesinden geçirilerek $NaHCO_3$ ve NH_4Cl elde edilir. Sodyum bikarbonat, amonyum klorürden ayrıştırıldıktan sonra döner fırınlarda kalsine edilir ve sodyum karbonat eldesi tamamlanmış olur [6].





Şekil 1.1. Solvay sodyum karbonat üretim süreci

Ülkemizdeki diğer soda külü üreticisi ise 2009 yılında üretime başlayan Ciner Grup bünyesinde faaliyet gösteren ve ülkemizdeki tek doğal soda üreticisi konumunda olan ETİ SODA AŞ'dir. Doğal soda külü üretiminde yer altında katı bir şekilde ya da yer üstündeki su kaynaklarında genellikle trona ($\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) formunda bulunabilen Na_2CO_3 mono hidrat veya seski hidrat üretim süreci kullanılarak elde edilebilir. Mono hidrat üretim süreci sodyum karbonatın doğada bulunma biçimine göre farklılık gösterebilir. Dünya'da sodyum karbonat, doğal su kaynaklarında diğer sodyum, magnezyum içeren tuzlarla birlikte bulunabileceği gibi yer altında da içerisindeki bir takım safsızlıklarla birlikte bulunabilir. Yer altında bulunduğu durumlarda kömür madeni gibi yer altı madenciliği ile katı formda yeryüzüne çıkartılabileceği gibi ETİ SODA AŞ'nin de kullandığı bir yöntem

olan çözelti madenciliği ile de yer üstüne çözelti şeklinde de çıkarılıp üretim sürecine başlanabilir. Çözelti madenciliği, üretim için uygun özelliklerdeki üretim kuyuları vasıtasıyla maden yatağına ulaşarak, yer altına çözücü niteliğinde bir çözelti gönderilerek cevherin çözünmesi gerçekleştirilir. Yer altına gönderilen çözeltinin içeriği ve sıcaklığı gibi parametreler cevherin niteliğine bağlıdır. Beypazarı Trona yatağında uygulanan çözücü olarak 50-80°C sıcaklıkta seyreltik sodyum karbonat çözeltisi kullanılmaktadır. Yer altındaki maden damarlarına pompalarla basılan bu seyreltik çözelti yer altında bulunan cevheri çözer ve yer üstüne daha doygun olarak çıkar [7]. Yer üstüne çıkan çözelti öncelikle ön filtrelemeden geçerek ham çözelti tanklarına ulaşır. Ham çözelti tanklarına gelen çözelti miktarı 1060 t/s, çözeltinin toplam alkalitesi %15 ve sıcaklığı 45°C civarındadır. Ardından çözelti ısıtılarak hem kalsinasyonu sağlanarak içerisinde bulunan sodyum bikarbonatın (NaHCO_3) sodyum karbonata dönüşmesi sağlanır hem de çözelti yoğunluğu artırılmış olur. Yaş Kalsinasyon bölümünden çıkan çözelti buharlaşmanın etkisi ile toplam alkalitesi %19'a ulaşırken çözelti sıcaklığı mono hidrat kristallenmeye hazır şekilde 102°C'ye kadar çıkar. Yoğunluğu kristallenme şartlarını sağlayacak şekilde artırılan çözelti kristallendirilir. Kristallendirme ünitesinde kristalizatörün belli bir noktasında yoğunlaşan safsızlıklar çözülden uzaklaştırılır. Çözelti içerisindeki safsızlıkların en başında sodyum klorür (NaCl) gelir. Safsızlığı giderilmiş olan çözelti mono hidrat biçiminde kristallendirilerek santrifüj ünitesine gönderilir ve kristallerin serbest suyu alınır. Oluşturulan kristallerin bağlı suyu da kurutma ünitesinde alınarak üretim tamamlanır.

Diğer yandan kristalizatörde çözeltinin safsızlıklardan arındırılması gerçekleştirilirken ana çözülden sodyum klorür ile birlikte ciddi miktarda sodyum karbonatta uzaklaştırılır. Kristalizatörden uzaklaştırılan atık çözelti miktarı 79,5 t/s ve sıcaklığı 40°C'dir. Atık çözelti içerisinde bulunan sodyum karbonatın geri kazanılması adına dekahidrat ünitesinde sodyum karbonat dekahidrat biçiminde kristallendirilir ve atık çözelti içerisindeki sodyum karbonatın bir kısmı geri kazanılır. Dekahidrat ünitesinin geri kazanamadığı sodyum karbonat-sodyum karbonat çözeltisi nihai atık olarak sistemden membranlı havuzlara bir daha kullanılmamak üzere çıkarılır. Nihai atık çözeltisinin miktarı 40 t/s ve sıcaklığı 20°C'dir. Nihai atık çözeltisi işletme analizlerinde çözelti yoğunluğu 1250-1265 g/l ve çözelti içerisindeki sodyum karbonat oranı kütlece %15-19 arasında değişmektedir. Nihai atık çözeltisi içerisindeki sodyum karbonat Na_2CO_3 miktarı 200-240 g/l arasında değişirken NaCl miktarı 50-65 g/l arasında değişmektedir [8].

Çizelge 1.2. Yıllara ve ülkelere göre dünya soda külü üretimi

Ülke	2007	2008	2009	2010	2011
Avustralya	310	310	310	310	310
Bosna-Hersek	11	11	11	11	11
Botsvana	250	250	250	250	250
Brezilya	200	200	200	200	200
Bulgaristan	800	800	800	800	800
Çad	12	12	12	12	13
Çin	17,720	18,540	19,450	20,350	23,000
Mısır	50	50	50	50	50
Etiyopya	8	4	4	4	4
Fransa	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Almanya	2,595	2,715	2,291	2,539	2,660
Hindistan	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500
İran	140	140	140	140	140
İtalya	500	500	500	500	500
Japonya	400	400	400	400	400
Kenya	387	513	405	474	560
Güney Kore	310	310	310	310	310
Meksika	290	290	290	290	290

Çizelge 1.2. (devam) Yıllara ve ülkelere göre dünya soda külü üretimi

Hollanda	400	400	400	400	400
Pakistan	260	250	260	250	260
Polonya	1,192	1,190	890	1,010	1,010
Portekiz	150	150	150	150	150
Romanya	453	450	400	450	450
Rusya	2,900	2,800	2,300	2,400	2,600
İspanya	500	500	500	500	500
Türkiye	947	949	1,079	2,000	2,000
Ukrayna	950	978	680	707	710
Birleşik Krallık	900	500	500	500	500
ABD	11,100	11,300	9,310	10,600	10,700
Toplam(1000ton)	46,200	47,000	44,400	48,100	51,300

Ülkemizin soda külü üretimi konusunda hızlı bir çıkış yakaladığı bu dönemde, doğal soda külü üretim sürecinin verimliliğini arttırmak ve ülke kaynaklarının daha verimli bir şekilde değerlendirilmesine katkı sağlamak amacıyla bu çalışmada ETİ SODA AŞ 'nin doğal soda külü üretimi sırasında süreç atığı olarak ortaya çıkan nihai atık çözeltisinin değerlendirilmesi konusu seçilmiştir. Çalışma ile atık çözeltinin içerisinde bulunan, sodyum klorür ile birlikte atık çözelti havuzlarına tekrar kullanılmamak üzere atılan sodyum karbonatın geri kazanılması amaçlanmaktadır. Sodyum karbonatın ve sodyum klorürün su içerisindeki çözünürlük miktarları incelenmiş ve sodyum karbonatın dekahidrat formunda kristallendirilerek sodyum klorürden ayrıştırılabileceği görülmüştür. Çalışmada kullanılmak üzere tesis atık çözeltisi numuneleri alınmış ve sodyum karbonatın

kristallendirilerek sodyum klorürden ayrıştırılabileceği uygun kristallendirme koşulları aranmıştır.

Doğal alkali çökeltilerinden ve sulu çözeltilerinden pazarlanabilir alkali ürünlerin oluşturulması üzerine yapılan pek çok çalışma mevcuttur.

Kaliforniya Owens Gölündeki sodyum karbonat, sodyum klorür, sodyum sülfat, sodyum bikarbonat, burkeit, trona gibi alkali katı kalıntıların doymuş bikarbonat çözeltisi ile 15°C ve üzeri sıcaklıklarda yıkanıp yeterli miktarda kontrollü bir şekilde karbondioksit eklenmesi ile trona bileşiğinin oluşturulup çöktürülebileceği görülmüştür. Elde edilen trona cevherinin ise kalsine edilerek bilinen sodyum karbonat mono hidrat üretim süreci ile nihai ürüne çevrilebildiği görülmüştür [29].

Sodyum klorür içeren sodyum karbonat çözeltisinde, sodyum karbonatı safsızlıklardan arındırmak için kütlece %10'dan daha az Na_2CO_3 ve %22'den daha fazla NaCl içeren çözeltiyi sodyum karbonatın susuz formda kristallerini oluşturarak çözeltiyi saflaştırmayı başarmıştır. Kristallendirme sıcaklığının 120°C'den az olmaması gerektiği ve ideal olarak çözeltinin 160°C'de gerçekleştirilmesi gerektiğini ortaya koymuştur. 120°C'de gerçekleştirilecek bir kristallendirme operasyonunda susuz Na_2CO_3 kristalleri içerisinde oluşabilecek NaCl kristallerinin önüne geçmek içinde kristalizatöre beslenecek olan ana çözeltideki Na_2CO_3 NaCl oranının 2,7'den az olmaması gerektiğini belirtilmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise bu oranın giderek artacağını ve 160°C'de gerçekleştirilecek bir Kristalizasyon işleminde sodyum karbonatın sodyum klorüre kütlece oranının 4,5'den az olmaması gerektiğini yaptığı çalışmada belirtmiştir [30].

Çalışmada kristallendirme koşullarının 120-160°C'de gerçekleştirilebilmesi için atmosfer basıncının üzerinde superatmosferik koşullarda çalışılması gerekmektedir. 120°C'de ulaşılması gereken basınç 30 psig olması gerekirken, 160 °C'de çalışma basıncının 80 psig'de olması gerektiği belirtilmiştir.

Sodyum karbonatın kazanılması ile ilgili çalışmalar 20.yüzyılın ilk yarısına kadar gitmektedir. A.C.Houghton ve arkadaşları (1930) 20 Mayıs 1930 tarihli çalışmalarında Kaliforniya/ABD yakınlarındaki Owens gölü üzerinde çalışmış ve göl içerisinde kristal formda bulunan sodyum karbonat dekahidrat ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), sodyum klorür (NaCl) ve

sodyum sülfatlı bileşik yapıdaki tuzların ayrıştırılması ile ilgili çalışmıştır. Owens Gölü'nde bulunan yüzeydeki çözeltinin mevsimsel olarak sıcaklık farkına bağlı olarak içerdiği alkali tuzların konsantrasyonunun farklılık gösterdiğini saptamıştır. Yaz mevsiminde 50-60°C'ye kadar yükselen çözelti sıcaklığının kış mevsiminde 6°C'ye kadar düştüğünü gözlemlemiştir. Yüzey altı çözeltinin ise mevsimsel olarak sıcaklıklardan nispeten daha az etkilendiğini gözlemlemiştir. Yüzey altı çözelti kış mevsiminde 12°C'ye kadar düşerken yaz mevsiminde bu sıcaklık en fazla 22°C olarak ölçülmüştür. Yüzey altı çözeltinin mevsimlere bağlı olarak ortalama konsantrasyonunu şu şekilde ölçmüştür.

Çizelge 1.3. Owens Gölü çözelti konsantrasyonunun mevsimlere göre değişimi

%Kütle	Kış	Ortalama	Yaz
Na ₂ CO ₃ (eş değer)	9,18		
Na ₂ CO ₃ (gerçek)			
NaHCO ₃	Tanımlı değil	0,50	Tanımlı değil
Na ₂ B ₂ O ₄	2,26	2,50	2,37
Na ₂ SO ₄	5,38	4,71	3,79
NaCl		11,20	
KCl	Tanımlı değil	3,00	Tanımlı değil
NaCl(eş değer)	16,19	13,56	11,70
Na ₂ SiO ₃	Tanımlı değil	0,30	Tanımlı değil
Na ₂ HPO ₄	Tanımlı değil	0,33	Tanımlı değil
Organik maddeler, diğer tuzlar ve su		65,06	
Toplam		100	

Na_2CO_3 eş değer ifadesi ile sodyum karbonat ve sodyum bikarbonattan dolayı oluşan toplam alkaliyi ifade etmektedir. NaCl eş değer ifadesi ile ise potasyum klorür ve sodyum klorürden dolayı oluşan toplam klorürü temsil etmektedir.

Ortalama değerler alınarak yapılan çalışmalarda çözeltinin uygun bir sıcaklıkta soğutulması ile sodyum klorür ve sodyum boratın çökmediği ve çözelti içerisindeki sodyum karbonatın %50-60 oranında sodyum karbonat dekahidrat formunda elde edilebildiği görülmüştür. Houghton bununla birlikte bu konsantrasyondaki çözeltinin soğutulması ile elde edilecek kristallerde sodyum sülfat dekahidrat kristallerinin de az ya da çok miktarda oluştuğunu göstermiştir. Çözelti içerisindeki sodyum sülfat dekahidrat kristallerinin çözeltinin iki saat kadar soğutulduğunda %30 daha az oluştuğunu gözlemlemiştir. Kış mevsiminde oluşan çözeltide ise sodyum karbonat oranı düşük ve sodyum sülfat oranı yüksektir. Bu nedenle sodyum karbonatın %40 geri kazanıldığı bir soğutma sıcaklığında sodyum sülfat dekahidratın çökmemesi imkânsızdır. Bu çözeltinin kullanıldığı durumlarda oluşan sodyum sülfat dekahidrat kristallerinin sodyum karbonat dekahidrat kristallerinin %20'si kadar olduğu görülmüştür. Her ne kadar bu kadar yüksek oranda sodyum sülfat istenmese de elde edilen bu kristallerin kostik üretiminde kullanılabilceğini ön görmüştür. Bunun nedeni sodyum karbonatın sodyum hidroksite (NaOH) dönüştürülmesinde bütün sodyum sülfatlı kristallerin ayrışabilecek olmasıdır. Buna rağmen yüksek sülfat konsantrasyonunun olduğu kristallerden soda külü üretiminde kullanılmayacak durumda olduğunu da belirtmiştir. Houghton yaptığı çalışmalarda, çözelti içerisindeki sodyum sülfatın miktarının sodyum karbonat monohidrat geri kazanımını dramatik biçimde etkilediğini yaptığı çalışmada göstermiştir.

Çizelge 1.4. Çözelti içerisindeki Na_2SO_4 miktarının $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ geri kazanımına etkisi

Na_2CO_3	Na_2SO_4	Saf Sodyum Karbonat monohidrat geri kazanım%
100	1	93
100	2	86
100	4	72
100	6	58

Çizelge 1.4. (devam) Çözelti içerisindeki Na_2SO_4 miktarının $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ geri kazanımına etkisi

100	8	44
100	10	30
100	12	17
100	14	2
100	14,3	0

Yapılan çalışmada sodyum karbonat mono hidrat eldesinde çözelti içerisindeki sodyum sülfat miktarının mümkün olduğunca düşük olması gerektiği görülmektedir.

Houghton ayrıca yaptığı çalışmada çözelti içerisinde sodyum karbonat dekahidrat kristalleri oluştuğunda çözelti içerisindeki NaCl konsantrasyonunun hızlı bir şekilde arttığını tespit etmiştir. Bunun nedeni olarak oluşan sodyum karbonatın hidratlı kristal oluşturup ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) çözülden su çekmesi olarak düşünülmüştür. Çözelti içinde sodyum karbonat dekahidrat ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) kristallenmesi oluştuğunda ana çözeltideki sodyum karbonat oranı azalmakta ve sodyum klorür oranı artmaktadır. Bu nedenle sodyum klorürün aşırı doymuluk noktasına gelmesi ile birlikte soğutma işleminin devam ettirilmesi çözelti içindeki oranı artan sodyum klorürün kristallenmesine sebep olabilmektedir. Göl çözeltisi içerisindeki diğer safsızlıkların ise (sodyum metaborat ve potasyum klorür) göl çözeltisi 0°C 'nin altına kadar soğutulsa da aşırı doymuluğa ulaşmadığı görülmüştür. Bu nedenle de kristallenmedikleri belirlenmiştir.

Houghton yaptığı çalışmada $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , NaCl için çeşitli sıcaklıklarda denge noktaları aramış ve Çizelge 1.5.'de gösterilen değerleri elde etmiştir.

Çizelge 1.5. Çözelti içerisindeki $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaCl 'nin denge noktalarındaki % kütlece miktarları

	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaCl 'nin çözelti denge durumundaki kütlece yüzdeleri		
%Kütlece	12°C	10°C	6°C
Na_2CO_3	7,37	6,32	4,61
Na_2SO_4	5,55	4,26	2,73
NaCl	17,69	19,01	21,28

Eti Soda A.Ş dekahidrat ünitesi atık kompozisyonu incelendiğinde, atık içerisinde %15-19 arasında Na_2CO_3 ve %5-6 arasında NaCl bulunduğu Na_2SO_4 'ün ise hiç bulunmadığı gözlemlenir. Çizelge 1.5'e bakıldığında çalışma yapılan çözeltinin yukarıda bulunan sıcaklıklara soğutulduğunda çözeltinin kristallenebileceği düşünülebilir. Yapılan deneylerde çözelti yoğunluğu değiştirilmeden çözelti 10-20°C'ye soğutulmuş ve sonuçlar gösterilmiştir.

Houghton Çizelge 1.5'te gösterdiği denge noktalarından bu kompozisyondaki bir çözeltinin soğutulduğunda sodyum sülfat dekahidrat kristallerinin oluşmayacağını göstermiştir. Bu durum çözelti konsantrasyonunun sodyum sülfat kristallenmesi oluşturmayacak maksimum sodyum sülfat oranını da gösterdiğinden önemli bulunmuştur. Yukarıda da ifade edildiği gibi Houghton'un üzerinde çalıştığı Owens gölü çözeltisinden saf sodyum karbonat monohidrat kristallerinin geri kazanım yüzdesini arttırabilmek için çözelti içerisinde minimum sodyum sülfat içermelidir.

Yapılan çalışmada 6-12°C'de çözeltinin içerisinde mevsimsel değişikliklere göre oluşabilecek Na_2CO_3 'ün kütlece oranına göre kristallendirilecek çözelti içerisinde izin verilen maksimum sodyum sülfat (Na_2SO_4) kütlece oranı belirlenmiştir. Çözeltinin 6-12°C arasında soğutulması ile sodyum karbonatın geri kazanımı da ayrıca belirlenmiştir. Çizelge 1.6 ve 1.7'de gösterilmiştir.

Çizelge 1.6. Owens gölü çözeltisinin 6-12 °C sıcaklıkları arasında soğutulması ile Na_2SO_4 kristallerinin oluşmaması için çözelti içinde maksimum izin verilebilecek Na_2SO_4 kütlece % oranı

Çözelti içindeki % Na_2CO_3	Maksimum izin verilen % Na_2SO_4 oranı		
	12°C	10°C	6°C
9,18	5,21	3,86	2,35
12,72	4,54	3,37	2,16
15,87	3,96	2,81	1,78

Çizelge 1.7. Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , NaCl içeren Owens gölü çözeltisinin 6-12°C arasında sıcaklıklara soğutulmasıyla geri kazanımı sağlanabilecek $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ kütlece oranı

Çözelti içindeki % Na_2CO_3	Elde edilebilecek $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ oranı		
	12°C	10°C	6°C
9,18	24	38	57
12,72	53	61	73
15,87	67	73	81

Houghton yaptığı çalışmada içerisinde Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , NaCl içeren bir çözeltiden soda külü üretiminin yapılabilmesi için öncelikle çözelti içerisindeki Na_2SO_4 oranının kütlece %4'ün altında düşürülmesi gerektiğini belirtmiştir. Bu durumu sağlayabilmek için ise çözelti içerisine Na_2CO_3 'ün hidratlı kristalleri ve NaCl eklenip çözeltinin 20°C-30°C'nin üzerinde karıştırılıp, çözeltinin denge noktasını sağlayacak şekilde kristallenmesine müsaade edip çözeltinin 0°C'nin altına kadar soğutulmasını savunmuştur. Bu sayede kristalleşecek olan $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'nun ana çözeltiden ayrıştırılabileceğini göstermiştir. Çözeltiden ayrıştırılan $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 'nun ısıyla parçalanarak $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ formuna

dönüşerek soda külü sanayisinin ihtiyaçlarına cevap verebilir hale gelebileceğini iddia etmiştir.

Dünyanın en büyük trona rezervi olan Wyoming ABD trona yataklarında Vincent H. S. Kuo yaptığı çalışmada içerisinde %5-10 kütlece oranında kuvars, kil, karbonatlı maddeler, silikatlı bileşikler ve feldspat şeklinde safsızlık bulunan tronanın sodyum karbonat formuna dönüştürülürken ortaya çıkan atık maddelerin geri kazanımı üzerinde çalışmıştır [10]. Wyoming'de bulunan trona cevheri içerisinde bulunan silikatlı bileşikler nedeniyle yüksek sıcaklıklarda kalsine edilememektedir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen kalsinasyon cevher içerisinde bulunan silikatlı bileşiklerin sodyum karbonat ile reaksiyona girerek suda çözünebilir silikatlı yapıların oluşmasına neden olmaktadır. Oluşan bu suda çözünebilir silikatlı yapıların ana çözültiden ayrıştırılması güç olduğundan kalsinasyon göreceli olarak düşük sıcaklıklarda (150-200°C) gerçekleştirilir. Düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen kalsinasyon işleminde ise göreceli olarak daha fazla karbonatlı madde CO₂ olarak ayrılmadan cevherde kalır. Genel olarak Wyoming'de tornadan sodyum karbonat eldesinde kırma, kalsinasyon, çözültü oluşturma, mono hidrat formunda kristallendirme ve kurutma işlemleri uygulanır. Çözültü içerisindeki safsızlıkların elimine edilebilmesi için mono hidrat kristalizatöründen atık çözültüsü alınır ve suda çözünür silikatlar, karbonatlı bileşikler, klorürlü bileşikler ve sülfatlı yapılar ana çözültiden ayrıştırılır. Pörç çözültüsü genellikle tamamen atıktır.

Vincent H. S. Kuo içerisinde kütlece%29,1 oranında sodyum karbonat, 8250 ppm suda çözünür silikatlı bileşikler, 2560 ppm organik maddeler olan çözültiden atık çözültüsünü 32°C'nin altına soğutarak sodyum karbonat dekahidrat kristalleri elde etmiş ve elde ettiği kristalleri 60-108°C arasında ısıtarak sodyum karbonat mono hidrat kristallerine çevirmiştir [10]. Kuo, yaptığı bu çalışma ile atık çözültü içerisindeki sodyum karbonatın %70'nin geri dönüşümünün mümkün olduğunu yaptığı çalışmada kanıtlamıştır.

Alan B. Gancy ve Rustom P. Poncha Allied Chemical Corporation isimli şirket için yaptıkları çalışmada [11] kristalizör atık çözültüsünün magnezyum oksit, alüminyum oksit, boksit ve belirli tane boyutuna sahip, iri, kalsine edilmiş trona partikülleri ve trona-soda külü prosesi sonucu elde edilmiş çözünmeyen safsızlıklar ile karıştırıp atık çözültü içindeki sodyum karbonatı geri kazanmayla ilgili bir çalışma yürütmüşlerdir. Çalışma ile elde edilen karışım buharlaştırma işlemine tabi tutulmuş ve bu sayede karışımın kalsine edilerek

karbonatlı ve suda çözünmez silikatlı safsızlıklardan kurtulması amaçlanmıştır. Kalsine edilmiş olan karışım sonrasında su veya sodyum karbonatın sulu çözeltisi ile karıştırılmıştır.

Gancy ve Poncha trona-sodakülü prosesi atık çözeltisini öncelikle magnezyum oksit, alüminyum oksit, boksit ve kalsine trona partikülleri ile karıştırırken karıştırma oranı olarak atık çözeltinin kütesinin 0,001 katından 10 katına kadar geniş bir spektrum kullanmışlardır [11]. Kalsine edilmiş trona parçaları ise tronanın 125-600°C arasında kalsine edilip elde edilmiş ve 0,25 mm tane boyutu altındakiler çalışmalarda kullanılmıştır.

Yapılan çalışmada trona-soda külü proseslerinde atık çözeltinin çözelti içerisindeki suda çözünür silikatlar, karbonatlı safsızlıklar, sodyum sülfat ve sodyum klorür gibi safsızlıkların miktarının kontrolü için kristalizatör ana çözeltiden çekildiği belirtilmiş ve atık çözeltinin ana çözeltiye oranının ürün kalitesini sağlamak adına kütlece %2-10 arasında olması gerektiği ancak genelde kütlece %3-5 arasındaki bir oranın daha uygun olduğu bildirilmiştir.

Atık çözelti ile karıştırılacak maddeler belirlenirken ise kalsine edilmiş trona partikülleri, boksit ve suda çözünmez safsızlıklar kolayca bulunabildiği için tercih edilmiştir. Öte yandan magnezyum oksit ise boksit ve kalsine edilmiş trona partikülleri ile iyi bir bağlayıcılık özelliği gösterdiği için tercih edilmiştir. Çalışmada kullanılan alüminyum oksit, magnezyum oksit ve boksitin herhangi bir tenörünün kabul edilebileceği ancak çalışmada sanayi tipi safsızlığındaki tiplerinin kullanıldığı belirtilmiştir.

Çalışma ile bahsedilen magnezyum oksit, kalsine edilmiş 0,25 mm boyutu altındaki trona partikülleri, boksit ve alüminyum oksidin çözelti ile karıştırılmasının temel sebebi çözelti içerisindeki çözünen silikatlı yapıların çöktürülüp çözeltiden ayrıştırılmasının sağlanmasıdır.

200°C'de kalsine edilen ezilmiş ham trona içerisindeki safsızlıklar suda çözdürülerek elde edilir. Elde edilen suda çözünmez safsızlıklar ve boksit ile içerisinde 2655 ppm çözünür sodyum silikat ve 794 ppm karbonatlı safsızlık içeren kristalizatör atık çözeltisi ile

karıştırılır. Karışım 45 dakika boyunca 500°C’de kalsine edilir. Çözelti içerisindeki çözünebilir silikatlı unsurlar ve karbonatlı yapılar Çizelge 1.8’de gösterilmiştir.

Çizelge 1.8. Kristalizatör atık çözeltisi içerisinde boksit ve ham trona'nın 200°C’de kalsine edilip suda çözünmez partiküllerinin karıştırılması ile çözelti içerisindeki silikatlı ve karbonatlı yapıların kütlece miktarları

	Bağlayıcı Eleman		SiO ₂ ,ppm	Karbonatlı maddeler,ppm
	%Kütlece yapılar	Suda çözünmez %Kütlece Boksit		
1			1062	5
2	2,0		1239	9
3	3,0		1469	19
4	3,0		46	14
5	6,0		710	9
6	6,0		530	
7	8,0		300	18
8	10,0		250	10

Gancy ve Poncha yaptıkları çalışmada bağlayıcı eleman olarak boksit, magnezyum oksit, trona cevheri içerisindeki suda çözünmez partiküller gibi maddelerin kristalizatör atık çözeltisi ile karıştırıldığında çözelti içerisindeki suda çözünür silikatlı yapıların ve karbonatlı safsızlıkların çözümlenmeden uzaklaştırılabildiğini göstermişlerdir [11].

Dünyanın pek çok yerinde yapılan çalışmalarda her bir trona sahası için farklı problemler ve bu problemlerin giderilmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Wyoming A.B.D bölgesindeki zengin trona yatakları için en önemli problem trona cevheri içerisindeki suda çözünür silikatlı yapılar iken, Owens Gölü/A.B.D bölgesindeki cevherin işlenmesindeki en

büyük problem çözelti içerisindeki sodyum sülfatlı yapılar olarak görülmüştür. Türkiye’de ise tek bir bölgede hali hazırda doğal soda külü üretimi yapılmaktadır ve cevher içerisinde ürün içerisindeki en büyük safsızlık ise sodyum klorür (NaCl) olarak görülmektedir. Atık çözelti içerisindeki sodyum klorür ile birlikte atık depolama barajlarına gönderilen sodyum karbonatın geri kazanılması için ise yeniden kristallendirme yöntemi kullanılmıştır. Çözelti içerisindeki sodyum bikarbonat (NaHCO_3) oranı ise ihmal edilecek kadar azdır. Bunun en büyük nedeni üretim prosesi gereği Kristalizasyon atığı olarak sistemden safsızlıklar atılmadan önce gerek çözelti içerisine NaOH eklenmesi ile kimyasal olarak gerekse kalsinasyon işlemi ile sodyum bikarbonatın sodyum karbonata dönüştürülmesidir.

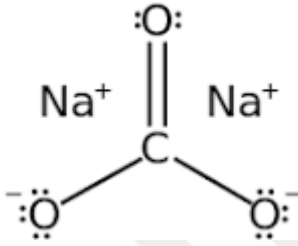
ETİ SODA AŞ’nin nihai atıklarını değerlendirme çalışmasında kesikli kristallendirme yöntemi kullanılmıştır. Bu şekilde uygun kristallenme koşulları aranırken parametrik deneyler yapılmış ve atık çözeltinin kristalizatöre giriş sıcaklığı, kristallendirme sıcaklığı, basınç ve yoğunluk gibi parametrelerden faydalanılmıştır. Kristallenme deneylerinde oluşan kristallerin sadece ağırlıkları göz önünde bulundurulmuş ve tane boyutu incelenmemiştir. Tane boyutunun incelenmemesinin ana sebebi kristallendirme sonucu dekahidrat formunda kristallerin oluşmasıdır. Tesiste hali hazırda çalışan santrifüj ve kurutma bölümünün tasarımı mono hidrat prosesine göre yapılmıştır. Üretilen kristaller dekahidrat formunda olacağı için kristallerin eritilerek sistem içinde tekrar mono hidrat olarak kristallendirilerek kullanılması düşünülmüştür. Oluşturulacak olan kristaller tekrar eritileceği için kristallerin kristal yapısından çok kristal miktarı ile ilgilenilmiştir. Kristallendirme işleminin önemli bir parametresi olan zaman parametresi kristalin miktarından daha çok kristalin tane boyutunu etkilediğinden deneylerde sabit olarak alınmıştır.

Ayrıştırılması planlanan çözelti içerisinde en çok sodyum karbonat ve sodyum klorür bulunduğundan bu maddelerin hidratlı kristalleri de düşünülerek çözünürlük eğrileri incelenmiş ve soğutarak kristallendirme yöntemi seçilmiştir.



2. SODYUM KARBONAT VE HİDRATLI KRİSTALLERİ

Sodyum Karbonat (Na_2CO_3) beyaz, kristalik, higroskopik (nem çekici) bir tozudur. Soğuk suda ılımlı olarak çözünür ($15\text{ }^\circ\text{C}$ 'de $14\text{ g}/100\text{ g su}$). $33\text{ }^\circ\text{C}$ 'de çözelti ağırlığının yaklaşık % 30'u kadar ($32\text{ g}/100\text{ g su}$) çözünebilir. Erime noktası $851\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Soda külü farklı iki yoğunlukta hafif soda külü ve ağır soda külü olarak üretilir ve satılır.



Şekil 2.1. Sodyum karbonat yapısı

Ağır soda külünün dökme yoğunluğu $0,96 - 1,06\text{ g}/\text{cm}^3$ arasında değişir. Ağır soda külü üretimi, hafif soda külünün hidrasyonu ile sağlanır. Ağır soda külü düşük toz ihtiva eden serbest akışlı bir maddedir, cam ve demir çelik endüstrilerinde kuru olarak kullanılmaktadır.

Hafif soda külünün ise dökme yoğunluğu $0,51 - 0,62\text{ g}/\text{cm}^3$ arasında değişir. Daha ince taneli ve daha az serbest akışkanlıdır. Düşük sıcaklıklarda çabuk çözüldüğünden deterjan ve çeşitli kimyasalların üretiminde kullanılır.

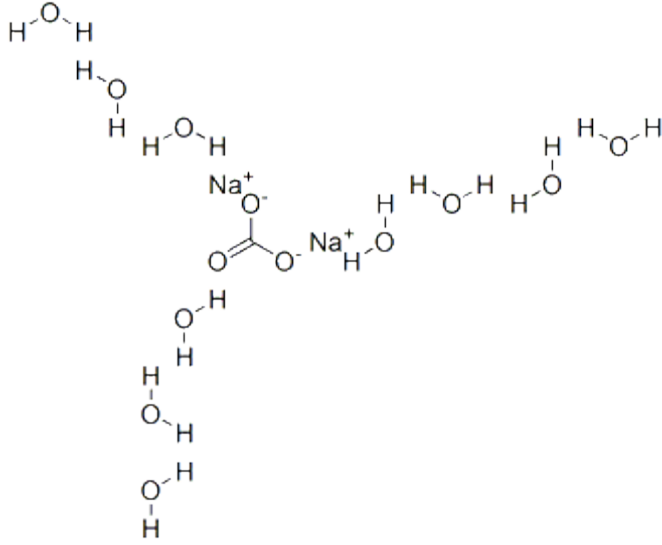
Soda külü gerek üretim gerekse tüketim bakımından kimya sanayiinde asit ve amonyaktan sonra gelmekte ve dünya kimya sanayiinde geniş bir yer kaplamaktadır.

Soda külü üretimi doğal yollardan ya da sentetik yollardan yapılabilmektedir. Doğal yollardan elde edilen soda minerallerinin doğada farklı yapılar içerisinde bulunabilmektedir. Bu yapılardan en önemlileri Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

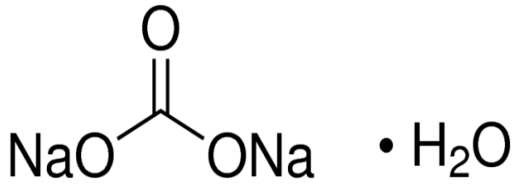
Çizelge 2.1. Doğal olarak bulunabilen soda mineralleri

Mineral	Bileşim	%Na ₂ CO ₃ içeriği
Thermonatrite	Na ₂ CO ₃ .H ₂ O	85,5
Trona	Na ₂ CO ₃ .NaHCO ₃ .2H ₂ O	70,4
Nahcolite	NaHCO ₃	63,1
Bradleyite	Na ₂ PO ₃ .MgCO ₃	42,7
Pirssonite	Na ₂ CO ₃ .CaCO ₃ .2H ₂ O	43,8
Northupite	Na ₂ CO ₃ .NaCl.MgCO ₃	40,6
Tychite	2MgCO ₃ .2Na ₂ CO ₃ .Na ₂ SO ₄	42,6
Natron	Na ₂ CO ₃ .10H ₂ O	37,1
Dawsonite	Na ₂ Al(CO ₃) ₃ .2Al(OH) ₃	25,9
Gaylussite	Na ₂ CO ₃ . CaCO ₃ . 5H ₂ O	35,8
Shortite	Na ₂ CO ₃ .2 CaCO ₃	34,8
Burkeite	Na ₂ CO ₃ . 2Na ₂ SO ₄	27,2
Hanksite	2Na ₂ CO ₃ .9Na ₂ SO ₄ .KCl	13,6

Sodyum karbonatın endüstriyel üretimlerinde susuz sodyum karbonat , sodyum karbonat monohidrat, sodyum karbonat dekahidrat ve sodyum karbonat heptahidrat kristalleri elde edilir.



Şekil 2.2. Sodyum karbonat dekahidrat bağ yapısı



Şekil 2.3. Sodyum karbonat mono hidrat bağ yapısı

2.1. Doğal Kaynaklardan Sodyum Karbonat Üretim Yöntemleri

Doğal kaynaklardan soda üretimi amacıyla başlıca üç temel yöntemden yararlanılmaktadır.

Bunlar;

- Yeterince sodyum karbonat bulunduğunda tronanın doğrudan kristallendirilmesi
- Düşük sıcaklıklarda kristallendirme yoluyla sodanın çöktürülmesi
- Karbon dioksit absorpsiyonu yoluyla trona veya sodyum bikarbonatın çöktürülmesidir.

Her üç yöntemin uygulanmasında da saf ürün elde edilebilmesi için çözeltinin berrak olması gerekmektedir. Yöntemlerin ekonomik olması ise çözeltilerin derişimine bağlıdır. Bu amaçla başlangıç maddesi tuzlu salamura olduğunda, genellikle, güneş enerjisinden yararlanılarak buharlaştırma yapılmaktadır [12].

2.1.1. Lake Magadi yöntemi

1914 yılından beri Imperial Chemical Corporation bağlı Magadi Soda Company tarafından Lake Magadi'de trona üretimi yapılmaktadır. Gölden, kazıma yöntemiyle havuzlara aktarılan trona, boyut küçültme işleminden sonra elektromanyetik ayırıcıdan geçirilerek sahildeki tesise beslenmektedir. Çözelti, tromel eleklerden geçirildikten sonra pulverize edilmektedir. Bu işlemler sonunda % 97 saflıkta sodyum karbonat elde edilmektedir.

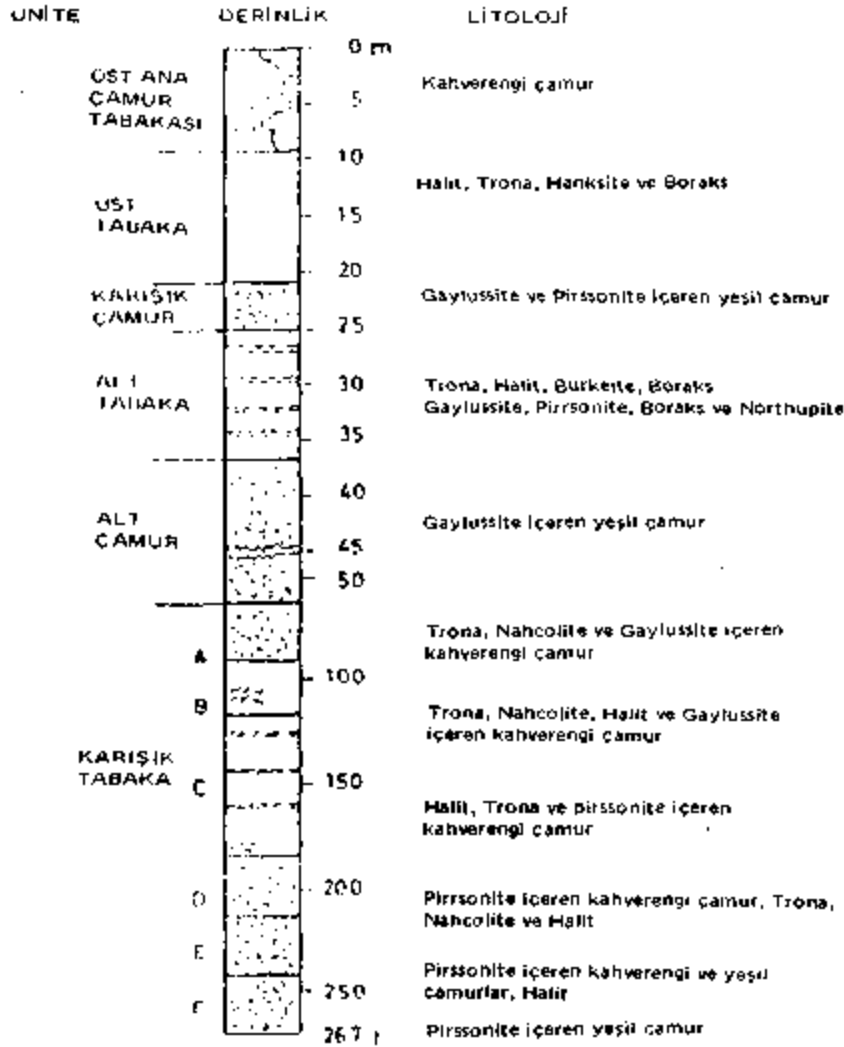
2.1.2. Westvaco Green River tesisi yöntemi

FMC (Food Machinery and Chemical Corporation) tarafından Wyoming Green River tronasından soda külü elde edilmektedir. Bu uygulamada kullanılan cevher yeraltı işletme yöntemiyle üretilmekte ve birincil kırma işlemi yer altında yapılmaktadır. Çözeltiye alma öncesinde cevher, eleme ve tekrar boyut küçültme işleminden geçirilmektedir. Trona, yaklaşık 93°C'de çözeltiye alınmakta, çözeltiye yükseltgeyici ve çöktürücü reaktifler ilave edilerek demir, alüminyum, silis vb. safsızlıkların çökmesi sağlanmaktadır. Artıklar, koyulaştırıcılarda yıkandıktan sonra, sistemden uzaklaştırılmakta; üst akıma ise aktif karbon ilave edilerek, çözelti organik maddelerden arındırılmakta ve köpük oluşması önlenmektedir. Çözelti, basınçlı filtrelerden geçirildikten sonra "triple effect vacuum" kristalizatörlerine beslenmektedir. Burada % 20-30 katı içerecek şekilde kristallenen malzeme sürekli olarak santrifüjlenmektedir. Elde edilen kek kalsine kurutucuya beslenmekte, fazla su ve karbon dioksiti uzaklaştırılan trona soda külüne dönüştürülmektedir.

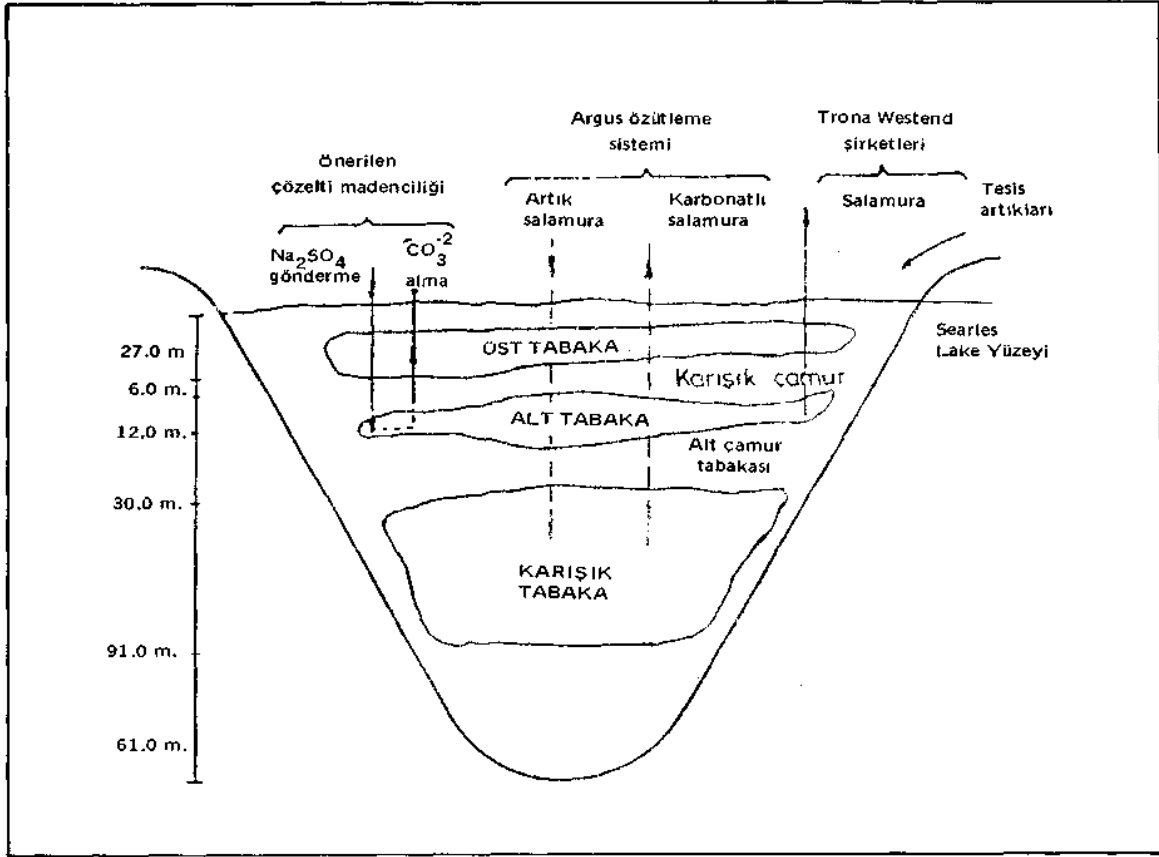
2.1.3. Argus yöntemi

Kerr-McGee Corporation tarafından Searles Lake'de soda külü üretimi amacıyla Argus tesisi kurulmuş ve 1978 yılı ortalarından itibaren üretime başlanmıştır. Bu tesisin üretim kapasitesi 1,3 milyon ton soda külü olup kurulduğunda dünyanın en büyük tesisi durumunda idi. Şekil 2.4. ve Şekil 2.5.'de sırasıyla Searles Lake evaporitleri oluşumu stratigrafisi ve yatakların basitleştirilmiş bir kesiti görülmektedir. Şekil 2.4.'den de anlaşılacağı gibi Kerr-McGee'nin Trona ve Westend tesislerinde potasyum, sodyum ve bor mineralleri bakımından zengin olan üst tabakalardan elde edilen salamura, Argus

tesisinde de karışık tabakadan çözelti madenciliği tekniğiyle kazanılan trona, sodyum karbonat bikarbonat mineralleri değerlendirilmektedir [12].



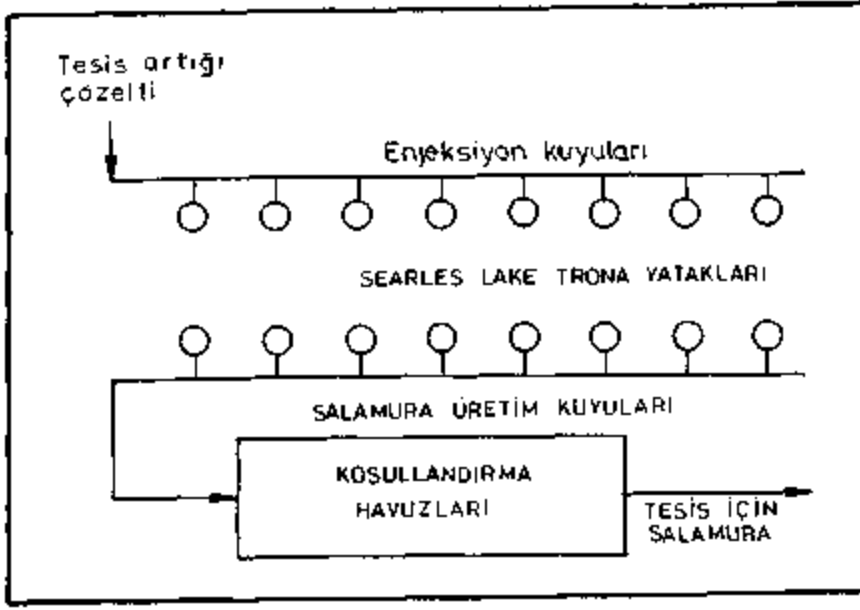
Şekil 2.4. Searles Lake evaporitleri oluşumu stratigrafisi



Şekil 2.5. Searles Lake yatakları kesiti

Ayrıca, karışık tabakanın üzerindeki kısımlarda hızlandırılmış çözeltili madencilik (enhanced solution mining) uygulaması amacı ile de çalışmalar yapılmaktadır.

Argus yönteminde, enjeksiyon kuyularıyla yatağa çözeltili gönderilmekte ve toplama kuyularından salamura çözeltili kazanılmaktadır. Kazanılan çözeltili, katı taneciklerin çökmesi ve gaz giderme amacıyla, koşullandırma havuzlarında bekletilmekte ve sonra da tesise beslenmektedir. Şekil 2.6'da çözeltili madencilik uygulamasıyla salamura çözeltili elde edilişi somatik olarak verilmektedir. Tesise beslenen salamura CO_2 ile karbonasyon işlemine tabi tutulduktan sonra çözeltili soğutulmuş bikarbonatın çökmesi sağlanmaktadır. Bikarbonat, tambur filtrelerde ayrıldıktan sonra artık çözeltili liç amacıyla yatağa geri gönderilmektedir.



Şekil 2.6. Searles Lake çözelti madenciliği tekniği ile salamura eldesi



3. KRİSTALLENDİRME

Kristallendirme, bir çözeltilerden kristal edilmesi süreci olduğundan bir faz değişikliği olarak kabul edilebilir. Bir çözelti, iki veya daha fazla maddenin karışarak tek fazlı homojen bir faz oluşturmasıdır. Çözeltiler genel olarak sıvı olarak düşünülse de gaz fazında da olabilirler.

Neredeyse bütün endüstriyel kristallendirme işlemleri çözelti içerir. Kristallendirme işleminin geliştirilmesi, tasarımı ve kontrolü için çözeltinin özellikleri ile ilgili bilgiye sahip olmak gerekir. Çözeltiler iki veya daha fazla bileşenden meydana gelirler ve bir madde çözücü diğerleri ise çözünen olarak ifade edilirler. Eğer basit bir çözücü-çözünen sistemini göz önünde bulundurursak, bu sistemin bileşimi kütlece oran, molce oran veya çeşitli konsantrasyonu birimlerine göre ifade edilebilir.

Bir çözelti çözücü maddeye katı bir çözünen eklenmesi ile elde edilebilir. Katı madde çözünür ve homojen bir çözelti oluşur. Belirli bir sıcaklıkta çözünen maddenin çözünebileceği maksimum miktar bulunmaktadır. Çözelti içerisinde çözünen madde maksimum miktarda çözülmüş durumda ise çözelti “doymun çözelti” adını alır. Çözeltiyi belirli bir sıcaklıkta doymun hale getirebilecek çözünen miktarı ise çözünürlük olarak ifade edilir [13].

Kristallendirme yöntemi ile ayırıştırma önemli bir endüstriyel üretim sürecidir. Dünya üzerindeki kimyasalların önemli bir kısmı kristal formda piyasaya sürülmektedir. Kristallendirme yöntemi ile elde edilmesi planlanan ürün safsızlık olarak görünen maddelerden kolayca ayırıştırılabilmektedir. Enerji sarfiyatı açısından incelendiğinde de kristallendirme yöntemi yine kimya sanayinde çokça kullanılan bir başka ayırıştırma yöntemi olan damıtmadan da daha az enerji sarfiyatına sahiptir. Ayrıca kristallendirme işlemi göreceli olarak düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir ve düşük kapasiteli üretim tesislerinde de kullanılabilir. Kristallendirme yönteminde denge bağıntıları çözünürlük verileri üzerinden ifade edilir ve bu veriler faz diyagramları ya da çözünürlük eğrileri olarak çizilir. Kristallendirme sürecini tasarlamının başlangıç noktası çözünürlük eğrileridir. Bu eğriler kütle biriminin sıcaklığa bağlı bir fonksiyonu olarak ifade edilir [14].

Kristallendirme işlemi sürekli veya kesikli olarak gerçekleştirilebilir. Kesikli kristallendirme neredeyse her zaman düşük kapasiteler için kullanılır. Ayrıca tanecik boyut aralığının dar bir alanda olması istendiğinde de kullanılabilir. Sürekli kristallendirme ise endüstride daha çok yer bulan bir üretim tekniğidir. Kesikli operasyona göre en büyük dezavantajı yüksek ilk yatırım maliyetleri ve sürekli çalışmanın gerektirdiği işçilik ve proses kontrol gibi zorluklardır. Bununla birlikte yüksek hacimli üretim yapılan sistemlerde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir.

Kristallendirme ile üretim tekniğinde elde edilecek ürün miktarını hesaplamak için kristalizatöre beslenen çözeltinin yoğunluğu, üretilecek kristalin eğer hidratlı bir kristal edilecekse hidratlı kristalinin moleküler ağırlığı ve kristalin susuz moleküler ağırlığını bilmek gerekmektedir.

$$P = \frac{100W_0 - S(H_0 - E)}{100 - S(R - 1)} \quad (3.1)$$

Şeklindeki formülle elde edilebilecek kristal ağırlığını hesaplamak mümkündür. Burada;

P elde edilecek ürün miktarını gram cinsinden, W_0 beslenen çözeltideki susuz katı miktarı gram cinsinden, H_0 beslemedeki çözücü miktarı gram cinsinden, E kristallendirme esnasındaki buharlaştırma miktarını gram cinsinden ifade etmekte R ise hidratlı kristal ağırlığının susuz kristal molekül ağırlığına oranını belirtmektedir [14].

Kristaller atomların düzenli ve tekrarlı biçimde bir araya gelerek oluşturduğu üç boyutlu katılardır. Bütün kristaller katıyken, bütün katılar kristal değildir. Genel olarak kısa erimli düzene sahip maddeler, cam gibi, kristal olmayan maddeler olarak kabul edilir. Kristal yapıda olmayan katılar genellikle “amorf” yapıda olarak ifade edilir. Katı malzemenin faz değişimi sırasındaki büyümesine göre maddeler kristal yapıda veya kristal olmayan yapıda oluşabilirler. Ayrıca bazı maddeler benzer kompozisyonlarda olsalar bile farklı kristaller oluşturabilirler. Bazı maddeler ise aynı üç boyutlu dizilime sahip olsalar bile mikroskop altında farklı şekilde görünebilir [13].

3.1. Kristal Oluşumu

Kristal oluşumunu iki aşamalı bir süreç olarak düşünebiliriz. Birinci aşama, faz ayırımı veya yeni kristalin doğumudur. İkinci aşama ise kristalin büyüme aşaması olarak düşünülebilir. Bu iki aşama çekirdek oluşumu ve kristal büyümesi aşamaları olarak da bilinir. Endüstriyel bir kristallendirme işleminin analizi için hem çekirdek oluşumu hem de kristal büyüme aşaması hakkında bilgi sahibi olmak gerekir. Kristal oluşumu için öncelikle çözeltinin aşırı doymuluk şartlarında olması gerekmektedir. Aşırı doymuk çözelti faz dengesinde değildir. Aşırı doymuk çözeltinin dengeye gelebilmesi için çözeltinin kristalleşmesi gerekmektedir. Aşırı doymuluk çekirdek oluşumu ve kristal büyümesi neticesinde gerçekleşen kristallenme ile giderilir. Çekirdek oluşumu ve kristal büyümesinin ilişkisinin derecesi kristal tane boyutu ve tane boyutu dağılımını da kontrol altında tutar. Bu nedenle endüstriyel kristallendirme de çekirdek oluşumu ve kristal büyümesi aşamalarının hayati önemi söz konusudur [13].

3.1.1. Homojen kristal çekirdeklenmesi

Aşırı doymuk bir çözeltide belirli bir sıcaklıkta çözeltinin ortalama yoğunluğu sabittir. Bununla birlikte bölgesel yoğunluk dalgalanmaları mikro bölgelerde veya belirli kümelerde değişiklik gösterebilir. Çekirdeklenme ile ilgili klasik teoriler kümelenmiş yapıların birbirine eklenme mekanizması ile biçimlendiğini kabul eder [15,16].

$$a + a = a_2$$

$$a_2 + a = a_3$$

$$a_3 + a = a_4$$

$$a_2 + a_2 = a_4$$

$$a_{c-m} + a_c = a_c$$

Bu mekanizma kritik boyuta ulaşıncaya kadar devam eder. Çekirdek oluşum hızı Arrhenius tipi bir mekanizma ile ifade edilebilir.

$$\beta_0 = A \exp\left(\frac{\Delta G_{cr}}{kT}\right) \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte, A teorik bir değerdir ve değeri 10^{30} çekirdek/cm³.sn olarak kabul edilir.

Homojen Çekirdeklenme ile ilgili termodinamik düşünceler ve yaklaşımlar Gibbs, ve diğerleri tarafından geliştirilmiştir [15]. Yeni fazın oluşum serbest enerjisi, çekirdek yüzeylerinin oluşum serbest enerjisi ile faz enerji değişiminin toplamına eşittir.

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v = \beta L^2 \sigma + \alpha L^3 \Delta G_v \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte σ yüzey gerilimi β ve α alan ve hacim şekil faktörü ve çekirdek şekline göre de L uzunluğu simgeler. Dairesel bir çekirdek için $\beta = \pi$ ve $\alpha = \pi/6$ 'dır [13]. Çeşitli şekillerdeki kristaller için şekil faktörleri Çizelge 3.1'de verilmiştir [17].

Çizelge 3.1. Çeşitli geometrideki kristal yapılar için şekil faktörleri

Şekil	α	β	$F = \beta/\alpha$
Küresel	0,524	3,142	6,00
Üçgen	0,182	2,309	12,7
Sekizyüzlü	0,471	3,464	7,35
Altıgen	2,60	11,20	4,31
Küp	1,00	6,00	6,00
Prizma	10,00	2,00	5,00
Levha	0,20	2,80	14,00
İğne	10,00	42,00	4,20

3.1.2. Heterojen kristal çekirdeklenmesi

Aşırı doymun bir çözeltide yabancı bir maddenin varlığının genellikle çekirdeklenme için gerekli enerjiyi düşürdüğü bilinmektedir. Heterojen bir sistemde çekirdeklenme genellikle homojen sistemlere göre daha düşük aşırı doymun şartlarda oluşur. Homojen sisteme göre heterojen bir sistemde gerekli daha düşük enerjinin katı fazın temas açısına bağlı olduğunu belirtmiştir [15].

$$\Delta G_{hom} = \varphi \Delta G_{Het} \quad (3.4)$$

$$\varphi = \frac{1}{4}(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \quad (3.5)$$

Enerji kısmı göz önünde bulundurulduğunda ise bir sistemdeki anlık çekirdeklenme temas açısının sıfır olduğu durumda gerçekleşmeli denilebilir. Bununla birlikte gerçekte böyle bir durumun gerçekleşmesi mümkün değildir. Yapılan çalışmalar heterojen sistemlerde kristallenmenin daha düşük enerji ile gerçekleşmesinin en önemli şartı kristallenecek madde ile yabancı partikül arasındaki izomorfinin (kristal yapı) %15'ten küçük olması olarak gösterilmiştir. İzomorfinin %15'ten büyük olduğu durumlarda kristallenme için gerekli enerji miktarı homojen sistemler ile aynıdır [18].

3.2. İkincil Çekirdeklenme

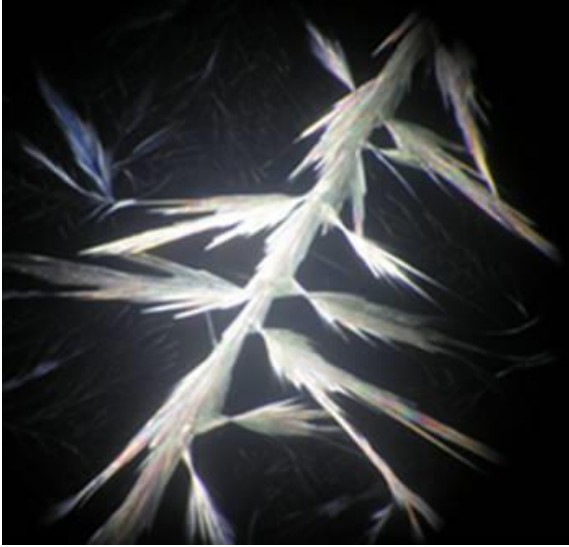
İkincil çekirdeklenme aşırı doymun bir ortamda kristal varlığı ile gerçekleşir. Ortamda var olan kristaller çekirdeklenme fenomenasını hızlandırır. Bu nedenle, daha düşük aşırı doymun durumlarda da ikincil çekirdeklenme gerçekleşir.

İkincil çekirdeklenmeyi açıklamak için çeşitli teoriler öne sürülmüştür. Bu teoriler genel olarak ikiye ayrılır; bunlardan ilki ikincil çekirdeklenmenin kökenini ana kristalde aramıştır. Bu teorilerde üçe ayrılır; toz şeklinde üreme, iğne biçiminde üreme ve çarpışma sonucu üreme şeklindedir.

Bu teorilerden ikinci grup ise ikincil çekirdeklenmenin izini birincil çekirdeklenmede aramaz. Bunun yerine ikinci çekirdeklenmenin çözelti içerisindeki safsızlık konsantrasyonunun değişkenliğine veya çözeltinin akışkan gerilimine bağlar.

Toz şeklinde üreyen ikincil kristaller birincil çekirdek kristalleri kökenlilerdir. Çekirdek kristallerinin büyümesi sırasında bu kristallerin yüzeyinde ince kristal yapılar oluşur. Benzer şekilde çekirdek kristallerinin saklanması, bir araya gelmesi sırasındaki parçalanmalar da toz şeklinde üreyen ikincil kristallerin kökeni olabilmektedir. Bu kristal yapıdaki tanecikler bir çözeltiye katıldıklarında çözelti içerisindeki çekirdeklenme bölgelerinin oluşmasında önemli rol oynarlar [32]. Bu kristaller kritik çekirdeklenme boyutlarından daha büyük olduğundan çekirdeklenme çözeltinin aşırı doymunluk seviyesinden ve karıştırma etkisinden bağımsız hale gelir. Toz şeklinde üreyen ikincil kristaller genellikle kesikli kristalizasyon için uygundur.

Yüksek seviyedeki aşırı doymunluk iğne biçiminde kristallerin oluşmasına neden olmaktadır. Bu kristallerin bir çözelti içerisinde parçalanması çözelti içerisinde çekirdeklenme alanlarının oluşmasını sağlar. Bu fenomen iğne tipi kristal üremesi olarak da bilinir. Yüksek seviyedeki aşırı doymunlukta çözeltilerde çoklu kristal yapılar da bir araya gelip topaklanabilir. Bu yapıların parçalanıp çözelti içerisinde dağılması da çekirdeklenme bölgelerinin oluşmasını sağlayabilir. Bununla birlikte bu tarz ikincil kristallendirme biçimleri endüstriyel kristalizasyon için uygun görülmez.



Resim 3.1. İğne biçiminde üreyen ikincil kristal

Yüksek karıştırma hızlarında kristal yapısının geniş çapta parçalanıp bozulması çekirdeklenme bölgelerinin oluşmasını sağlar. Çekirdeklenen yapılar ise daha az hasar görmüş kristal yapılar ile birleştiğinde kristal yapıların köşe ve kenarları yuvarlanır. Bu fenomen kristal yapıların çarpışarak üremesi süreci olarak da bilinir. Bu proseste çekirdek oluşma hızı kristalin sertliği, kalma süresi ve süspansiyonun yoğunluğu ile direkt olarak orantılıdır. Endüstriyel bir göz ile bakıldığında bu kristal oluşma mekanizması diğer mekanizmalar tarafından kolayca engellenebilecek bir mekanizma gibi görünse de endüstride ikincil çekirdeklenmenin en önemli kaynaklarından biridir.

Safsızlık konsantrasyon gradyanı teorisi ise, çözeltinin içerisindeki kristal varlığı ile çok daha iyi yapılandırılmış olduğunu kabul eder. Bu teoriye göre çözelti içerisindeki kristalin var olduğu bölgelere yakın bölgelerde bölgesel aşırı doymunluk daha yüksektir. Çözelti içerisinde kristalin olduğu bölgelere yakın bölgelerdeki yapısal değişim deneysel olarak da gözlemlenmiştir. Çözelti içerisinde çözünmüş safsızlıkların çekirdeklenme hızını azaltabildiği bilinmektedir. Bir takım safsızlıkların ise kristal yüzeyine eklenildiği de ayrıca bilinmektedir. Bu nedenle konsantrasyon gradyanının çekirdeklenme ihtimalini etkilediği söylenebilir. Bu teori ile ilgili deneysel çalışmalar potasyum klorürün içerisindeki kurşun safsızlığı ile yapılmıştır. Beklendiği gibi çözeltiyi karıştırmak safsızlık konsantrasyon gradyanının etkisini yok etmiş ve çekirdeklenme hızı azalmıştır [19].

Akışkanın kesme geriliminin ikincil çekirdeklenmenin oluşumunun sebeplerinden birisi olarak göstermiştir. Yüksek seviyedeki aşırı doymunluk şartlarında iğne şeklinde birincil çekirdekler etrafında yapılar oluşur. Bu kristal yapılar etraflarındaki çözelti kesme gerilimi ile kırılır ve ikincil çekirdeklenmenin kaynağını oluştururlar.

3.3. Kristal Aşılması

Kristallendirmeyi gerçekleştirmek için muhtemelen en iyi yöntem olarak aşırı doymun çözeltiyeye kristallenecek maddenin aşılması gösterilebilir. Bilinçli aşılama endüstride genellikle ürün boyutunu ve ürün boyut dağılımını kontrol etmek için kullanılır. Atmosferik toz genellikle kristallenecek malzemenin partiküllerini içerisinde ihtiva eder. Özellikle de çok büyük miktarda üretim yapılan endüstriyel tesislerde ve laboratuvarların

bulunduğu bölgelerde bu duruma sıklıkla rastlanır. Tesadüfi şekilde aşılama zaman zaman kristallendirmenin yatışkın olmayan termodinamik fazlarını, hidratlarını engelleyebilir.

Tohum kristalleri her zaman kristallendirilecek malzemenin kendisi olmak zorunda değildir. Kristallendirilecek malzemenin eş yapısındaki (izomorfik) başka bir madde de tohum kristali olarak kullanılabilir. Örneğin, fosfatlar genellikle arsenikli çözeltilerde çekirdeklenebilirken, aşırı doymun boraks çözeltisini aşılama için sodyum sülfat dekahidrat kristalleri kullanılır. Bununla birlikte izomorfi aşılama için yegâne ölçü değildir. Kristallendirilecek malzeme ile izomorfiye sahip olmayan maddeler de aşılama kullanılabilir. Böyle durumlarda başka faktörlerin düşünülmesi gerekmektedir. Mesela, *Pseudomonas syringae* mikroorganizması yapay kar yapma prosesinde buz çekirdeklendirici olarak aşı vazifesi görmektedir.

Laboratuvarlarda ve büyük ölçekli endüstriyel kristalizasyon sistemlerinde çekirdeklenmenin ilk işareti genellikle aşırı doymunluğun yüksek olduğu, soğutma yüzeyine yakın ya da çözelti yüzeyine yakın bölgelerde görülür. Diğer taraftan kristalizatör içerisindeki karıştırıcı da çekirdeklendirme merkezi olarak görev yapabilir. Bu fenomeni açıklayan en ikna edici mekanizma olarak yüzeydeki çatlakların ince kristallerin çekirdeklenme işlemini gerçekleştirdikten sonra sistem aşırı soğutulduğunda alıkoyması olarak gösterilebilir. Ayrıca cam veya metal yüzeylerin çekirdeklenmede katalizör etkisi de düşünülmelidir.

KCl çözeltisinin kristallenmesi üzerine yaptıkları çalışmada ikincil çekirdeklenme hızının aşılama için kullanılan madde miktarından bağımsız olduğunu ispatlamışlardır. Sabit soğutma hızında çekirdeklenme oluşmadan geçen süre kaydedilmiştir. Aşılınmış $MgSO_4$ çözeltisini 2 litrelik karıştırıcılı kristalizatör kullanarak yaptığı çalışmada aşı sayısının çözeltinin çekirdeklenmesi üzerindeki etkisini gözlemlemiştir. Çalışmada bir tohumun (1 mm, < 2 mg) çekirdeklenmenin başlaması için 50 mg'lik tohumdan daha etkili olduğu ancak 500 mg'dan daha az etkili olduğunu gözlemlemiştir. Bununla birlikte bu anormal durumun peşine düşmemiştir. Cavey ve Estrin yaptıkları çalışmada tohumun yeni ikincil çekirdek oluşumunun tohum büyüklüğü 200 μm boyutuna ulaşmadan oluşmadığını rapor etmişlerdir. Toyokura, Mogi ve Hirasawa yaptıkları çalışmada ikincil çekirdeklerin oluşumu için kritik tohum boyutunu 220 μm olması gerektiği rapor etmişlerdir [7]. Kubota ve Fujiwara ise yaptıkları çalışmada tohumun boyutunun 200-500 μm arasında bir değere

ulaştığında ikincil çekirdeklenmenin başladığını bildirmişlerdir. Bu boyut aralığının sebebi olarak ise karıştırıcı hızını ve kristalizatörün malzeme faktörü olarak göstermişlerdir.

Aşı kristali boyutunun ikincil çekirdek oluşumunda etkili olmasının çeşitli sebepleri bulunmaktadır. Karıştırıcılı bir sistemde iri aşı kristalleri daha ufak boyuttaki aşı kristallerine göre daha fazla sayıda ikincil çekirdek oluşturmaktadır. Bunun sebebi ise iri aşı kristallerinin temas ihtimallerinin daha fazla olması ve çarpışma enerjilerinin fazla olması olarak düşünülebilir. Küçük tane boyutundaki aşı kristalleri karıştırıcılı çözeltilerde türbülanslı akışı akım çizgilerini takip ederler. Karıştırıcı ile ve diğer kristaller ile temas etme ihtimalleri daha azdır. Ayrıca göz önünde bulundurulması gereken bir diğer faktör ise 10 μm 'den daha ufak kristaller daha iri kristallere göre daha yavaş büyürler.

İkincil çekirdeklenmenin hızı tohum boyutunun artması ile ya da belirli bir boyuttaki tohum sayısının artması ile azalır. Bekleme süresi ise çözelti içerisine bırakılan tohum sayısından etkilenmezken, azalan tohum boyutu ile şiddetli biçimde azalmaktadır. Aşırı doygunluğun artması ikincil çekirdeklenmeyi artırır ancak bekleme süresini azaltır. Artan karıştırma hızı ise bekleme süresini minimuma kadar indirmektedir. Akışkanın mekanik kesme geriliminin ikincil kristallenme üzerine etkisi ise henüz ispatlanamamıştır [20].

3.3.1. İstemsiz kristal aşılması

Aşı kristallerinin istemli bir şekilde kullanımı hem laboratuvarlarda “zor” maddelerin kristallenmesini sağlamak için hem de endüstride ürünün tane boyutu dağılımını kontrol etmek için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Bununla birlikte, istemsiz kristal aşılması da hem endüstride hem de laboratuvarlarda sıklıkla karşılaşılan bir problemdir.

Teknik literatür, kristalizasyon sistemlerinin beklenmeyen tepkilerini anlatan hikayeleri ile doludur. Bu hikâyelerin bir kısmı 150 sene öncesine kadar gider.

Örneğin ksilitol maddesi, 1891 yılında ilk hazırlandığında sıvı olduğu düşünülmüştü. Ancak 1941 yılında yapılan deneylerde 61°C'de eriyebilen katı formda kristallenebildiği görülmüştür. Bu deneylerden iki sene sonra yapılan çalışmalarda ksilitolün 95°C'de eriyebilen başka bir katı formunda kristallenebileceği görülmüştür. Bu çalışmalardan sonra

ksilitolün daha düşük sıcaklıklarda eriyebilen katı formlarının araştırılması yapılmış ancak bu çabalar sonuçsuz kalmıştır. Benzofenon, melibiyoz, levüloz ve turanoz da daha önceleri sıvı halde piyasaya sürülürken daha sonra kristal formlarının fark edildikten sonra kristal formda piyasaya sürülen maddelerdir. Etilen diamin tartarat da uzun yıllar endüstriyel ölçekte susuz formda üretilirken bir firmanın mono hidrat formunda kristal elde etmesiyle tüm sektörü mono hidrat formunda üretim yapmaya sevk etmiştir. Bir başka örnek olarak ise ampisilin geçmişte susuz ve trihidrat formda kristallendirilerek piyasaya sürülmekteydi. Ancak daha sonraları monohidrat formda kristalleri hazırlanabildi ve bir süre sonra ise susuz formdaki kristalleri bir daha hazırlanamaz hale geldi.

Hiç şüphesiz yukarıdaki örnekler çoğaltılabilir ve bu örnekler istemsiz kristal aşılması sebebiyle meydana gelmiştir. Atmosferik tozun çekirdeklenme ajanı görevi gördüğü bilinmektedir. Bu tozun içerisindeki yabancı partiküllerin de çekirdeklenmeye ön ayak olabileceğini dikkate almak gerekmektedir. Endüstriyel bir tesiste veya bir laboratuvarında üretilmiş olan kristal kaçınılmaz olarak tesisin ya da laboratuvarın çalışma atmosferine karışacağını tahmin etmek güç değildir. Süreç içerisinde eğer çalışma atmosferi içerisinde termodinamik olarak daha kararlı polimorf veya hidratlı bir yapı belirip atmosferik toz içerisinde bulaşırsa bu toz içerisinde baskın bir rol oynayabilir. Bununla birlikte atmosferik tozdaki yabancı partiküllerin kaynağı sadece kristalin üretildiği laboratuvar ya da endüstriyel tesis değil bazen çok uzak mesafedeki başka bir endüstriyel tesis olabilir. Bu kirlenmenin kaynağının başka ülkedeki bir endüstriyel tesis olması da görülmüş bir olaydır. Bu durum dünya geneli aşılama olarak bilinir ve hala hakkında çok az şey bilinmektedir. Ancak istemsiz aşılama yine de yerel bir problem olarak bilinir. Aşı çekirdeği transferinin bir noktadan başka bir noktaya gerçekleşebilmesi için pek çok yol bulunmaktadır. Çokça seyahat eden tesis çalışanları bile yanlarında istemeden aşı çekirdekleri taşıyabilirler [20].

4. İYON-İYON İLİŞKİLERİNE MATEMATİKSEL VE YAZILIMSAL YAKLAŞIMLAR

Çözeltilerin kristallenmesinde en önemli etken çözünürlük ilişkileridir. Çözünürlük ilişkilerini belirleyen etkenlerin başında sıcaklık, çözücünün niteliği ve karakteri gibi faktörlerin dışında kristallendirilecek çözeltinin içerisinde bulunan iyonların birbirleri ile ve çözücü iyonları ile olan ilişkileri de gelir. Kristallendirilecek olan çözelti çoğu zaman içerisinde sadece kristallenmesi istenen malzemedan oluşmaz. Kristallendirme işlemi aynı zamanda bir ayrıştırma yöntemi de olduğundan çözelti içerisinde çeşitli bileşikler ve bu bileşikleri oluşturan iyonlar da bulundurulur. Çözelti içerisindeki iyonlar da çözelti içerisindeki kristallendirilecek maddenin çözünürlüğünü etkilediğinden iyon-iyon ilişkilerini matematiksel bir çerçeveye oturtma ihtiyacı doğmuştur. Bu nedenle çeşitli teoriler ortaya konmuştur. Bu ilişkileri tanımlamadan önce öncelikle çözeltilerin niteliğini saptamak gerekmektedir. Çözeltiler de aynı gazlar gibi ideal ve ideal olmayan olarak temel olarak ikiye ayrılabilir.

4.1. İdeal Çözeltiler

Kristallendirme işlemini anlamak ve anlamlandırmak için kristallendirilecek olan çözeltinin özelliklerinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Çözeltiler genel anlamda ideal ve ideal olmayan çözeltiler olarak ikiye ayrılmaktadır.

İdeal çözeltiler ideal gazların tanımına benzer bir tanıma sahiptir. İdeal gazlarda moleküller arası etkileşim yok sayılırken, sıvı formdaki ideal çözeltilerde moleküller arası etkileşimin varlığını yok saymak mümkün değildir. Bunun yerine çözelti içerisindeki çözücü-çözünen, çözücü-çözücü, çözünen-çözünen moleküller arasındaki etkileşimin her yerde aynı olduğu kabul edilir. İdeal çözeltiler sonsuz seyrek çözelti olarak tarif edilir ve çözünenin çözelti içerisindeki konsantrasyonu sıfıra gider.

Bu çözeltilerde,

Çözücü-çözücü moleküller arası etkileşim kayda değer orandadır.

Çözücü-çözünen moleküller arası etkileşim mevcuttur ancak çözücü-çözücü moleküller arası etkileşim düşünüldüğünde daha az anlamlıdır. Bunun sebebi çözünen çözücü oranının oldukça düşük olmasıdır.

Çözünen-çözünen moleküller arası etkileşim de mevcut olmasına rağmen çözeltinin sonsuz seyreltik olmasından dolayı iyonlar arası toplam etkileşime etkisi oldukça azdır.

İdeal bir çözeltide çözünenin çözünürlüğü, (Berg, 1963; Eggers *et al.*, 1964; Izmailov, 1976)

$$\ln c_0 = \frac{\Delta H_m}{R_G T_m} \left(1 - \frac{T_m}{T} \right) \quad (4.1)$$

İfadesi ile elde edilebilir. Bu ifade de c_0 çözünenin çözünürlüğü mol kesri olarak, ΔH_m erime entalpisi ve T_m katı çözünenin K cinsinden erime sıcaklığı olarak ifade edilir. Bu ifade gerçek sistemlere uygulanmak istendiğinde ΔH_m ifadesi yerine çözeltinin entalpisi ΔH_s ifadesi kullanılır. ΔH_s ifadesinin değeri kullanılan çözeltiliye bağlı olarak değişmektedir.

Düzenli gerçek çözeltilerde ideal çözeltiliden ayrışmanın sebebi çözünen maddenin iyonları ile çözücü iyonlar arası etkileşimlerdir. Eğer $\varphi_{b(ss)}$, $\varphi_{b(ff)}$ ve $\varphi_{b(fs)}$ ifadeleri katı-katı, katı-sıvı ve sıvı-sıvı bağlar arası molekül/iyon başına etkileşimi olarak kullanılırsa, çözünme sonucu meydana gelecek bağ enerjisindeki değişim φ_b ,

$$\frac{Z\varphi_b}{2} = Z[\varphi_{b(ss)} + \varphi_{b(ff)} - 2\varphi_{b(fs)}]/2 \quad (4.2)$$

Bu denklemde geçen Z ifadesi en yakın komşu iyon sayısını gösterir. Çözeltinin entalpisi $Z\varphi_b/2$ olduğundan ve erime entalpisi $\Delta H_m = Z[\varphi_{b(ss)} - \varphi_{b(ff)}]/2$ olduğundan bu denklem,

$$\Delta H_s = \Delta H_m + \Delta H_{mix} \text{ olarak ifade edilebilir.} \quad (4.3)$$

$$\Delta H_{mix} = Z[\varphi_{b(ff)} - \varphi_{b(fs)}] \text{ olarak ifade edilir.} \quad (4.4)$$

ΔH_{mix} ifadesinin değeri ideal bir çözeltilde 0 (sıfır)'a eşit iken gerçek bir çözeltilde asla sıfıra eşit olamaz. Başka bir deyişle gerçek çözeltilerde $\Delta H_s \geq \Delta H_m$ denilebilir. İdeal çözeltiler eşitliği yalnızca kimyasal olarak benzer maddelerin bir arada olduğu ve düşük konsantrasyonlu çözeltilere uygulanabilir [21].

4.2. İdeal Olmayan Çözeltiler

Kristallendirme işleminde iyonlar arası etkileşim göz önünde bulundurulması gereken bir etkidir. İyonlar arası etkileşimler kimi zaman ürün kristalinin kristallenmesini engelleyici, geciktirici ya da azaltıcı etki gösterebileceği gibi ürün kristalinin gelişimine olumlu yönde etkide de bulunabilir. Ortamda bulunan yabancı maddelerin çoğu zaman çözünürlüğü arttırdığı bilinmektedir. Bununla birlikte ortak iyonların ise çözünürlüğü azaltıcı etkisi bulunmaktadır.

Geçmişte yapılan deneyler, çözeltiler içinde bulunan harici maddelerin yarı-kararlı bölgenin kalınlığını değiştirdiğini ve bu durumda çözünürlüğe ve kristal büyümesine etki ettiğini göstermiştir. Bununla birlikte literatürde her ne kadar yarı-kararlı bölgenin kalınlığına ve çekirdek büyümesinin kinetiği üzerine bol miktarda çalışma varsa da safsızlıkların ve harici maddelerin çözünürlük üzerine etkisi üzerine yapılan çalışmalar kısıtlıdır.

Sıcaklıktan başka çeşitli etkenlerin farklı maddelerin çözünürlüğüne etki ettiği bilinmektedir. Bunlardan en çok bilinenleri ortak iyon etkisi, yabancı iyon etkisi ve pH'dır. Çözeltilerde ortak iyonların varlığı her zaman çözünürlüğü düşürürken yabancı iyonların varlığı genellikle çözünürlüğü artırır. Bu yorumlamaların kaynağı ise ΔH_s 'e yaptıkları etki neticesidir. ΔH_s ve T_m birbirleriyle doğru orantılı olduğundan, yukarıdaki bahsi geçen etkenlerin nihai olarak ΔH_{mix} 'i etkilediği söylenebilir. Yukarıda da bahsedildiği gibi ΔH_{mix} ise iyonlar arası etkileşiminden bulunabilir [21].

4.3. Debye-Huckel Teorisi

Debye-Huckel Teorisi iyonların çözeltiler içerisindeki aktivasyonu ile ilgili bir teoridir. Bu teori çözünen madde iyonları arasında kolomb çekme-itme kuvvetleri nedeniyle oluşan etkileşimi ve çözeltiler-çözünen iyonları arasında meydana gelen benzer etkileşimin, çözeltileri

ideal çözelti olmaktan alıkoymasını inceler. Elektrostatik iyon-iyon etkileşimi çözünürlükteki sapmanın temel en güçlü ve temel sebebidir. Bu etkileşim nedeniyle elektriksel olarak nötr olan bir maddenin suda çözünmesi ile her bir iyonun etrafında karşıt yüklü başka bir iyon toplanır. Bu nedenle iyonların enerjisi ve kimyasal potansiyeli iyonik atmosfer nedeniyle azalır. Bu nedenle aktivasyon katsayısının tespiti ile iyonların kimyasal potansiyelinden sapması yani ideal durumdan sapması tespit edilir. Kimyasal potansiyelin değerinin ideal durumdan daha düşük olması ise $\ln RT \ln \gamma$ ifadesini sıfırdan farklı bir değere götürür. Bu sıfırdan farklı değer çözeltinin ideal olmadığını ve kimyasal potansiyelinin tamamını kullanamayacağı anlamına gelir. Bu noktada çözücünün rolü direkt olmaktan ziyade dolaylıdır. Çözücü ϵ Kolomb katsayısının belirlenmesinde rol alır. Dielektrik katsayısının artması $\epsilon \ln \gamma$ değerinin düşmesine neden olacaktır [22].

Elektrolitik çözeltiler ideal olmayan çözeltilerdir. İdeal durumdan sapmaları ise artan konsantrasyon ile artmaktadır. Elektrolitik çözeltilerin davranış boyutları deneylerle incelendiğinde, ideal olmama durumlarının üzerinde önemle durulması gerektiği görülmektedir. Bunu yapmanın standart yolu iyonik mukavemetin sıfır olduğunu varsaymaktır. Bununla birlikte ideal olmama durumunun teorik olarak tarif edilmesi ve ideal olmayan elektrolitik çözeltiler için teorik bir ifade elde edilmesi gerekmektedir. İdeal olmama durumu çözeltideki iyonların etkileşimi neticesinde oluşur ve bu etkileşimler çözeltinin yoğunluğuna bağlıdır. Teorik olarak ideal olmama durumu her bir iyon elektrotunun aktivasyon katsayısı düşünülerek ifade edilir.

Debye-Huckel teorisi elektrolitik çözeltilerin denge durumundaki özelliklerini mütalaa eder ve her bir bağımsız iyon için aktivasyon katsayısının hesaplanmasına müsaade eder. Debye-Huckel teorisinin temel konsepti elektrolitlerin dengede olmayan durumlardaki difüzyon ve iletkenlik gibi özelliklerinin tanımlanması teorilerine de temel oluşturur.

Debye-Huckel teorisi genel olarak çözeltinin ideal durumdan sapması ile ilgilenir. Çözeltilerdeki ideal olmama durumunu yapılan deneylerle kanıtlanmıştır. Bu kanıtlar;

- Konsantrasyon denge sabitinin sabit olmaması,
- Hız sabitinin konsantrasyona bağlı olması,
- Güçlü elektrolit çözeltilerin molar iletkenliklerinin konsantrasyon ile değişmesi,

Elektrolit çözeltilerin donma noktasının ideal bir çözeltide beklenenden farklı olması olarak gösterilebilir.

Çözeltiler için ideallikten ayrılma durumu konsantrasyonun azalması ile azalmakta ve ideallığe yaklaşmaktadır. Bu durum termodinamiksel olarak dikkate alınır ve serbest enerjinin ideal olmamadan kaynaklı durumu fazla serbest enerji " G^E " olarak ifade edilir. " G^E " aktivasyon katsayısı cinsinden de ifade edilebilir.

Basit bir Debye-Huckel teorisi modelinde ideal olmama durumunun kaynağı olarak Coloumb kanunları kaynaklı elektrolitlerin etkileşimine odaklanılır. Debye-Huckel teorisinde amaç, elektrolitler için iyonlar arası elektrostatik etkileşimler cinsinden ortalama bir aktivasyon katsayısı bulmaktır. İdeal olmadan sapma durumuna neden olabilecek diğer bütün etkenler bu teoride göz ardı edilir. Deney sonuçları ile uyumlu bir teori ifade edebilmek için Debye-Huckel'in bu teorisine ideal olma durumundan sapmaya neden olan Columb yasası kaynaklı iyon etkileşimlerinin dışında, çözücü-çözücü ve iyon-çözücü ilişkileri de göz önünde bulundurulmalıdır.

Bu teoride iyonların birbirleri ile olan etkileşiminin elektrostatik potansiyel enerjisini hesaplanması problemlili bir konudur. Seçilmiş bir iyonun etrafındaki diğer iyonlarla elektrostatik etkileşimin enerjisini hesaplamak için iyon dağılımı ve yerleşimi bilinmelidir. Fakat bu dağılımda elektrostatik potansiyel enerji ile ilişkilidir. Bu durum teori için bir handikaptır [23].

4.3.1. Debye-Huckel teorisi genel özellikleri

- Güçlü elektrolit çözeltiler tamamen iyonlarına ayrışırlar.
- İyonların gelişigüzel hareketleri göz ardı edilir.
- İdeal olma durumundan uzaklaşma yalnızca Coloumb kanunlarında belirtilen şekliyle elektrostatik etkileşimler göz önünde bulundurulur.
- İyonlar küresel, simetrik olarak düşünülür. Kesin bir boyutu olduğu kabul edilir ve iyonların dış etkenlerden etkilenmediği varsayımında bulunulur.
- Çözücü madde yapısız, sürekli bir ortam olarak kabul edilir. Bu ortam iyonların yalnızca iyon olarak kabul edilmesini sağlar. Çözücünün tek amacının göreceli

geçirgenlik değerini ortaya koyan yığınsal makroskopik bir yapı oluşturmak olduğu düşünülür. Çözücü için mikroskobik bir yapının varlığı düşünülmez.

Bu nedenle,

1. İyon-çözücü etkileşimi
2. Çözücü-Çözücü etkileşimi
3. Çözücünün dipollerinin aynı hizaya gelmesi ihtimali,
4. Yalıtkan doygunluk ihtimali göz ardı edilir.
5. Elektriksel boyut değişimi ihmal edilir.

Debye-Huckel teorisinin en önemli özelliği ise her bir iyonun bağlantılı olduğu iyonik atmosfer ile birlikte ele alınmasıdır. Debye-Huckel'e göre çözeltiler genelde nötrdür ve merkez kabul edilen iyon yük açısından içinde bulunduğu iyonik atmosferin etkisi ile dengelenmiştir. İyonik atmosfer içerisindeki iyonlar ayrı ayrı yüklere sahiplerdir. İyonik atmosfer her ne noktasında elektriksel yük yoğunluğu farklıdır.

Debye-Huckel teorisinde, bir iyon referans olarak seçilir ve merkez iyon olarak isimlendirilir. Geri kalan tüm iyonlar iyonik atmosferi oluşturur.

İyonik atmosferdeki iyonlar merkez iyonun etrafına dağılırlar. İyonik atmosferdeki iyonların dağılımı elektriksel etkileşim nedeniyle rastgele değildir. Her rastgele bir dağılım söz konusu olsaydı, belirli bir bölgede merkez iyonun karşı yüklü iyonunu bulma ihtimali merkez iyonla aynı yüke sahip bir iyonu bulma ihtimaline eşit olurdu. İyonik bir atmosferde, bununla birlikte belirli bir bölgede merkez iyonla karşı yüklü bir iyonu bulma ihtimali aynı yüklü bir iyonu bulma ihtimalinden çok daha fazladır. Bunun sebebi seçilmiş merkez iyonun elektriksel etkileşim kurallarına göre karşı yüklü bir iyonu kendisine daha yakın tutmasıdır.

Debye-Huckel teorisi her ne kadar çözünürlük gibi çözeltilerin fiziksel özelliklerinde iyonlar arası etkileşimin etkisini göstermesi açısından önemli bir kilometre taşı olsa da, yoğunluğu yüksek ve iyon sayısının fazla olduğu çözeltilerde tıkanmakta ve çözüm olamamaktadır. Bugün basit Debye-Huckel teorisinin karmaşık sistemlere uyarlanması için uğraşılmaktaysa da henüz bu konuda bir başarıdan bahsetmek söz konusu değildir [22].

4.3.2. Debye-Huckel çözeltisi ve çözünürlük ilişkisi

Çözünürlük ilişkileri kristallendirme operasyonlarında en çok kullanılan kavramlardandır. Kristalizasyon işlemini anlayabilmek, ön fikir sahibi olmak için kristallendirilecek maddenin çözünürlük ilişkilerini bilmek gerekmektedir. Bir çözeltideki çözünürlük ilişkilerini belirleyen ise yoğunluk ve sıcaklığa bağlı olarak değişen çözünürlük sabiti ve aslında etkili konsantrasyonu belirleyen aktivasyon katsayısıdır.

Yoğun bir çözeltide iyonlar elektriksel olarak etkileşim halinde bulunduğundan stokiometrik katsayılar gerçek durumu yansıtmayabilirler. Bu nedenle etkin konsantrasyonun tanımlanması gerekmektedir.

İyonik aktivasyon katsayısı anyon ve katyon sayısının eşit olduğu yani simetrik çözeltiler için,

$$\log_{10}\gamma_{\pm} = -Az_i \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \quad (4.5)$$

Olarak ifade edilir. Bu eşitlikte γ iyonik aktivasyon katsayısı, a iyonun merkezinden iyonik atmosferle temasının bulunduğu noktaya kadar olan mesafe, A ve B sıcaklık, göreceli geçirgenliğe bağlı sabitler ve I iyonik mukavemet olarak tanımlanır. Çözeltideki anyon ve katyon sayısının eşit olmadığı durumda asimetrik olarak tanımlanan çözeltiler için ise,

$$\log_{10}\gamma_{\pm} = -A|z_+z_-| \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \quad (4.6)$$

Olarak ifade edilir.

İyonik mukavemet olarak bilinen I ise ideal çözeltiler için,

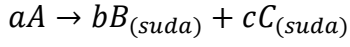
$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \quad (4.7)$$

Şeklindeki ifade ile elde edilebilir. Bu ifade de c_i iyonunun molar konsantrasyonunu (M ; mol/l) ve z_i ise iyonun yük sayısını gösterir. İdeal olmayan çözeltilerde ise,

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n b_i z_i^2 \quad (4.8)$$

İyonik mukavemet bu eşitlik ile elde edilebilir. Bu eşitlikte c molar konsantrasyon yerine molalite kullanılır.

Her hangi bir çözünürlük işleminde çözünürlük ifadesinin elde edilmesi için çözünürlük sabitinden çözünme miktarı bulunur. İdeal bir çözeltide;



Çözünürlük sabiti;

$$K_{\text{ÇS}} = [B]^b [C]^c \quad (4.9)$$

Olarak ifade edilebilirken, ideal olmayan bir çözeltide,

$$K_{\text{ÇS}} = \gamma_B [B]^b [C]^c \gamma_C \quad (4.10)$$

Olarak ifade edilir,

Debye-Huckel teorisi deneyler ile karşılaştırıldığında, düşük konsantrasyona sahip çözeltilerde çok iyi neticeler vermiştir. Bu teori iyonik mukavemetin $I \leq 0,1$ M olduğu durumlarda geçerlidir. Orta ve daha yoğun konsantrasyona sahip çözeltilerde ise deney sonuçlarının teoriden saptığı gözlemlenmiştir. Debye-Huckel teorisi iyonların kendi aralarında etkileşiminin matematiksel olarak ifade edilmesi çabasını göstermesi açısından önemlidir. Ancak ne yazık ki fiziksel olarak geçerliliği bulunmamaktadır [22].

4.4. Pitzer Eşitliği

Pitzer (1973-1975) sulu çözeltilerde aktivasyon katsayısını tarif eden yarı deneysel bir metot önermiştir. Bu eşitliklerin yoğun çözeltilerin termodinamiği ile baş etmekte başarılı olduğu kanıtlanmıştır. Bu eşitliklerin temeli sadece çözelti özelliklerine dayanmaz ayrıca bu çözeltilerin içeriğindeki tuz mineralleri ile olan eşitliğine de dayanır. Bu modellerin

faydası jeokimyasal çalışmalarda görülmüştür. Kenya’da bulunan Magadi Gölündeki trona depozitolarının işlenmesinde, borat minerallerince zengin Searles Gölündeki mineral işleme proseslerinde Pitzer eşitlikleri ve modellerinden faydalanılmıştır.

Pitzer eşitliği iyonlar arası etkileşimin yarı teorik olarak yorumlanması ve etkileşim katsayısı belirlenmesine dayanır. Bu katsayıları temel olarak ikiye ayırmak mümkündür. Bunlardan ilki birincil katsayı olarak isimlendirilebilen ve aynı zamanda orijinal teorik eşitlik içinde de görülebilen katsayılardır.

Literatürde Pitzer eşitliği bunun uygulamalarının yorumlanması ve matematiksel modelinin hesaplanması ile ilgili çok geniş çalışmalar mevcuttur. Pitzer yaptığı çalışmada elektrolit çözeltilerin özelliklerini kompozisyon, sıcaklık ve basınç cinsinden ifade etmeyi başarmıştır. Pitzer yaptığı çalışmada ikili bir çözeltide G^E fazla Gibbs serbest enerjisini şu şekilde ifade etmiştir.

$$G^E = w_w v m R T (1 - \varphi + \ln \gamma_{\pm}) \quad (4.11)$$

Bu ifade de R ve T her zaman kullandığımız anlamda kullanılır ve w_w çözücünün ağırlığı, v ise katyonların ve anyonların stokiometrik katsayılarının toplamı, m molalite, φ çözücünün osmotik katsayısı, γ_{\pm} ise ortalama aktivasyon katsayısı olarak karşımıza çıkar. Pitzer modelinde G^E Debye-Huckel teorisinden bir terim de içerir. Bu terim iyonik mukavemete bağlı ikinci hal katsayısı B_{MX} ve iyonik mukavemetten bağımsız C_{MX} ’dir.

$$\frac{G^E}{w_w R T} = -A_{\varphi} (4I b^{-1}) \ln \left(1 + b^{1/2} \right) + 2v_M v_X (m^2 B_{MX} + m^3 v_M z_M C_{MX}) \quad (4.12)$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + 2\beta_{MX}^{(1)} \left(1 - \left(1 + \alpha_1 I^{1/2} \right) \exp \left(-\alpha_1 I^{1/2} \right) \right) (\alpha_1^2 I)^{-1} \\ + 2\beta_{MX}^{(2)} \left(1 - \left(1 + \alpha_2 I^{1/2} \right) \exp \left(-\alpha_2 I^{1/2} \right) \right) (\alpha_2^2 I)^{-1} \quad (4.13)$$

Bu eşitliklerde I molaliteye bağlıdır, A_{φ} ise Debye-Huckel teorisindeki osmoz fonksiyonlarına bağlı bir katsayıdır (25°C ’deki değeri $A_{\varphi}=0,3915 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{1/2}$). Z_i iyonların

yükünü ifade eder. “b” ise bütün çözünenler için eşittir ve değeri 1.2’dir. Eğer ki çözüntideki iyonların yükleri 2 veya 2’den büyük değilse $\alpha_1=2$ ve $\alpha_2 = 0$ olarak kabul edilebilir. Çözüntideki iyonların yükleri 2 veya 2’den büyükse $\alpha_1 = 1.4$ ve $\alpha_2 = 12$ olarak alınır. İyonların birisi ± 3 diğeri ise ± 2 yükteyse $\alpha_1=2$ ve $\alpha_2=50$ olarak alınır. Aynı şekilde iyonlardan birisi ± 4 ve diğeri ± 2 olması durumunda yine $\alpha_1=2$ ve $\alpha_2=50$ olarak işlem yapılır. Burada dikkat edilmesi gereken konu b, α_1 , α_2 ’nin sıcaklıktan bağımsız olduğu hususudur. Bu nedenle sabit sıcaklık ve basınçta G^E yalnızca dört parametreden etkilenir. Bunlar $\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$, $\beta_{MX}^{(2)}$ ve C_{MX} ’dir. Bu parametrelerde genel olarak osmotik ve aktivasyon katsayılarından etkilenen katsayılardır. $\beta_{MX}^{(2)}$ ‘in değeri genellikle yüksektir ve çözüneni iyon çifti içeren durumlarda genellikle negatif bir değere sahiptir. C_{MX} osmotik katsayı cinsinden ifade edilir.

$$C_{MX} = C_{MX}^{\varphi} (2|z_M z_X|^{1/2})^{-1} \quad (4.14)$$

φ ve $\ln\gamma_{\pm}$ ifadeleri çözünen ve çözüntinin kısmi fazla Gibbs serbest enerji ile direk bağlantılıdır. Fazla Gibbs serbest enerjinin uygun diferansiyellerinin alınması ile bu ifadeler elde edilebilir. Pitzer ayrıca G^E , φ ve $\ln\gamma_{\pm}$ ifadeleri içinde çoklu bileşenlerin bulunduğu sistemler için bir eşitlik sunmaktadır.

Görünen molar hacimler, entalpiler ve ısı kapasiteleri G^E ’nin sıcaklık ve basınca göre uygun biçimde diferansiyellerinin alınması ile elde edilebilir. Bu çerçevede sıcaklığın G^E ’ye etkisi ayrı bir konudur. Bu nedenle göreceli entalpi L, çözüntinin göreceli ısı kapasitesi J bilinmelidir.

$$L = H - H^0 = -T^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{G^E}{T} \right)}{\partial T} \right)_{P,m} \quad (4.15)$$

$$J = C_P - C_P^0 = \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{P,m} = -T^2 \left(\frac{\partial^2 \left(\frac{G^E}{T} \right)}{\partial T^2} + \left(\frac{2}{T} \right) \left(\frac{\partial \left(\frac{G^E}{T} \right)}{\partial T} \right) \right)_{P,m} \quad (4.16)$$

Eşitliklerdeki $^{\circ}$ ifade bileşenlerin standart durumdaki toplam miktarlarını belirtmektedir. Görünür molar entalpi ise L^{φ} ve görünür ısı kapasitesi C_p^{φ} şu şekilde ifade edilir.

$$L^\varphi = L/n_2 \quad (4.17)$$

$$C_p^\varphi = \frac{(C_p - n_1 C_{p1}^\circ)}{n_2} = C_{p2}^\circ + \left(\frac{\delta^\varphi L}{\delta T}\right)_{p,m} \quad (4.18)$$

C_{p1}° ve C_{p2}° saf suyun molar ısı kapasitesini ve sonsuz seyreltilmiş elektrolitin kısmi molar ısı kapasitesini ifade ederken n_2 ise $w_w m$ yani çözünenin miktarını gösterir.

Pitzer denkleminin esas gücünü yüksek hassasiyetli deneysel belirsizliğe sahip elektrolit çözeltilerin sıcaklık, basınç, konsantrasyon gibi termodinamiksel özelliklerin korelasyonuna tekrar üretilebilmesine imkan tanıması oluşturur. Bu özelliği osmotik katsayı, seyrelme entalpisi, ısı kapasitesi, molar hacim gibi özellikler üzerinden ikna edici bir şekilde Oak Ridge Ulusal Laboratuvarı tarafından kanıtlanmıştır. Bununla birlikte Pitzer modelinin kısıtlayıcı özellikleri de mevcuttur. Bunun en önemlisi ekstrapolasyonun işleminin yüksek menzillerde yanlış sonuçlar vermesidir. Bunun en çarpıcı örneği $ZnSO_4-H_2O$ sistemidir. Pitzer modeline göre işlem yapıldığında 1 mol.kg^{-1} mertebesine kadar $ZnSO_4$ 'ün görünen kısmi molar entalpisi doğru bir şekilde hesaplanabilirken bu mertebeden sonra görünen kısmi molar entalpinin değeri yanlış hesaplanmaktadır. Entalpi değerinin deneysel sonuçlara göre uyarlanması sonucunda ise doğru sonuçlar elde edilebilmektedir. Buna benzer pek çok örneği sıralamak mümkündür. Ayrıca Pitzer parametrelerinden osmotik katsayı, görünen molar entalpi ve ısı kapasitesi gibi parametrelerin yalnızca $25^\circ C$ 'deki değerleri bilinmektedir. Bu parametrelerin geri kalan sıcaklıklardaki değerlerinin tespit edilebilmesi için pek çok deneysel çalışmaya ihtiyaç bulunmaktadır. Bu sayede çözünürlük ilişkilerinin uygulanabileceği jeokimyasal, çevresel ve endüstriyel uygulamanın önü açılacaktır. Aktivasyon katsayılarının komplike elektrolit çözeltiler için $0-100^\circ C$ 'de belirlenmesi bu nedenle çok önemlidir.

Pitzer eşitliklerinin bir başka handikabı ise matematiksel olarak kullanılması oldukça zahmetli olması ve endüstriyel uygulamalarda çokça zaman alması olarak gösterilebilir. Bununla birlikte bu durumun aşılabilmesi için kristallendirme ve çözünürlük ilişkilerini hızlı bir şekilde gerçekleştirebilecek yazılımlar geliştirilmiştir. Bu yazılımların pek çoğu Pitzer veri tabanını da kullanmaktadır [24].

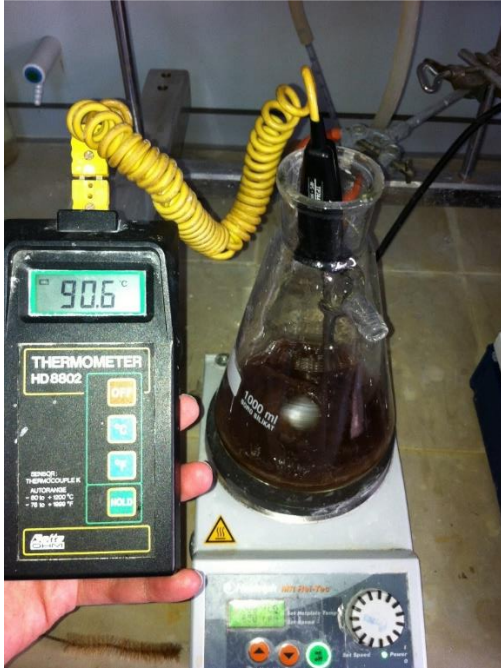


5. DENEYSEL ÇALIŞMA

Yapılan deneysel çalışmalarda atık çözeltinin ilk sıcaklığı olarak çözeltinin sodyum karbonat dekahidrat kristalizatöründen çıkış sıcaklığı alınmıştır. Çözelti hali hazırdaki mevcut sistemde sodyum karbonat dekahidrat kristalizatöründe bir miktar geri kazanılarak atık çözelti havuzlarına alınmaktadır. Yapılan çalışma ile dekahidrat kristalizatörünün çalışma etkinliğinin de görülmesi sağlanacaktır. Çalışma sıcaklığı, basınç, yoğunluk gibi parametreler kullanılmış ve elde edilen sonuçlar kaydedilmiştir.

Çalışmalar yapılırken öncelikle sistemin deneysel ortamda doğru bir şekilde modellenmesi amaçlanmıştır. Deneysel modelleme için ısıtıcı-karıştırıcı, nüce erleni, vakum pompası, soğutucu ve eşanjörden oluşan bir sistem oluşturulmuştur.

Fabrikadan sodyum karbonat dekahidrat kristalizatöründen alınan gerçek örneklem çözeltiler kullanılmıştır. Örneklem çözeltiler alınırken dekahidrat kristalizatörünün numune alma vanasından örneklemeler alınmış ve bu şekilde gerçek kullanılan çözeltinin deneysel ortama taşınması sağlanmıştır.

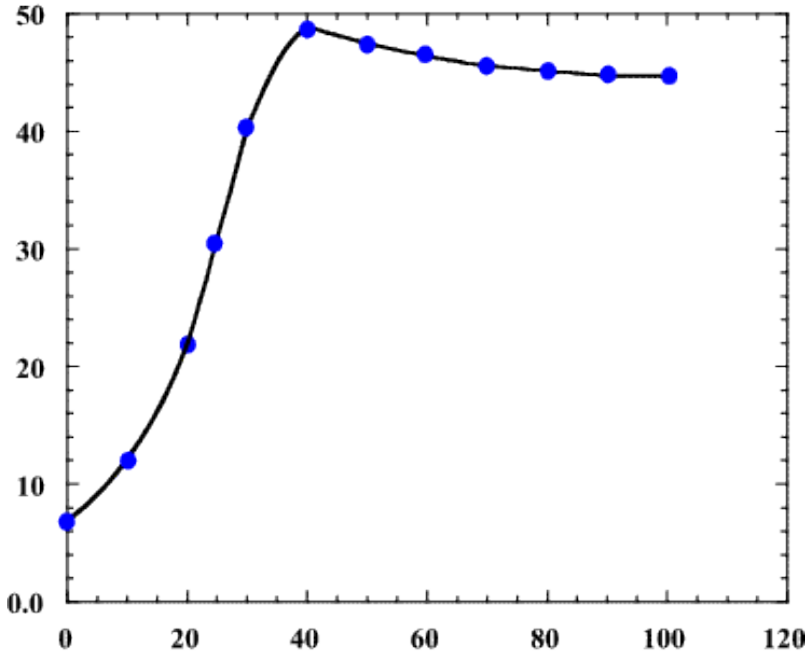


Resim 5.1. Atık çözeltinin ısıtılması

Örnekleme çözeltiler yarım litrelik plastik şişelerde laboratuvara getirilmiş ve bu çözeltiler üzerinden işlemler gerçekleştirilmiştir. Laboratuvara getirilen çözeltiler öncelikle ısıtılmış ve çözeltinin homojen hale gelmesi sağlanmıştır. Homojen hale getirilen örnekleme çözeltiler öncelikle çalışma sıcaklığı olarak seçilen 10-20°C'ye kriyostat cihazı yardımı ile soğutulmuş ancak bu şekilde herhangi bir kristal oluşmadığı bunun yerine çökelti oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu fark XRD ile elde edilen ürüne bakılarak anlaşılmıştır.

Bu şekilde kristal ürün elde edilemeyeceği anlaşıncaya atık çözeltinin yoğunluğunun artırılması gerektiği anlaşılmıştır. Atık çözelti yoğunluğu da bir parametre olarak düşünülmüş ve daha önce de bahsedildiği gibi 1320-1365 kg/m³ yoğunluklarda iki farklı yoğunlukta çalışılmıştır. Yoğunluğu arttırılan çözelti tekrar 10-20°C'ye soğutulduğunda kristal oluşumu görülmüş ve sonuçlar kayıt edilmiştir.

Na₂CO₃.10H₂O'nun çözünürlük şartları incelenmiş ve kristal oluşumu için kristalizasyon çalışma sıcaklığı 10-20°C olarak iki farklı değerde incelenmiştir. ETİ SODA AŞ sodyum karbonat dekahidrat bölümünde ise çalışma sıcaklığı 20°C olarak kullanılmaktadır. Bu sayede çalışma sıcaklığının da ürün verimine etkisi incelenmiştir.



Resim 5.2. Sodyum Karbonat dekahidratın çözünürlük eğrisi (°C/ 100 g sudaki çözünürlük)

Çizelge 5.1. Sodyum Karbonat dekahidratın çözünürlük tablosu (°C/ 100 g sudaki çözünürlük)

Sıcaklık(°C)	100 gram su içerisindeki çözünürlük(g)
0	6,88
10	12,11
20	21,80
25	30,72
30	40,25
40	48,81
50	47,49
60	46,41
70	45,56
80	45,14
90	44,72
100	44,72

Deneysel işlemlerde basınç da bir parametre olarak alınmıştır. Her ne kadar sıvıların çözünürlüğünde basıncın etkisi çok kısıtlı olsa da vakum pompası bağlanan sistemde çözeltinin daha fazla buharlaşacağı ön görülmüş ve bu nedenle fabrikadaki sodyum karbonat dekahidrat kristalizatörünün çalışma basıncı olan 0,2 atm ve atmosferik koşul olan 1,0 atm basınç parametresi olarak kullanılmıştır.



Resim 5.3. Ayarlanabilir vakum pompası



Resim 5.4. Deney düzeneği

Çözeltinin soğutulması işleminde genişçe içi su dolu bir kovanın içine atık çözelti nüce erleni içinde atık çözelti numunesi ile yerleştirilmiştir. Kova içerisinde suyu soğutup su

üzerinden de içerisinde atık çözeltinin bulunduğu nüce erleninin soğutulması amaçlandığından kriyostatın giriş çıkış hortumlarının uçları cam bir ısı değiştiriciye bağlanmıştır. Kovanın içerisindeki su miktarı 3 lt'dir.

1 saat süreyle kristallenmesine müsaade edilen çözelti bu süre sonunda filtreleme işlemi yapılmak üzere vakum pompasına bağlanmıştır.



Resim 5.5. Vakum pompası ile kristallerin süzülmesi

Vakum pompası yardımıyla oluşan katı kristal partiküllerin bağıl nemi alınmıştır. Bağıl nemi alınan kristal partiküller tartı ve analiz işlemi yapılmak üzere laboratuvarında incelenmiştir.

5.1. Analiz Yöntemleri

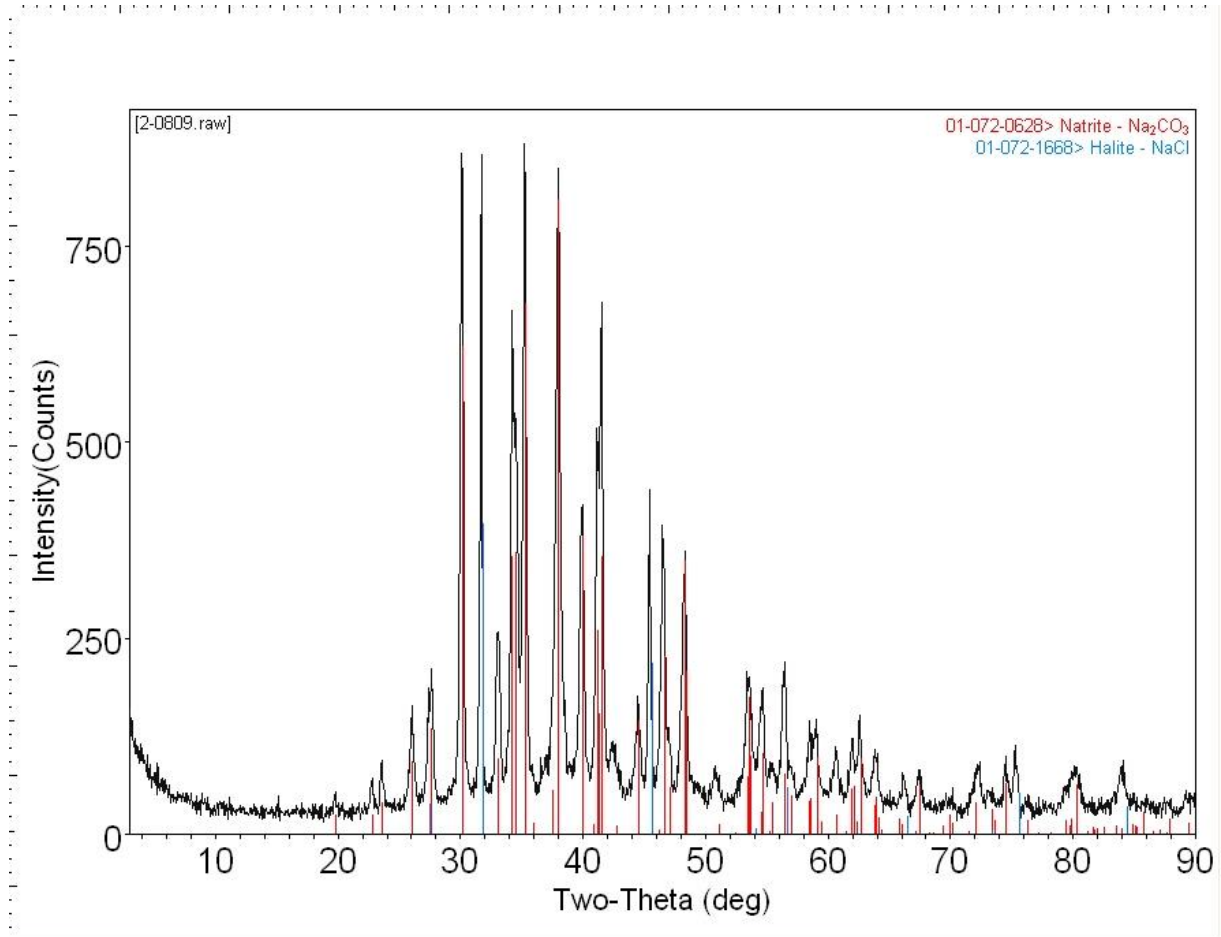
Yapılan deneyler sonrasında elde edilen ürün ile ilgili miktar ve elde edilen ürünün cinsine yönelik analizler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlarda kütle tayini hassas tartı ile gerçekleştirilmiştir.



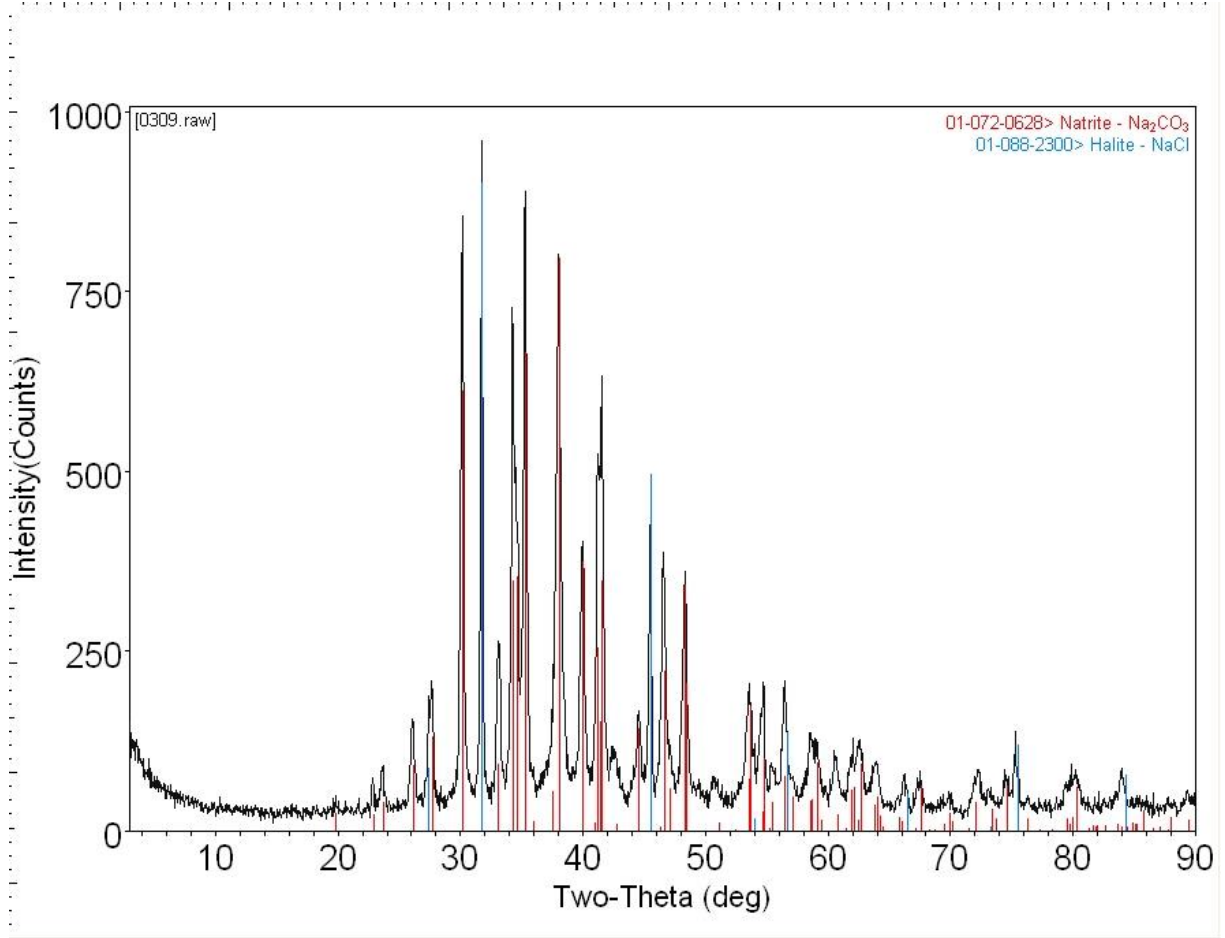
Resim 5.6. Elde edilen kristalin miktarının ölçülmesi

Elde edilen kristallerin kütesinden başka içeriği ile ilgili de analizler yapılmıştır. Kristallerin içerik analizi Resim 5.7 ve 5.8'de gösterildiği gibi XRD görüntüleme metodu ile gerçekleştirilmiştir ve çıkan sonuçlardan kristal içerisinde sodyum karbonat ve sodyum klorür yapılarından başka bir maddeye rastlanmamıştır. Bu sonuç ETİ SODA AŞ laboratuvarlarının analiz sonuçları ile örtüşmektedir.

Bu sonuçlara bakılarak elde edilen kristallerde yalnızca NaCl ve Na₂CO₃ kristallerinin olduğu anlaşıldığından kristaller içerisindeki NaCl ve Na₂CO₃ miktarını hesaplamak için Cl ve Na analizlerinin yapılması yeterli görülmüştür. Cl ve Na analiz sonuçlarına göre kristal içerisinde başka bir iyon bulunmadığından CO₃⁻² iyon miktarı geri kalan olarak hesaplanmıştır.



Resim 5.7. Elde edilen kristallerin XRD karakter analizi ile kristal içeriğinin belirlenmesi



Resim 5.8. Elde edilen kristallerin XRD karakter analizi ile kristal içeriğinin belirlenmesi

5.1.1. Klor analiz yöntemi

Deney numunesi 0,0001 g yaklaşık 10 g tartılır, 500 ml lik bir erlene aktarılır. 350 ml kaynatılmış saf su ve 5 ml derişik nitrik asit katılır, erlen döndürülerek numune çözülür. Çözeltiye 0,5 ml (3 damla) bromofenol mavisini çözeltisi katılır ve 2N nitrik asit ile belirtecin rengi maviden sarıya dönüşüncüye kadar damla damla ilave edilir. Ortama, çözeltinin rengi tekrar maviye dönüşüncüye kadar 2N sodyum hidroksit çözeltisi katılır. Son olarak çözeltiye, belirtecin rengi tekrar maviden sarıya dönüşüncüye kadar, damla damla 2N nitrik asit çözeltisi katılır. Çözeltiye nitrik asit çözeltisinin 3 damla aşırısı konulur ve bu işlemi ortama standart dönüm noktası karşılaştırma çözeltisine katılan hacme eşit hacimde difenilkarbazon çözeltisi katılması izler. Çözelti 0,02 N civa-2 - nitrat veya 0,02 N civa-2-oksit çözeltisi ile, ortamın rengi standart dönüm noktası karşılaştırma çözeltisi rengine eşdeğer viyole rene dönüşüncüye kadar titre edilir. Klor cinsinden ifade edilen deney numunesindeki klorür miktarı (Cl), Cl mg/kg olarak aşağıdaki ile hesaplanır:

$m = 709,05 \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \cdot 0,00070905 \cdot \frac{1000}{1000} \cdot \frac{1}{1} \times \dots = \dots \times \dots \times \dots = V$: Titrasyonda harcanan ayarlı civa - 2 nitrat veya civa-2-oksit çözeltisinin hacmi, ml V_1 : Standard dönüm noktası karşılaştırma çözeltisinin titrasyonunda harcanan ayarlı civa-2-nitrat veya civa-2- oksit çözeltisinin hacmi, ml m : Deney numunesinin ağırlığı, g $0,00070905 =$ Duyarlı olarak normalitesi $0,02N$ olan civa-2-nitrat veya civa-2-oksit çözeltisinin 1 ml sine eşdeğer klorun ağırlığı olarak ifade edilir [25].

5.1.2. Sodyum analiz yöntemi

1g deney numunesi yaklaşık olarak 70 ml suda ısıtılarak çözülür ve çözeltiliye 5,0 ml derişik hidroklorik asit çözeltisi katılır. 250 ml lik balon jøjeye huni yardımıyla aktarılır, 1 ml potasyum nitrat çözeltisi ilave edilir soğuyunca hacme tamamlanır. AAS'de okuma yapılır [26].



6. BULGULAR VE TARTIŞMA

Eti Soda A.Ş. yıllık 1 000 000 ton Na_2CO_3 ve 100 000 ton NaHCO_3 üretim kapasitesiyle Türkiye doğal soda kimyasalları üretiminin belkemiğini oluşturmaktadır. Kuruluşunun ve devreye alınmasının üzerinden çok kısa bir zaman geçmesine rağmen üretiminin büyük bölümünü ihraç etmektedir. Bununla birlikte her ne kadar sentetik soda üretimindeki kadar olmasa da yine de atık çözeltileri oluşmaktadır. Bu atıklar Çevre Bakanlığı mevzuatları ile uyumlu bir şekilde devasa atık çözelti havuzlarına bir daha kullanılmamak üzere gönderilmektedir. Bu çalışmadaki ana amaç atık çözelti olarak tabir edilen çözelti içerisindeki değerli sodyum karbonat minerallerinin geri kazanılmasıdır. Atık çözelti içerdiği tesis verilerine göre kütlece % 18 oranında da Na_2CO_3 bulursa da içerisindeki % 6 civarındaki NaCl ile geri dönüşüm olanaklarının araştırılması için uygun değerlere sahiptir. İçerisindeki kütlece % 6 civarındaki NaCl çözelti içerisindeki esas safsızlığı oluşturmaktadır. Deneylerdeki amaç bu safsızlık içerisinden değerli sodyum karbonat minerallerini dekahidrat formunda kristallendirerek ekonomik açıdan faydalı bir şekilde geri kazanmaktır. Her ne kadar atık çözelti içerisindeki sodyum karbonat oranı geri kazanım çalışmaları için oldukça teşvik edici gibi görünse de içerisindeki %6 oranındaki NaCl 'nin ayrıştırılması işlemi bütün dünyada uğraşılan, üzerine çalışmalar yapılan bir konudur. Tesiste üretilen Na_2CO_3 içerisindeki kabul edilebilir safsızlık oranı en fazla kütlece % 0,2 olmalıdır. Bu nedenle ürün içerisindeki safsızlıkların kontrolü büyük önem taşımaktadır. Tesiste hali hazırda atık depolama havuzları mevcuttur ve yeni atık çözelti havuzların inşası planlanmaktadır. Fabrikanın ekonomik ömrünün tesis tasarım verilerine göre ilave üretim kapasitesinin artırılıp arttırılmayacağı kararına göre 25-40 sene olduğu göz önünde bulundurulduğunda atık depolama işleminin önemi anlaşılabilir. Mevcut koşullarda her 3 ila 5 sene içerisinde yeni atık depolama havuzlarının yapılması planlanmaktadır. Tesis atıkları katı atıklar olmadığından depolama işlemleri çok daha maliyetli ve riskli olabilmektedir. Atık çözelti havuzları üzeri açık tabandan tavana doğru genişleyen bir yapıda olduğu için şiddetli yağışlar ile taşma riskini her zaman taşımaktadır. Ayrıca yine şiddetli ve ön görülmeyen yağışların olması durumunda havuzun zemininde de beklenmeyen toprak kaymaları neticesinde çökmeler meydana gelebilecektir. Fabrikanın bulunduğu konum Beypazarı'nın verimli tarım arazilerinin kot olarak üstünde olduğundan ve fabrika ile verimli tarım arazilerinin arasında vadiler olduğundan atık barajının taşması

ya da çökmesinin vuku bulması durumunda toprak kirliliği, ekonomik kayıplar, işsizlik gibi problemlere yol açacağı aşikârdır.

Atık çözeltilerin yönetilmesindeki bir başka problem ise yeni yapılacak her atık çözelti barajının devasa kullanılamayacak alanlar oluşturması durumudur. Bu nedenle bugün olmasa bile gelecekte yukarıda bahsedilen tehlikelerin gerçekleşmemesi adına atık yönetiminin depolama düşüncesinden ziyade faydalı bir şekilde ekonomiye tekrar kazanılması ile ilgili bu çalışma yürütülmüştür.

Beypazarı'ndaki yeraltı soda kaynakları dünyanın diğer bölgelerindeki kaynaklara göre pek çok temel avantaja sahiptir. Özellikle ABD'deki kaynaklarda gerek Salt Lake (Kaliforniya) gerekse Wyoming 'deki kaynaklar da cevher içerisinde sadece NaCl değil sodyum silikat, sodyum sülfat gibi başka safsızlıklar da mevcuttur. Öyle ki Amerikalı araştırmacılar sodyum klorür safsızlıklarının giderilmesi ile değil giriş bölümünde de bahsedildiği gibi genel de sodyum sülfat ve sodyum silikat safsızlıklarının giderilmesi üzerinde yoğunlaşmışlardır.

Yapılan deneylerde safsızlığın giderilmesi amacıyla başka bir kimyasal madde ile çözelti reaksiyona sokulmamış bunun yerine kristallendirme yönteminden faydalanılmıştır. Bunun temel sebebi reaksiyon sonucunda ortaya çıkabilecek muhtemel ürünlerin de ayrıştırılması için yeniden kristallendirme işlemine ihtiyaç duyulması olarak gösterilebilir. Ayrıca depolama ile alakalı yukarıda bahsedilen risklerin en aza indirilmek istenmesi de eklenebilir

6.1. Kristallendirme İşleminde Kullanılan Yazılımların Endüstriyel Kullanımı ve Na₂CO₃-NaCl-H₂O Sistemine Uygulanması

Kristallendirme işleminde kristallenecek maddenin safsızlığı, miktarı gibi ekonomik faydanın temellerini oluşturan parametrelerin kristalizasyon sistemi kurulmadan tamamen ya da kısmen tespit edilebilmesi sistem için çok önemlidir. Bu tespitin yapılabilmesi için geçmişte önceleri deneysel uygulamalar denenmiştir. Deneysel uygulamaların zaman zaman gerçek sistemi tam olarak yansıtmadığı düşünüldüğünden, deney sonuçlarının bir doğrulamaya ihtiyacı olduğu düşünüldüğünden bu metodun kristallendirilecek çözeltinin termodinamiksel özellikleri göz önünde bulundurarak matematiksel ifadelerle doğrulanması

ihtiyacı doğmuştur. Ayrıca çözeltinin kristali sonucunun önceden tahmin edilmek istenmesinin de etkisi ve deney sonuçlarının anlamlandırılabilmesi açısından da çözeltinin termodinamik özellikleri ile bağıntılı matematiksel ifadeler oluşturulmuştur. Bu ifadelerden en çok ses getirenlerden iki tanesinden yukarıda bahsedilmiştir. Her ne kadar bu matematiksel ifadeler çözünürlük ya da kristallendirme sürecini tam olarak aydınlatmamış olsa da bu yolda atılan önemli adımlar olarak tarihe geçmiştir. Bugün hala tam olarak her duruma uygun kristallendirme sürecini önceden tahmin edebilen ürün kristalinin içerisindeki oluşabilecek safsızlıkları, miktarını gibi ürün karakteristiğini gösteren matematiksel bir ifade bulunmamaktadır. Bununla birlikte konu ile ilgili çalışmalar hızla devam etmektedir. Eğer bu şekilde keskin bir eşitlik bulunabilirse kristalizasyon tesislerinin yapımı için gerekli süre, maliyet gibi etkenlere ciddi şekilde etki edeceği muhakkaktır.

$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ sisteminin modellenmesi işleminde OLI Studio Analyzer programının Stream Analyzer modülü kullanılmıştır. Bu program genel olarak elektrolit kimya sanayinin ihtiyaçlarına yönelik olarak tekil ya da çoklu bileşene sahip çözeltilerin termofiziksel ve korozif özelliklerinin belirlenmesinde ve bu çözeltilerin endüstriyel amaçlı modellenmesinde kullanılması amacıyla piyasaya çıkmış bir yazılımdır.

Oli Studio programının esas amacı su tasfiye, elektrokimyasal korozyon modellenmesi, kimyasal proseslerin modellenmesi ve çevresel simülasyonların rahatlıkla gerçekleştirilebilmesini sağlamaktır. Program çeşitli modüllerden oluşmaktadır ve her bir modül farklı amaçlar için kullanılmaktadır. $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ sisteminin modellenmesi işleminde ise Stream Analyzer modülü kullanılmıştır. Bu modül yardımıyla deneysel çalışmalar sonucu ortaya çıkan sonuçların doğrulanması amaçlanmıştır.

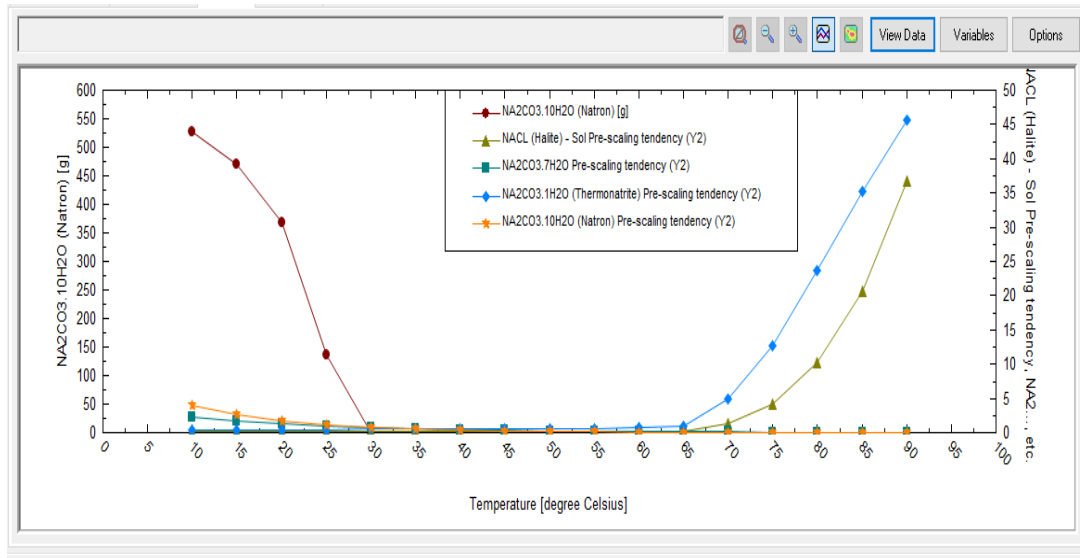
Modelleme işlemi gerçekleştirilirken kristallendirme sıcaklığı, yoğunluk ve basınç parametreleri kullanılmıştır. Basınç için 0,2-1,0 atm arasında, çözelti sıcaklığı 10-20°C arasında ve yoğunluk olarak 1320-1360 kg/m^3 arasında çalışılmıştır. Çözelti fabrika şartlarında atık olarak atık barajına giderken 20°C sıcaklıkta, 1 atm basınçta ve 1256 kg/m^3 'dür. Bahsedilen deney şartları OLI Studio programına girilerek sonuçlar Çizelge 6.1 ve 6.2'de gösterildiği gibi kaydedilmiştir. Başlangıçtaki çözelti miktarı olarak 1000 g çözelti olduğu kabul edilmiştir.

Çizelge 6.1. 10°C 'de 0,2-1,0 atm basınç altında 1320-1365 kg/m³ yoğunluklu atık çözeltiden elde edilen Na₂CO₃.10H₂O-NaCl miktarları

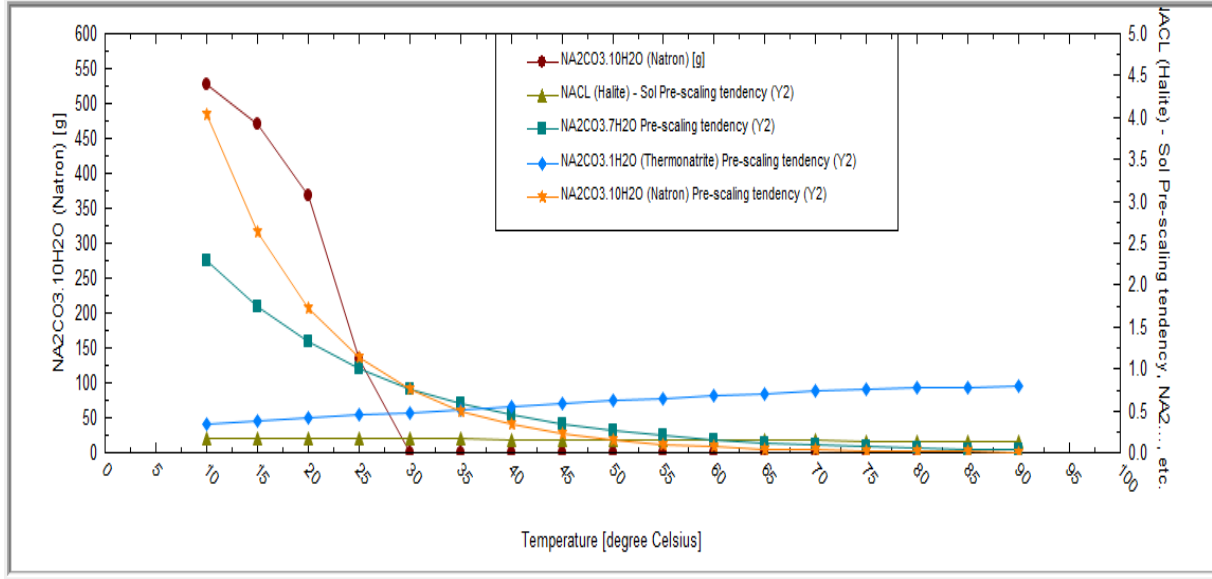
Sıcaklık(°C)	Yoğunluk(kg/m ³)	Basınç(atm)	Na ₂ CO ₃ .10H ₂ O (g)	NaCl(g)
10°C	1320	0,2	526,521	0
10°C	1320	1,0	526,174	0
10°C	1365	0,2	551,793	0
10°C	1365	1,0	551,732	0

Çizelge 6.2. 20°C 'de 0,2-1,0 atm basınç altında 1320-1365 kg/m³ yoğunluklu atık çözeltiden elde edilen Na₂CO₃.10H₂O-NaCl miktarları

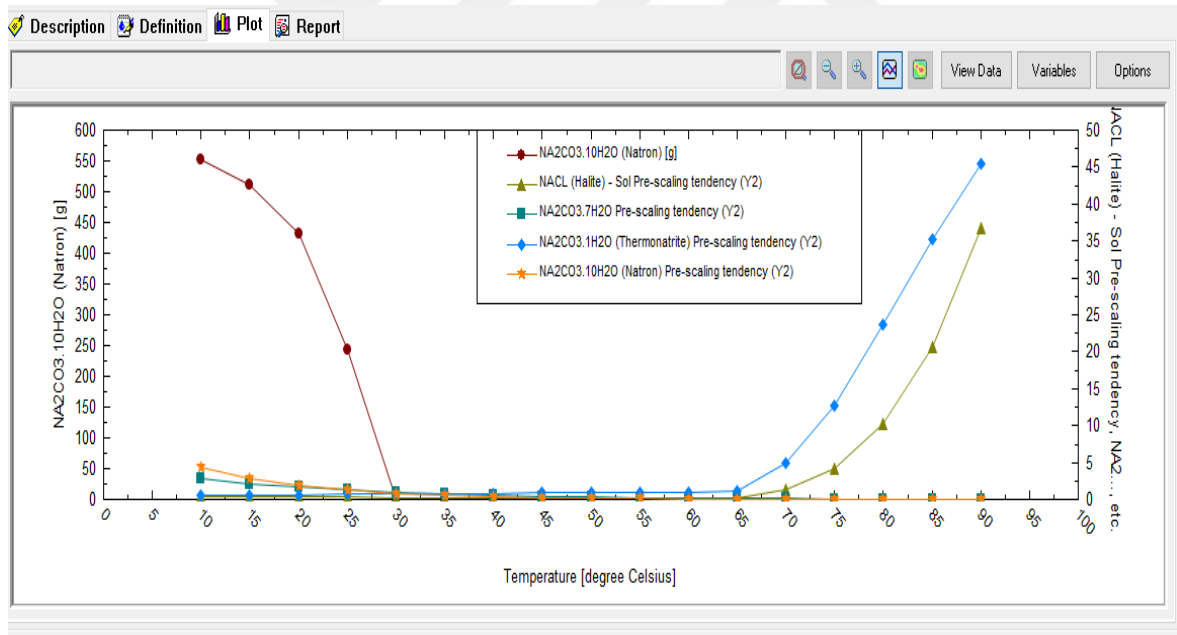
Sıcaklık(°C)	Yoğunluk(kg/m ³)	Basınç(atm)	Na ₂ CO ₃ .10H ₂ O (g)	NaCl(g)
20°C	1320	0,2	367,889	0
20°C	1320	1,0	367,401	0
20°C	1365	0,2	432,595	0
20°C	1365	1,0	432,370	0



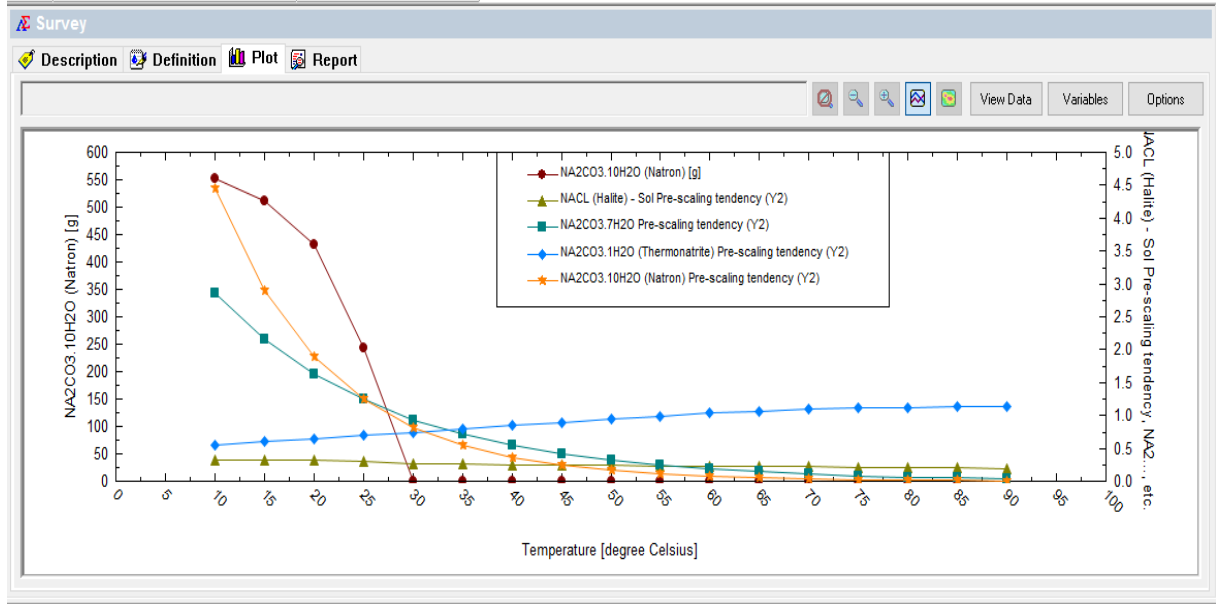
Resim 6.1. 10°C 'de 0,2 atm basınç altında 1320 kg/m³ yoğunluklu atık çözeltiden elde edilen Na₂CO₃.10H₂O-NaCl miktarları



Resim 6.2. 10°C 'de 1 atm basınç altında 1320 kg/m³ yoğunluklu atık çözeltilerden elde edilen Na₂CO₃.10H₂O -NaCl miktarları



Resim 6.3. 10°C 'de 0,2 atm basınç altında 1365 kg/m³ yoğunluklu atık çözeltilerden elde edilen Na₂CO₃.10H₂O -NaCl miktarları



Resim 6.4. 10°C 'de 1 atm basınç altında 1365 kg/m³ yoğunluklu atık çözeltilerden elde edilen Na₂CO₃.10H₂O -NaCl miktarları

OLI Studio programı Stream Analyzer modülü ile yapılan hesaplamalarda Resim 6.1,6.2,6.3,6.4'de başlangıç çözeltisi olarak kullanılan çözeltinin soğutulup kristallendirilmesi ile elde edilecek katı ürün kristalleri içerisinde NaCl bulunmayacağı öngörülmektedir. Bununla birlikte elde edilmesi umulan Na₂CO₃.10H₂O ile birlikte Na₂CO₃.1H₂O, Na₂CO₃.7H₂O gibi sodyum karbonatın hidratlı başka bileşiklerinin de uygun sıcaklıklarda elde edilebileceği sonucuna ulaşmak mümkündür. Ancak buna karşın yapılan deneylerde bu durumun bu kadar keskin olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Bununla ilgili analizlere ve karşılaştırmalara deneysel çalışmaların anlatıldığı bölümde değinilecektir. Ayrıca OLI Studio Stream Analyzer programı çıktılarından basınç farklılıklarının ürün kristal miktarını değiştirmedeği sonucuna ulaşmak mümkündür.

Kristallendirme işlemi sırasında çözünürlüğün etkisi oldukça fazladır. Bununla birlikte kristallendirme işlemi yalnızca kristallendirilecek maddenin çözünürlüğüne bağlı değildir. Kristallendirilmesi beklenen maddenin çözelti içerisindeki muhtemel safsızlıklar ile oluşacak etkileşimlerinin de göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Bu etkileşimler Pitzer ya da Debye-Huckel gibi teorilerde varlığı fark edilmiş ve matematiksel ifadelerle dönüştürülerek genel-geçer ifadelerle çevrilmeye çalışılmıştır. 21.yüzyılda mühendislerin, tasarımcıların ve diğer doğal bilimcilerin çalışmalarını kolaylaştırabilmek adına yukarıda bahsi geçen eşitlikler, kabuller ve kavramlar dijital ortama aktarılmış ve bu işlemlerin

kolayca yapılabileceği ara yüzler ile kullanıcıların hizmetine sunulmuştur. Her ne kadar bu yazılımlar tasarımcıların işlemlerini kolaylaştırsalar da bu kolaylık daha çok matematiksel işlemlerin hızının artırılması ile ilgilidir. Bu yazılımların kullandığı matematiksel altyapı ve geçmişten günümüze kadar elde edilmiş literatür bilgileri beraberinde kendi handikaplarını da getirmektedir. Bu nedenle tek başına OLI Studio programı benzeri programları kullanmak yerine bu çalışmada deneysel çalışmalarda yapılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

6.2. Deneysel Yöntemle Elde Edilen Sonuçlar

Elde edilen kristaller vakum pompası ile süzöldükten sonra analiz laboratuvarında öncelikle serbest nemi ardından da bağıl nemi alındıktan sonra yukarıda bahsedilen sodyum ve klor tayini prosedürlerine bağlı kalınarak analiz edilmiştir. Yapılan deneylerde çözeltinin giriş sıcaklığı, soğutma sıcaklığı olarak ortam sıcaklığı, çözeltinin maruz kaldığı ortam basıncı, yoğunluk parametreleri değiştirilerek elde edilen kristalin kuru madde miktarı, sodyum klorür miktarı (NaCl), sodyum karbonat (Na_2CO_3) çıktıları karşılaştırılmış ve elde edilen kristalde sodyum karbonat miktarının fazla, sodyum klorür miktarının az olması hedeflenmiştir. Girdilerin değerlerinin aralıkları esas olarak fabrikadaki gerçek çalışma koşulları üzerinden belirlenmiştir. Ortam sıcaklığı girdisinin değerleri sodyum karbonat dekahidrat kristali elde etmek üzere aynı fabrika çalışma ortamındaki gibi 20°C alınmıştır. Ancak bu sıcaklığın da en uygun çalışma sıcaklığı olup olmadığını anlamak için 10°C 'de de çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Atık çözeltinin yoğunluğuna karar verilirken öncelikle çözeltinin atık barajına gittiği halde kristallendirilmesi için çaba gösterildiyse de bu şekilde çözeltinin diğer parametreleri değiştiği halde yeniden kristallenmesinin mevcut parametreler ile sağlanamayacağı görüldüğünden çözelti yoğunluğunun artırılmasına karar verilmiştir. Bu nedenle başlangıç yoğunluğu 1256 kg/m^3 olan çözelti yoğunluğu laboratuvar ortamında ısıtılıp buharlaştırılarak $1320\text{-}1365 \text{ kg/m}^3$ olarak iki farklı yoğunlukta kristallendirme ortamına alınmıştır.

Kristallendirme deneylerinde zaman parametresinin kristal boyutuna ve şekline etki ettiği bilindiğinden ve bu parametrelerin tez çalışması konusu dışında olduğundan zaman parametresinin etkisi incelenmemiştir. Bununla birlikte bütün deneylerde eşit koşulların

oluşması için bir (1) saatlik deney süreleri sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.3’de gösterilmiştir.

Çizelge 6.3. Deneyleerin genel sonuçları

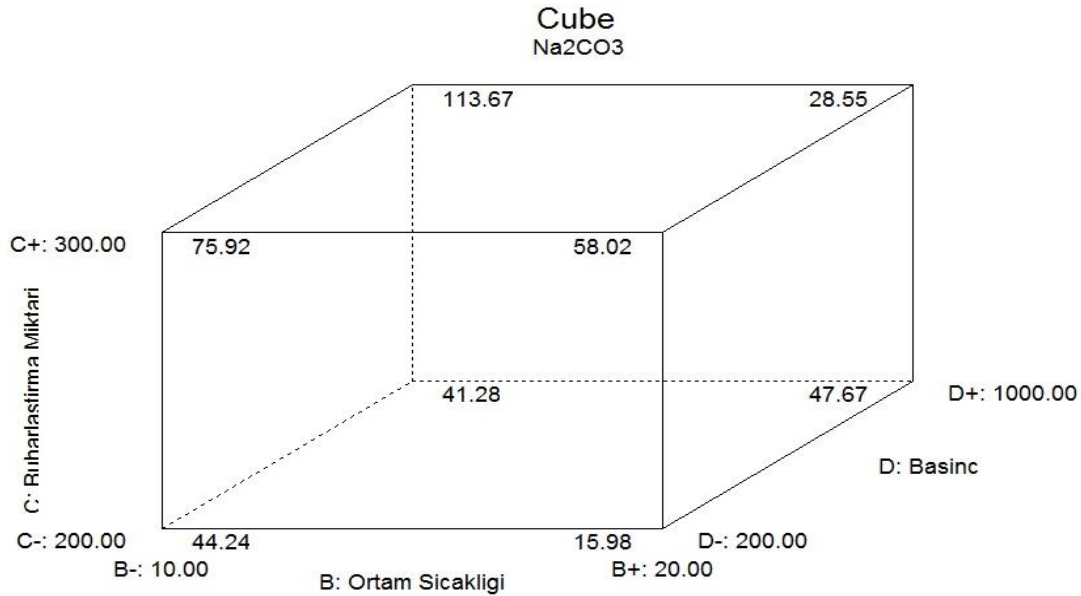
ÇGS (°C)	KS (°C)	ρ (kg/m ³)	P (mbar)	KM (gr/1000ml)	NaCl (gr)	Na ₂ CO ₃ (gr)	H ₂ O (gr)
70	10	1320	1000	53,902	2,5231	41,2845	10,0942
70	20	1320	1000	51,1504	1,7029	47,6671	1,7802
70	10	1320	200	56,12	3,97	44,24	7,89
70	20	1320	200	18,4932	0,3882	15,9754	2,1294
70	10	1365	1000	125,7976	3,3684	113,6713	8,7578
70	20	1365	1000	50,01	1,39	28,555	5,4
70	10	1365	200	97,44	6,9	75,92	14,61
70	20	1365	200	74,92	4,93	58,02	11,95
80	10	1320	1000	49,86	1,7226	48,1083	0,029
80	20	1320	1000	39,618	0,7388	31,6705	7,2085
80	10	1320	200	36,7596	0,6052	31,188	5,4738
80	20	1320	200	43,812	2,5326	38,4439	2,8353
80	10	1365	1000	118,396	6,829	100,3596	11,2073
80	20	1365	1000	48,8944	7,009	38,15	3,7304
80	10	1365	200	109	7	87,17	14,63
80	20	1365	200	48,85	1,0464	46,33	1,4733
90	20	1320	1000	32,4484	0,4825	29,551	2,4147
90	20	1365	200	50,44	3,9	38,76	7,76
90	10	1320	1000	19,9	2,9513	9,6615	7,2871
90	10	1320	200	39,4108	0,1143	33,67	5,6253
90	20	1320	200	18,1896	0,4959	15,9881	1,7054
90	10	1365	1000	93,48	2	76,16	15,31
90	20	1365	1000	59,7724	0,9349	57,2267	1,5582
90	10	1365	200	101,76	7,37	80,07	14,3

Deneyleerde elde edilen kristallerin analizleri neticesinde elde edilen genel sonuçlar Çizelge 6.1.’de ifade edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan beklendiği gibi kristallerin içeriğinin genel anlamda Na₂CO₃.10H₂O ve NaCl ’den oluştuğu görülmektedir. Tablolarda ÇGS ile ifade edilen çözelti giriş sıcaklığı, KS ile ifade edilen kristallendirme sıcaklığı, ρ ifade edilen yoğunluk, P ile ifade edilen basınç, KM ile ifade edilen elde edilen kristaldeki kuru madde miktarıdır. Deneyleerde kullanılan örneklemelerin tamamı 1 litrelik hacme sahip olduğundan kuru madde miktarları da 1000 ml hacimdeki örneklemden elde edilen kuru madde miktarları karşılaştırılabilmesi amacıyla g/1000 ml şeklindeki birim ile verilmiştir. Deneyleerin tamamı ayrı ayrı yapılmıştır.

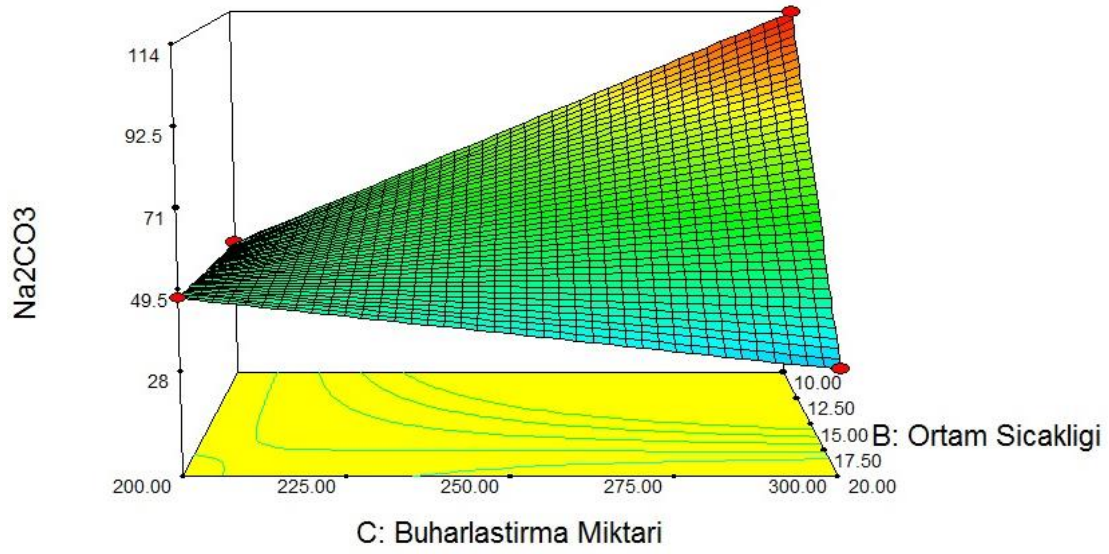
6.3. Design Experiment Yazılımı ile Deneysel Tasarımın Gerçekleştirilmesi

Design Experiment yazılımı uygulamalı istatistik branşının planlama, uygulama, analiz etme ve kontrollü deneylerde çeşitli parametrelerin değiştirilerek üzerine etkisi incelenen çıktıyı inceleme amacıyla kullanılan bir yazılımdır. Bu yazılım sayesinde yapılması planlanan deney sayıları ciddi oranda azaltılarak deneysel çalışmayı yürüten araştırmacılara zaman kazandırabilir. Ayrıca program ile girilen parametrelerin aranan çıktılara etkilerini matematiksel olarak ifade etmesiyle de araştırmacılara benzer çalışmalarındaki araştırmalarında yol gösterebilmektedir.

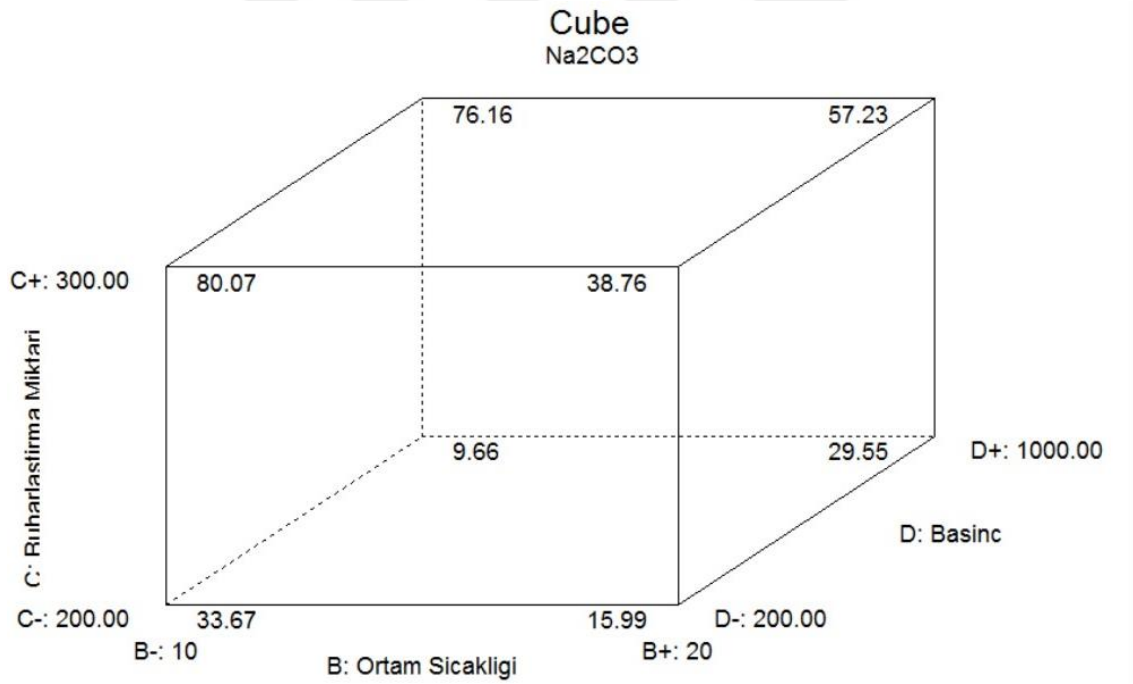
Bölüm 6.1 ve 6.2’de belirtildiği şekliyle elde edilen deneysel verilere ilave olarak deneysel verilerin yorumlanması amacıyla hazırlanmış olan Design Experiment programından da deney sonuçlarının sağlanması yapılmıştır. Bu amaçla programa girilen veriler başlangıç ve bitiş değerleridir. 70-80-90°C olarak belirlenen çözelti giriş sıcaklığı için ayrı ayrı yapılan deneyler Design Experiment programına başlangıç değeri için 70°C ve bitiş değeri için 90°C olarak girilmiştir. Bu sayede 80°C’de elde edilen değerlerin sağlanması çalışılmıştır. Design Experiment sonuçlarında sodyum karbonat ve sodyum klorür oluşum miktarını etkileyen faktörlerin girilen parametrelere göre ne ölçüde etkilediği de gösterilmiştir.



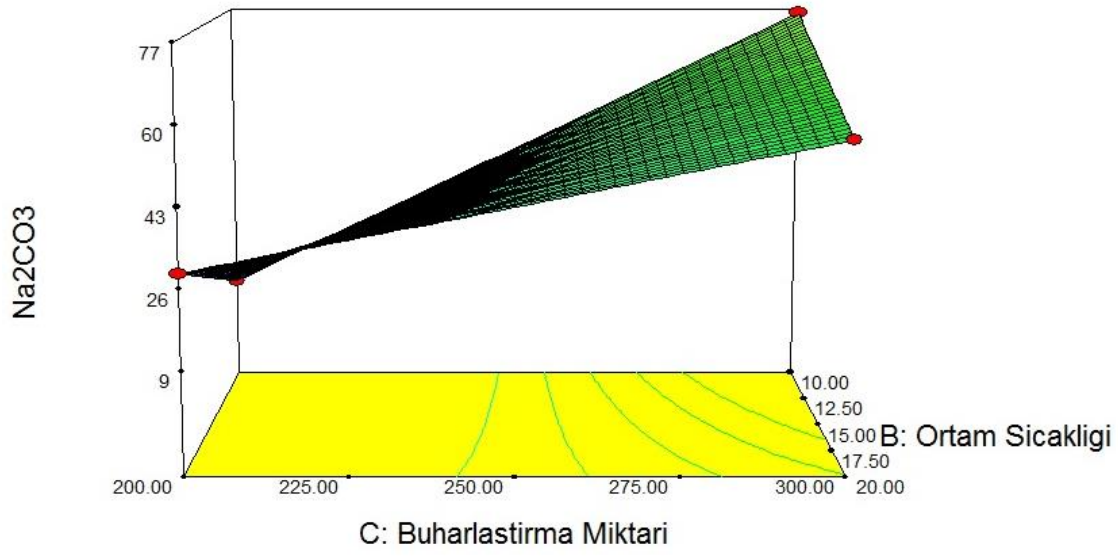
Resim 6.5. Çözelti giriş sıcaklığı minimum (70°C) olduğunda sodyum karbonat Na₂CO₃) gram cinsinden oluşumu



Resim 6.6.Çözelti giriş sıcaklığı 70 °C ve 1 atm basınçta buharlaştırma miktarı (yoğunluk) ve ortam sıcaklığının sodyum karbonat oluşumuna etkisi



Resim 6.7. Çözelti giriş sıcaklığı maksimum olduğunda (90°C) sodyum karbonat oluşumu



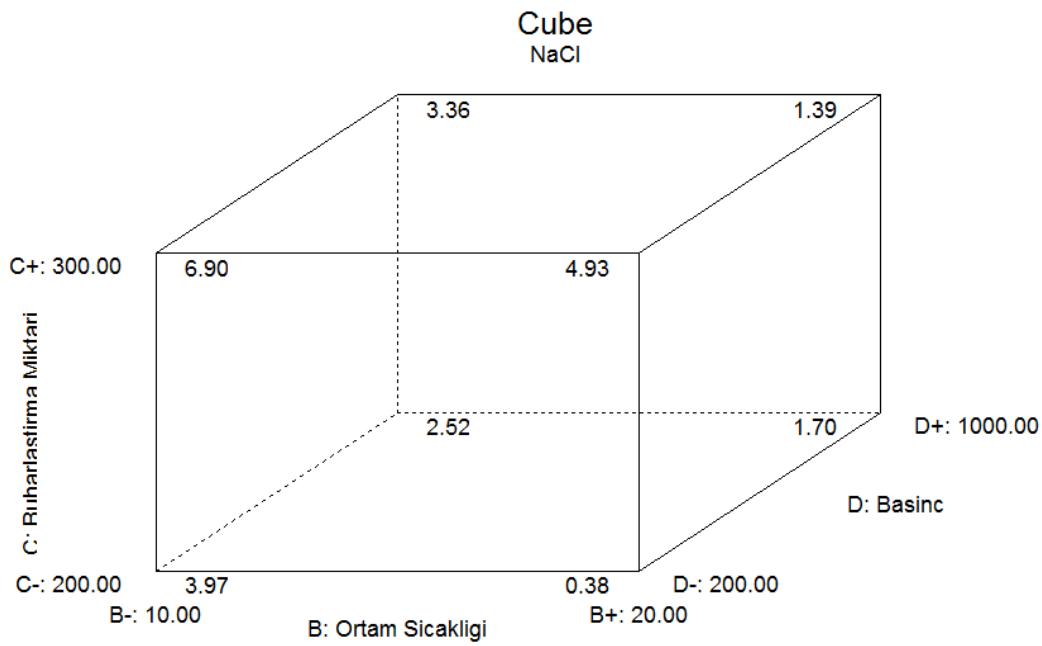
Resim 6.8. Çözelti giriş sıcaklığı 90 °C ve 1 atm basınçta buharlaştırma miktarı (yoğunluk) ve ortam sıcaklığının sodyum karbonat oluşumuna etkisi

Term	Stdized Effects	Sum of Squares	% Contribution
Intercept			
M A-Çözelti Giriş Sicakligi	-10.53	443.59	3.80
M B-Ortam Sicakligi	-22.87	2091.55	17.90
M C-Buharlastirma Miktari	36.29	5268.78	45.08
M D-Basinc	5.14	105.75	0.90
M AB	8.36	279.41	2.39
M AC	4.54	82.57	0.71
M AD	-4.11	67.70	0.58
M BC	-17.95	1288.54	11.02
M BD	3.42	46.85	0.40
M CD	0.57	1.30	0.011
M ABC	2.34	21.82	0.19
M ABD	11.56	534.96	4.58
M ACD	5.68	129.12	1.10
M BCD	-14.63	856.41	7.33
M ABCD	10.83	469.47	4.02
Lenth's ME	27.07		
Lenth's SME	54.95		

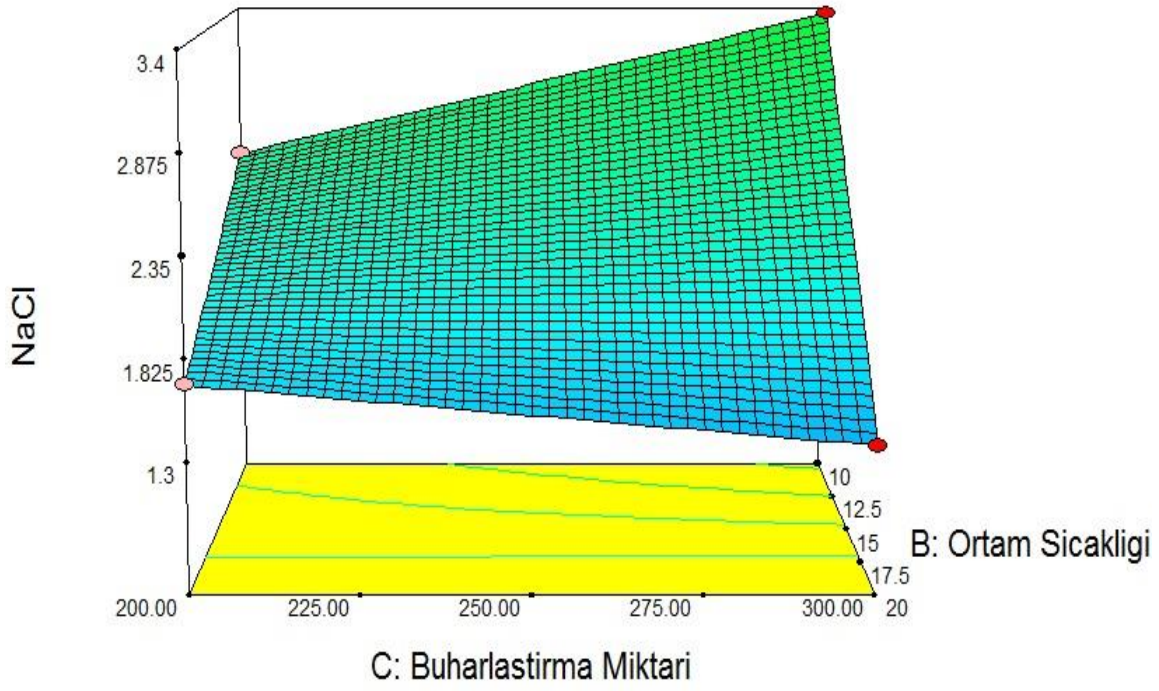
Resim 6.9. Sodyum karbonat oluşumuna etki eden faktörlerin etki yüzdeleri

Term	Stdized Effects	Sum of Squares	% Contribution
Intercept			
M A-Çözelti Giriş Sıcaklığı	-0.87	3.00	3.94
M B-Ortam Sıcaklığı	-1.87	14.01	18.40
M C-Buharlastırma Miktarı	2.27	20.62	27.09
M D-Basınc	-1.59	10.10	13.27
M AB	0.22	0.19	0.25
M AC	0.27	0.29	0.38
M AD	0.21	0.18	0.24
M BC	-0.25	0.25	0.33
M BD	0.29	0.33	0.44
M CD	-2.26	20.47	26.89
M ABC	-0.36	0.53	0.69
M ABD	-0.40	0.64	0.84
M ACD	-0.53	1.11	1.46
M BCD	0.31	0.39	0.51
M ABCD	1.00	4.03	5.29
Lenth's ME	1.20		
Lenth's SME	2.43		

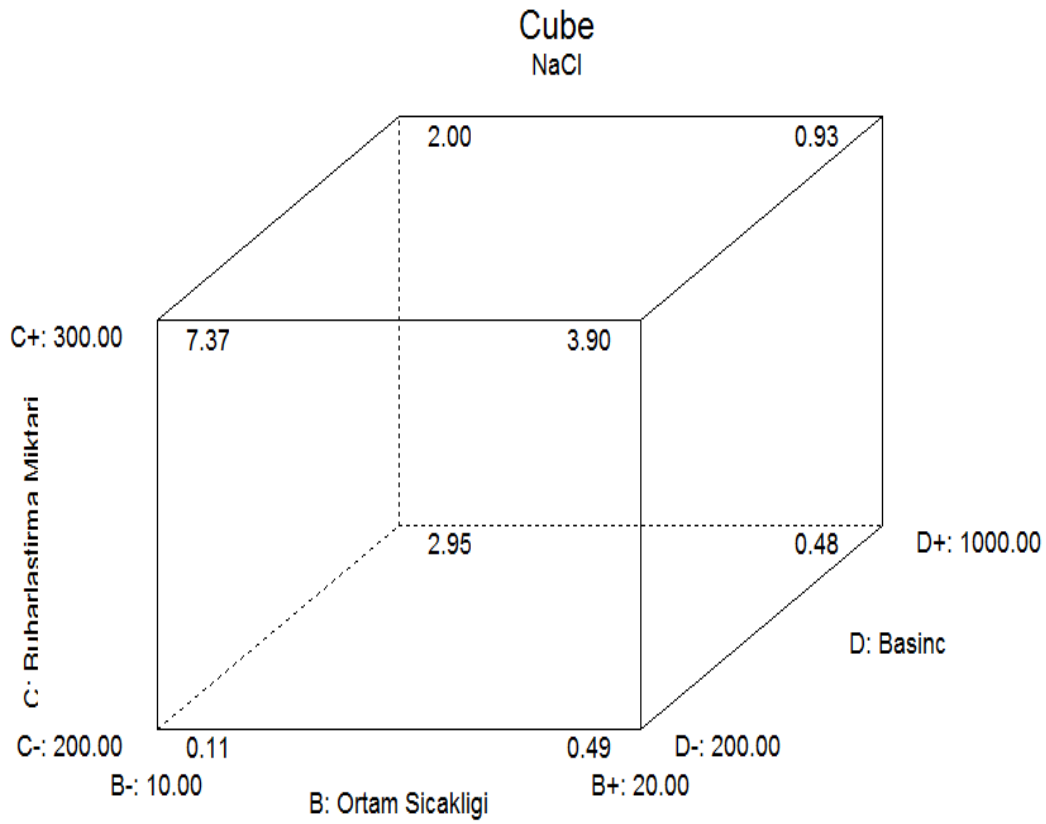
Resim 6.10. NaCl oluşumunda girdilerin yüzdece etkileri



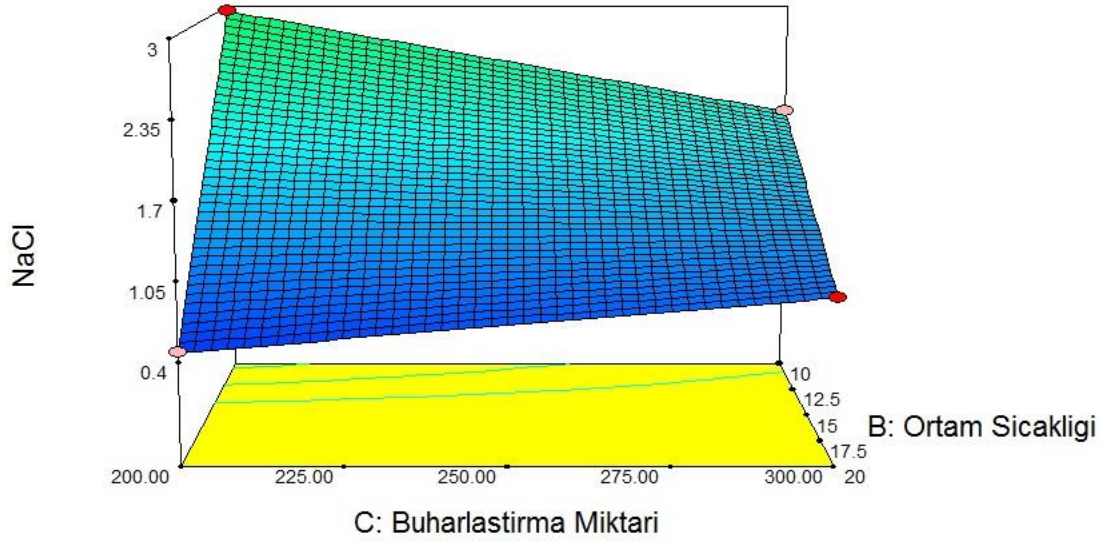
Resim 6.11. Çözelti giriş sıcaklığının minimum (70°C) olduğunda NaCl oluşumu(gr)



Resim 6.12. Çözelti giriş sıcaklığı 70 °C ve 1 atm basınçta buharlaştırma miktarı (yoğunluk) ve ortam sıcaklığının sodyum klorür oluşumuna etkisi



Resim 6.13. Çözelti giriş sıcaklığı maximum olduğunda (90°C) NaCl oluşumu(gr)



Resim 6.14. Çözelti giriş sıcaklığı 90 °C ve 1 atm basınçta buharlaştırma miktarı (yoğunluk) ve ortam sıcaklığının sodyum klorür oluşumuna etkisi

Design Experiment programı ile sodyum karbonat ve sodyum klorür oluşumuna etkileri incelenen basınç, çözelti giriş sıcaklığı, kristallendirme sıcaklığı ve yoğunluk parametrelerinin sodyum karbonat ve sodyum klorür gram cinsinden oluşumuna matematiksel olarak yaptıkları katkı yazılımdan alınan bilgilere göre şu şekilde ifade edilebilir.

$$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{g}) = 47,90 - (5,27 * \text{A}) - (11,43 * \text{B}) + (18,15 * \text{C}) + (2,57 * \text{D}) + (4,18 * \text{A} * \text{B}) + (2,27 * \text{A} * \text{C}) - (2,06 * \text{A} * \text{D}) - (8,97 * \text{B} * \text{C}) + (1,71 * \text{B} * \text{D}) + (0,28 * \text{C} * \text{D}) + (1,17 * \text{A} * \text{B} * \text{C}) + (5,78 * \text{A} * \text{B} * \text{D}) + (2,84 * \text{A} * \text{C} * \text{D}) - (7,32 * \text{B} * \text{C} * \text{D}) + (5,42 * \text{A} * \text{B} * \text{C} * \text{D}) \quad (6.1)$$

Eşitlikte ifade edilen A; çözelti giriş sıcaklığı, B; ortam sıcaklığı, C; buharlaştırma miktarı ve D; basıncı ifade eder.

$$\text{NaCl}(\text{g}) = 2,71 - 0,43 * \text{A} - 0,94 * \text{B} + 1,14 * \text{C} - 0,79 * \text{D} + 0,11 * \text{A} * \text{B} + 0,13 * \text{A} * \text{C} + 0,11 * \text{A} * \text{D} - 0,12 * \text{B} * \text{C} + 0,14 * \text{B} * \text{D} - 1,13 * \text{C} * \text{D} - 0,18 * \text{A} * \text{B} * \text{C} - 0,20 * \text{A} * \text{B} * \text{D} - 0,26 * \text{A} * \text{C} * \text{D} + 0,16 * \text{B} * \text{C} * \text{D} + 0,50 * \text{A} * \text{B} * \text{C} * \text{D} \quad (6.2)$$

Eşitlikte ifade edilen A; çözelti giriş sıcaklığı, B; ortam sıcaklığı, C; buharlaştırma miktarı ve D; basıncı ifade eder.

6.4. Yazılımsal Sonuçlar ile Deneysel Sonuçlarının Karşılaştırılması

Design Experiment programından elde edilen verilere göre elde edilen kristal içerisinde sodyum karbonatın ve sodyum klorürün oluşumundaki en büyük etkenin kristallendirme sıcaklığı (ortam sıcaklığı) ve buharlaştırma miktarı (yoğunluk) olduğu görülebilir. Bu durum beklenen bir gelişmedir ve deneysel sonuçlarıyla da paralellik göstermektedir.

Deneysel sonuçlarına göre çözelti giriş sıcaklığının 70°C, basıncın 1000 mbar, yoğunluğun 1365 kg/m³ olduğu durumda yalnızca kristallendirme sıcaklığının 10°C'den 20°C'ye çıkartılması durumunda elde edilen kristal miktarının yarıdan daha fazla düştüğü rahatlıkla görülebilir.

Çizelge 6.4. Kristallendirme sıcaklığının kristal ürün eldesine etkisi

ÇGS (°C)	KS (°C)	Yoğunluk (kg/m ³)	P (mbar)	KM (gr/1000ml)	NaCl (gr)	Na ₂ CO ₃	H ₂ O (gr)
70	10	1365	1000	125,7976	3,3684	113,6713	8,7578
70	20	1365	1000	50,01	1,39	28,555	5,4

Benzer şekilde çözelti giriş sıcaklığının, basıncın ve yoğunluğun sabit olduğu diğer durumlarda da benzer sonuçlar gözlemlenmek mümkündür.

Çizelge 6.5. Kristallendirme sıcaklığının kristal miktarına etkisi

ÇGS (°C)	KS (°C)	Yoğunluk (kg/m ³)	P (mbar)	KM (gr/1000ml)	NaCl (gr)	Na ₂ CO ₃ (gr)	H ₂ O (gr)
80	10	1365	1000	118,396	6,829	100,3596	11,2073
80	20	1365	1000	48,8944	7,009	38,15	3,7304

Çizelge 6.6. Kristallendirme sıcaklığının kristal miktarına etkisi

ÇGS (°C)	KS (°C)	Yoğunluk (kg/m ³)	P (mbar)	KM (gr/1000ml)	NaCl (gr)	Na ₂ CO ₃ (gr)	H ₂ O (gr)
90	10	1365	1000	93,48	2	76,16	15,31
90	20	1365	1000	59,7724	0,9349	57,2267	1,5582

Benzer şekilde yoğunluk içinde aynı yorum yapılabilir. Yoğunluğun da kristallendirme sıcaklığı gibi ürün miktarına etkisi basınç ve çözelti giriş sıcaklığına göre daha çarpıcıdır.

Çizelge 6.7. Yoğunluğun ürün kristali miktarına etkisi

ÇGS (°C)	KS (°C)	Yoğunluk (kg/m ³)	P (mbar)	KM (gr/1000ml)	NaCl (gr)	Na ₂ CO ₃ (gr)	H ₂ O (gr)
70	10	1320	1000	53,902	2,5231	41,2845	10,0942
70	10	1365	1000	125,7976	3,3684	113,6713	8,7578

Çizelge 6.8. Yoğunluğun ürün kristali miktarına etkisi

ÇGS (°C)	KS (°C)	Yoğunluk (kg/m ³)	P (mbar)	KM (gr/1000ml)	NaCl (gr)	Na ₂ CO ₃ (gr)	H ₂ O (gr)
80	10	1320	1000	49,86	1,7226	48,1083	0,029
80	10	1365	1000	118,396	6,829	100,3596	11,2073

Çizelge 6.5. ve Çizelge 6.6.'da görüldüğü üzere KM olarak ifade edilen kristal miktarı yoğunluğun artırılması veya azaltılması durumunda ciddi miktarda değişkenlik göstermektedir. Yoğunluğun değişimi tıpkı kristallendirme sıcaklığının değişimi gibi elde edilen kristal miktarını iki kattan daha fazla arttırıp azaltma etkisine sahip olduğu gözlemlenebilir.

Bununla birlikte deneyler yalnızca kristal miktarının fazla olmasına göre değerlendirilemez. Yapılan çalışmalar ile sodyum karbonat miktarının en fazla ve içerisindeki sodyum klorür miktarının en az olduğu durum aranmaktadır. Bu nedenle sodyum klorürün en az oluşmaya meyil ettiği durumlar da gözlemlenmelidir. Bu durum Çizelge 6.1.'de ifade edildiği gibi sodyum klorürün gram cinsinden değil toplam kristal miktarındaki yüzdesi cinsinden de ifade edilmelidir.

Çizelge 6.9. Elde edilen kristallerdeki sodyum klorür kristallerinin sodyum karbonat dekahidrat kristallerine oranı

ÇGS (°C)	OS (°C)	Yoğunluk (kg/m ³)	P (mbar)	%NaCl
70	10	1320	1000	4,681
70	20	1320	1000	3,329
70	10	1320	200	7,074
70	20	1320	200	2,099
70	10	1365	1000	2,678
70	20	1365	1000	2,779
70	10	1365	200	7,081
70	20	1365	200	6,580
80	10	1320	1000	3,455
80	20	1320	1000	1,865
80	10	1320	200	1,646
80	20	1320	200	5,781
80	10	1365	1000	5,768
80	20	1365	1000	14,335
80	10	1365	200	6,591
80	20	1365	200	2,142
90	20	1320	1000	1,487
90	10	1320	200	0,290
90	20	1320	200	2,726
90	10	1365	1000	2,139
90	20	1365	1000	1,564
90	10	1365	200	7,243
90	20	1365	200	7,732
90	10	1320	1000	14,831

Atık çözeltinin içerisinde %6 NaCl ve %18 Na₂CO₃ bulunduğu göz önünde bulundurulduğunda ilk durumda atık çözelti içerisindeki sodyum klorürün sodyum karbonata kütlece oranının %33,3 olduğu bulunur. Yapılan deney sonuçlarına göre ise elde edilen kristallerdeki sodyum klorürün sodyum karbonata kütlece oranının en fazla %23 ve en az %0,3 civarında olduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge 6.10. Elde edilen kristallerdeki sodyum klorür kristallerinin sodyum karbonata kütlece oranı

ÇGS (°C)	OS (°C)	Yoğunluk	P (mbar)	%NaCl
70	10	1320	1000	5,759503
70	20	1320	1000	3,449261
70	10	1320	200	8,234806
70	20	1320	200	2,372339
70	10	1365	1000	2,877998
70	20	1365	1000	4,641843
70	10	1365	200	8,331321
70	20	1365	200	7,831612
80	10	1320	1000	3,456891
80	20	1320	1000	2,279593
80	10	1320	200	1,903552
80	20	1320	200	6,180616
80	10	1365	1000	6,371013
80	20	1365	1000	15,52072
80	10	1365	200	7,61388
80	20	1365	200	2,208695
90	20	1320	1000	1,606539
90	10	1320	200	0,338323
90	20	1320	200	3,008372
90	10	1365	1000	2,558854
90	20	1365	1000	1,607418
90	10	1365	200	8,428637
90	20	1365	200	9,142053
90	10	1320	1000	23,39925

Elde edilen sonuçlara bakılarak çalışma ile çözelti içerisinde safsızlık olarak kabul edilen sodyum klorürün önemli ölçüde elimine edilebildiği gözlemlenmiştir. Bununla birlikte elde edilen kristaller içerdiği sodyum klorür kütlece oranına bakıldığında bu haliyle endüstriyel anlamda pazar payı bulması imkânsızdır. Bunun nedeni ise sodyum karbonat içerisinde kabul edilebilen maksimum sodyum klorür safsızlık oranının kütlece %0,2 olmasıdır. Yapılan çalışmaların hiç birinde sodyum klorür kütlece oranı bu seviyelerde ölçülmemiştir.

OLI Studio programı Stream Analyzer modülü kullanılarak elde edilen veriler Bölüm 4.5.'de verilmiştir. Elde edilen verilere göre basınç değişiminin kristal miktarına etki etmediği görülebilir. Bununla birlikte bu sonucu bu şekilde çıkmasını beklemek hata olacaktır. Bunun sebebi ortam basıncının bir vakum pompası ile dinamik bir şekilde sağlanmasıdır. Vakum pompasının bağlı olduğu sistemde çözelti yüzeyinden gerçekleşen buharlaşmanın tekrar yoğunlaşması önlenerek su buharının çekilmesi sağlanmıştır. Su

buharının çekilmesinin çözelti yoğunluğunu arttırmasını beklemek yanlış olmayacaktır. Artan çözelti yoğunluğunun kristal verimi üzerine etkisini ise Çizelge 6.5. ve Çizelge 6.6.'da görmek mümkündür.

OLI Studio programı Stream Analyzer modülü ile elde edilen sonuçlar Çizelge 6.9'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre kristallendirme işleminden sonra elde edilen kristalde sodyum klorür (NaCl) bulunmayacağı ön görülmüştür. Deney sonuçlarında benzer koşullarda yapılan deneyler ise Çizelge 6.10'da gösterilmiştir. Sonuçlar karşılaştırıldığında OLI Studio programının sonuçlarına göre atık çözeltinin 1 lt içerisindeki sodyum karbonatın %86,3 oranında kazanılabileceği görülmüştür. Ayrıca çözelti giriş sıcaklığının elde edilecek kristal miktarına etkisi olmayacağı öngörülmüştür. Bununla beraber çözelti giriş sıcaklığının kristal miktarına etkisi olacağı muhakkaktır. Bunun sebebi çözelti giriş sıcaklığının çözeltinin maruz kaldığı sürekli vakumla benzer bir sebebe dayanmaktadır. Yüksek sıcaklıkla vakuma maruz kalan çözeltinin kristallendirme sırasında daha fazla buharlaşması beklenir. Daha fazla buharlaşmanın çözelti yoğunluğunu arttırıcı bir özelliği olacağı kesindir. Fabrika şartlarında çalışan dekahidrat kristalizatörünün de vakum altında çalışmasının sebebinin flaş buharlaşma olarak da anılan bu fiziksel durumu sağlamak olarak açıklamak mümkündür.

Çizelge 6.11. OLI Studio Programı Stream Analyzer modülü sonuçları

ÇGS (°C)	OS (°C)	Yoğunluk (kg/m ³)	Basınç (mbar)	Na ₂ CO ₃ .10H ₂ O (g)
70	10	1365	200	526,261
80	10	1365	200	526,261
90	10	1365	200	526,261

Çizelge 6.12. Yapılan deney sonuçlarına göre elde edilen Na₂CO₃.10H₂O miktarı

ÇGS (°C)	OS (°C)	Yoğunluk (kg/m ³)	Basınç (mbar)	Na ₂ CO ₃ .10H ₂ O (g)
70	10	1365	200	204,84
80	10	1365	200	235,194
90	10	1365	200	216,037

Her ne kadar düşük basınç ve yüksek sıcaklık ile kristallendirme işlemine sokulan çözeltinin daha fazla kristal üreteceği düşünülse de tekrar edilen deneylere rağmen bu durumun lineer olarak oluşmadığı ve hatta zaman zaman beklenenin tersine bir durumun olduğu gözlemlenmiştir. Çizelge 6.11. ve 6.12.'de bu durum gösterilmiştir.

Çizelge 6.13. Basınç ve çözelti giriş sıcaklığının kristal miktarına etkisi

ÇGS(°C)	OS(°C)	Yoğunluk(kg/m ³)	P(mbar)	KM(gr/1000 ml)	Na ₂ CO ₃ (gr)
70	10	1320	1000	53,902	41,2845
70	10	1320	200	56,12	44,24
80	10	1320	1000	49,86	48,1083
80	10	1320	200	36,7596	31,188
90	10	1320	1000	19,9	9,6615
90	10	1320	200	39,4108	33,67

Çizelge 6.14. Basınç ve çözelti giriş sıcaklığının kristal miktarına etkisi

ÇGS(°C)	OS(°C)	Yoğunluk(kg/m ³)	P(mbar)	KM(gr/1000 ml)	Na ₂ CO ₃ (gr)
70	20	1320	1000	51,1504	47,6671
70	20	1320	200	18,4932	15,9754
80	20	1320	1000	39,618	31,6705
80	20	1320	200	43,812	38,4439
90	20	1320	1000	32,4484	29,551
90	20	1320	200	18,1896	15,9881

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmalarda;

- Kristallendirme sıcaklığının düşmesi durumunda elde edilen sodyum karbonat miktarının ve geri dönüşüm oranının arttığı görülmüştür.
- Bununla birlikte kristallendirme sıcaklığının düşmesinin kristal madde içerisindeki sodyum klorür miktarını da arttırdığı gözlemlenmiştir.
- Elde edilen kristal içerisinde sodyum karbonat oluşumunu etkileyen en önemli parametrelerin sırasıyla, yoğunluk, kristallendirme sıcaklığı ve bu iki parametrenin birlikte etkisi olduğu görülmüştür. Bu parametrelerin sodyum karbonatın miktarına etkisi sırasıyla, %45,08, %17,90 ve %11 olduğu daha önceki bölümlerde gösterilmiştir.
- Elde edilen kristal içerisinde sodyum klorür oluşumunu etkileyen en önemli parametrelerin sırasıyla, yoğunluk, yoğunluk ve basıncın ortak etkisi, kristallendirme sıcaklığı ve basınç olduğu görülmüştür. Bu parametrelerin sodyum klorür miktarının oluşmasına etkisi sırasıyla, %27,09, %26,89, %18,40 ve %13,27 olduğu daha önceki bölümlerde gösterilmiştir.
- Yoğunluğun artırılmasının elde edilecek kristal miktarını neredeyse iki katına çıkardığı görülmüştür.
- Kristal miktarı yoğunluğun artırılması ile artarken kristal içerisinde istenmeyen safsızlık olan sodyum klorürün kristal içerisindeki miktarı ve zaman zaman da kristal içerisindeki oranı da artmıştır.
- Basıncın azalmasının oluşacak kristal miktarını ve içerisindeki sodyum karbonat miktarını arttırması beklenirken bu durumun oluşan kristal miktarını zaman zaman arttırdığı zaman zaman ise azalttığı tespit edilmiştir.
- Atık çözelti kristallendirilmesi işlemi neticesinde optimum şartlarda çalışacak bir sistem için şartlar tespit edilmiştir ancak seçilmemiştir. Bunun nedeni sodyum karbonat dehidrat kristalizatörü know-how bedellerinin özel imalatlar olması nedeniyle bilinmemesidir. Ayrıca yapılan çalışmada enerji denkliği de yapılmamıştır. Bu nedenle bu çalışmadan ekonomik bir sonuç çıkartılamayacağından bu konuyla ilgili değerlendirme yapılmamıştır.
- Atık çözeltiden elde edilen kristaller incelendiğinde kristallerin içerisinde safsızlık olarak kabul edilen sodyum klorürün tamamıyla yok edilemediği görülmüştür. Elde

edilen sodyum karbonat kristallerindeki sodyum klorür miktarı bu kristallerin kabul edilebilen safsızlık miktarını aştığı görülmüştür. Bu nedenle elde edilen kristallerin tekrar çözelti halinde hazırlanarak fabrika içerisinde değerlendirilebileceği düşünülmüştür.

Elde edilen kristallerin hali hazırda bir pazarı olmamasına rağmen üretilen kristallerin tamamen faydasız olduğu söylenemez. Bunun temel sebebi üretilmiş kristallerin suda ya da fabrika giriş çözeltileri içerisinde çözdürülerek sistem içerisinde tekrar kullanılabilme imkânının varlığıdır.

ETİ SODA AŞ laboratuvarlarının 2014 yılının ilk üç ayında analiz ettiği numunelere göre tesise giren başlangıç çözeltileri içerisinde 3,6-4 g/l aralığında sodyum klorür ve kütlece %11,5-13 aralığında sodyum karbonat bulunmaktadır. Elde edilen kristaller kuru madde miktarlarının 4 katı kadar kütlede su ile karıştırıldıklarında aşağıda belirtilen kütlece oranlarda çözeltilerin elde edilmesi mümkündür.

Çizelge 7.1. 1 litre atık çözeltilerden elde edilen kristal maddelerin kendi kütlelerinin 4 katı büyüklüğündeki su ile karıştırıldıklarında elde edilecek yeni çözeltideki kütlece %Na₂CO₃ ve %NaCl oranları

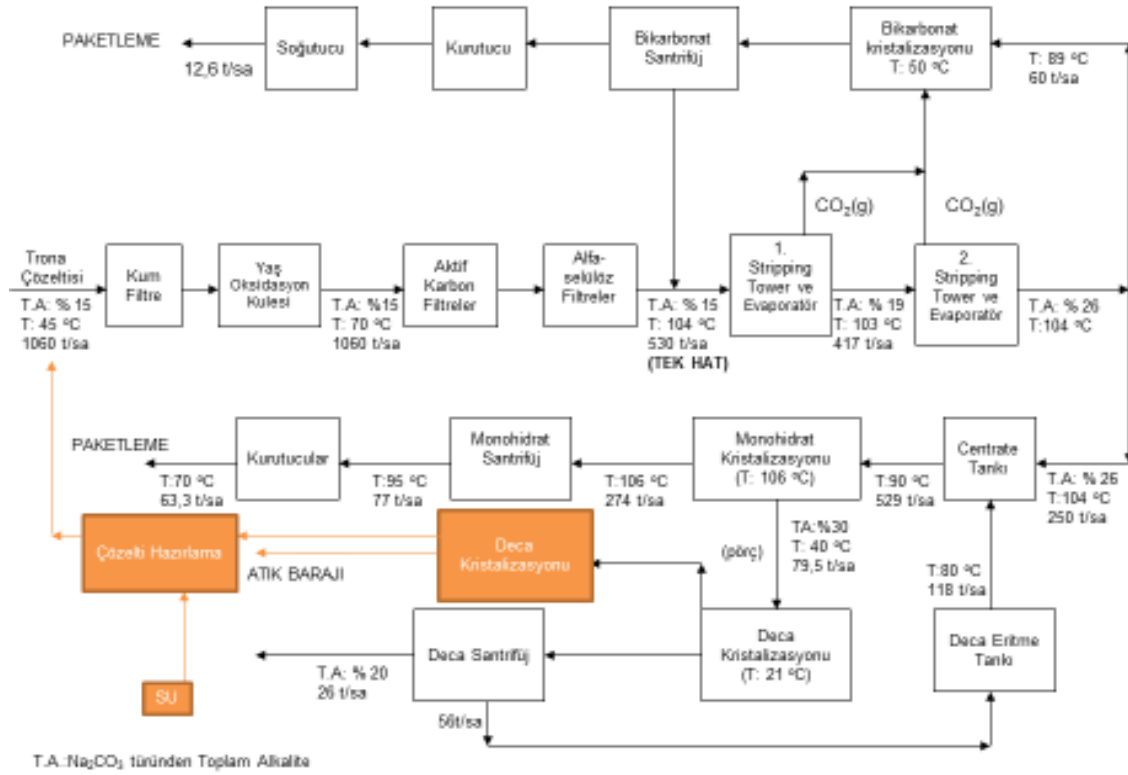
ÇGS (°C)	OS (°C)	Yoğunluk (kg/m ³)	P (mbar)	KM (gr/1000 ml)	Na ₂ CO ₃ %	NaCl%
70	10	1320	1000	53,902	15,3184	0,9362
70	20	1320	1000	51,1504	18,6380	0,6658
70	10	1320	200	56,12	15,7662	1,4148
70	20	1320	200	18,4932	17,2771	0,4198
70	10	1365	1000	125,7976	18,0721	0,5355
70	20	1365	1000	50,01	11,4197	0,5559
70	10	1365	200	97,44	15,5829	1,4163
70	20	1365	200	74,92	15,4885	1,3161

Çizelge 7.1. (devam) 1 litre atık çözeltilerden elde edilen kristal maddelerin kendi kütlelerinin 4 katı büyüklüğündeki su ile karıştırıldıklarında elde edilecek yeni çözeltilerdeki kütlece %Na₂CO₃ ve %NaCl oranları

ÇGS (°C)	OS (°C)	Yoğunluk (kg/m ³)	P (mbar)	KM (gr/1000 ml)	Na ₂ CO ₃ %	NaCl%
80	10	1320	1000	49,86	19,2974	0,6910
80	20	1320	1000	39,618	15,9879	0,3730
80	10	1320	200	36,7596	16,9686	0,3293
80	20	1320	200	43,812	17,5495	1,1561
80	10	1365	1000	118,396	16,9532	1,1536
80	20	1365	1000	48,8944	15,6051	2,8670
80	10	1365	200	109	15,9945	1,3182
80	20	1365	200	48,85	18,9683	0,4284
90	20	1320	1000	32,4484	18,2141	0,2974
90	10	1320	200	39,4108	17,0867	0,0580
90	20	1320	200	18,1896	17,5794	0,5453
90	10	1365	1000	93,48	16,2944	0,4279
90	20	1365	1000	59,7724	19,1482	0,3128
90	10	1365	200	101,76	15,7370	1,4485
90	20	1365	200	50,44	15,3688	1,5464
90	10	1320	1000	19,9	9,7101	2,9661

Çizelge 7.1.'e bakılarak elde edilen kristallerin kendi kütlelerin 4 katı büyüklüğündeki su ile oluşturacakları çözelti içerisindeki sodyum klorür ve sodyum karbonat oranları görülebilir. Bu sonuçlardan tesis çözelti giriş koşullarını olumsuz yönde değiştirmeyecek oranda sodyum karbonat ve sodyum klorüre sahip durumların varlığı gözlemlenebilir. Tesis girişinde çözelti yoğunluğu ETİ SODA AŞ laboratuvarlarından elde edilen analiz raporlarından alınan verilere göre 1185-1190 kg/m³ olduğu göz önünde bulundurulduğunda tesis girişindeki sodyum klorürün kütlece çözelti içerisindeki oranının en az %2,9 en fazla %3,3 olduğu hesaplanabilir. Benzer şekilde sodyum karbonatın taze çözelti içerisindeki kütlece oranı % 11,5-13 olduğu ETİ SODA AŞ laboratuvar analizlerinden bilinmektedir.

Atık çözülden elde edilecek kristallerin taze çözelti ile karşılaştırıldığında çok küçük bir miktarda olacağı düşünüldüğünde atık çözülden elde edilmiş kristaller ile hazırlanacak yeni çözeltinin taze çözüleğe eklenmesi durumunda taze çözeltinin içerdiği sodyum karbonat ve sodyum klorür kütlece oranının değişmeyeceği kabul edilirse sodyum klorür oranının %3,3'den daha az olduğu durumlar bu nevi bir operasyon için kullanılabilir. Çizelge 7.1'e bakıldığında hiçbir deneyde bu oranların geçilmediği görülebilir. Bu durum ikinci bir dehidrat kristalizasyon biriminin mevcut hali hazırda çalışan sisteme eklendiğinde atık çözelti içerisindeki değerli sodyum karbonat minerallerinin sisteme tekrar geri kazandırılabilceğini açıkça göstermektedir.



Resim 7.1. Proseşe önerilen sistem

Parametrik deney sonuçlarına göre her bir deney sonucu geri kazanımı sağlanmış sodyum karbonat yüzdeleri Çizelge 7.2’de verilmiştir. Çizelge 7.2’den elde edilen veriler ışığında geri dönüşüm oranları değerlendirildiğinde yoğunluğu 1365 kg/m^3 olarak ayarlanmış atık çözeltideki geri dönüşüm oranlarının 1320 kg/m^3 olarak alınmış atık çözeltiliye göre daha yüksek olduğu görülür. Yoğunluğun 1365 kg/m^3 olduğu durumlarda değerli sodyum karbonat minerallerinin geri kazanımı %50,27’e kadar çıkarken yoğunluğun 1320 kg/m^3 olduğu durumlarda bu oran kütlice en fazla %21,27 olarak kayıt edilmiştir. Geri kazanım oranları hesaplanırken atık çözelti içerisinde 1 lt çözelti içerisinde 226,08 gram Na_2CO_3 olduğu göz önünde bulundurularak hesaplamalar yapılmıştır.

Çizelge 7.2. Elde edilen kristallerden tesis içerisinde faydalanılması halinde sodyum karbonat geri dönüşüm oranları

ÇGS (°C)	OS (°C)	Yoğunluk (kg/m ³)	P (mbar)	%Geri Kazanım
70	10	1320	1000	18,2610
70	20	1320	1000	21,0842
70	10	1320	200	19,5683
70	20	1320	200	7,0663
70	10	1365	1000	50,2792
70	20	1365	1000	12,6305
70	10	1365	200	33,5810
70	20	1365	200	25,6635
80	10	1320	1000	21,2793
80	20	1320	1000	14,0085
80	10	1320	200	13,7951
80	20	1320	200	17,0046
80	10	1365	1000	44,3912
80	20	1365	1000	16,8746
80	10	1365	200	38,5571
80	20	1365	200	20,4927
90	20	1320	1000	13,0710
90	10	1320	1000	5,3675
90	10	1320	200	14,8930
90	20	1320	200	7,0719
90	10	1365	1000	42,3111
90	20	1365	1000	31,7926
90	10	1365	200	44,4833
90	20	1365	200	21,5333

Çizelge 7.3. Yoğunluğun 1365 kg/m³ olduğu deney şartlarındaki geri kazanım yüzdeleri

ÇGS (°C)	OS (°C)	Yoğunluk (kg/m ³)	P (mbar)	%Geri Kazanım
70	10	1365	1000	50,2792
70	20	1365	1000	12,6305
70	10	1365	200	33,5810
70	20	1365	200	25,6635
80	10	1365	1000	44,3912
80	20	1365	1000	16,8746
80	10	1365	200	38,5571
80	20	1365	200	20,4927
90	10	1365	1000	42,3111
90	20	1365	1000	31,7926
90	10	1365	200	44,4833
90	20	1365	200	21,5333

Çizelge 7.4. Yoğunluğun 1320 kg/m³ olduğu deney şartlarındaki geri kazanım yüzdeleri

ÇGS (°C)	OS (°C)	Yoğunluk (kg/m ³)	P (mbar)	%Geri Kazanım
70	10	1320	1000	18,2610
70	20	1320	1000	21,0842
70	10	1320	200	19,5683
70	20	1320	200	7,0663
80	10	1320	1000	21,2793
80	20	1320	1000	14,0085
80	10	1320	200	13,7951
80	20	1320	200	17,0046
90	20	1320	1000	13,0710
90	10	1320	200	14,8930
90	20	1320	200	7,0719
90	10	1320	1000	5,3675

Tesis atık çözeltilisinin yeniden değerlendirilmesine yönelik gerçek anlamda yapılacak bir çalışmada yalnızca geri kazanım oranları göz önünde bulundurulamaz. Bununla birlikte yapılacak kristalizatörün know-how bedeli ve kristallendirme sıcaklığının 10°C seçilmesi sonucunda ortaya çıkacak işletme bedellerinin de ekonomik anlamda analiz edilmesi gerekmektedir.

Tesiste hali hazırda çalışan sistemin aynısının sisteme seri biçimde bağlanması halinde bile tesis için geri kazanım mümkün olacaktır. Tesisteki mevcut sistem 70°C giriş sıcaklığı, 20°C kristallendirme sıcaklığı ve 200 mbar basınç altında çalışmaktadır. Bununla birlikte atık çözeltilinin yoğunluğunun artırılması gerekmektedir. Bunun sebebi olarak 1256 kg/m³ yoğunluğa sahip atık çözelti yoğunluğunun kristallenmeyecek olması gösterilebilir. Çözeltinin kurulacak yeni dekarbazatörüne yoğunluğunun 1320 veya 1365 kg/m³ olarak ayarlanıp beslenmesi halinde yoğunluğuna göre sırasıyla değerli sodyum karbonat minerallerinin geri kazanımının %7,06 ve %25,66 olacağı Çizelge 7.3. ve 7.4.'ten görülebilir.

Yapılan çalışma ile Çizelgelerde belirtilen oranlarda ve içeriklerde kristaller elde edilmiştir. Elde edilen kristal yapıların yeni bir çözelti hazırlanarak tesis içerisinde tekrar kullanılması toplam fabrika verimini arttıracaktır. Bununla birlikte elde edilen kristaller sadece sodyum karbonat üretiminde değil farklı kimyasalların üretiminde de kullanılabilir. Baryum sülfitten (BaS) viterit üretimi klasik yöntemlerle sodyum karbonatın 60-70°C'de baryum sülfid ile reaksiyonundan elde edilmektedir [27]. Elde edilen kristaller ile veya kristalizasyon neticesinde elde edilen kristaller kurutulmadan kristalizasyon neticesi elde edilen şlamdan baryum karbonat eldesine yönelik çalışmalar yapılabilir.

Viterit eldesi dışında şlamdan veya elde edilecek kristallerden bakır(II) karbonat elde edilmesine yönelik çalışmalar yapılması da mümkündür. Bakır sülfat ile elde edilen şlamın veya kristal ile reaksiyonundan bakır (II) karbonat eldesine yönelik çalışmalar yapmak mümkün olacaktır.

KAYNAKLAR

1. D. Ünsal, «Soda Külü ve Ekonomisi,» *Metalurji Dergisi*, pp. 1-10, 2000.
2. United States Geological Survey, «Minerals Yearbook Soda Ash,» USGS, 2009.
3. C. Archibald ve N. L. Clow, *Chemical Revolution*, Gordon and Breach Science Publishers, 1952.
4. Kiefer ve D. M, «IT WAS ALL ABOUT ALKALI,» *TODAY CHEMIST AT WORK*, pp. 45-6, 2002.
5. Ciner Grup, 2015. [Çevrimiçi]. Available: <http://www.cinergroup.com.tr/documents/158135344547b30e581197e.doc>. [Erişildi: 25 Kasım 2015].
6. K. H. Büchel, H. -H. Moretto ve Woditsch, *Industrial Inorganic Chemistry*, Weinheim: Wiley-Vch, 2000.
7. S.S.Şenkal, G.Çakmakçı ve H.Akdaş, «Beypazarı Trona Sahasında Çözelti Madenciliği Uygulamaları,» %1 içinde *Türkiye 19. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Fuarı*, İzmir, 2005.
8. Eti Soda AŞ, *Proses Kontrol Laboratuvarı*, Ankara: Eti Soda AŞ, 2012.
9. United States Geological Survey, «Minerals Yearsbook Soda Ash,» U.S. Geological Survey, 2012.
10. V. H.S.Kuo, «Recovery of Soda Values and Heat From Sodium Carbonate Crystallizer Purge». Amerika Birleşik Devletleri Patent: 4,039,617, 2 Ağustos 1977
11. B. Garcy ve R. P. Poncha, «Recovery of Soda Values From Sodium Carbonate Crystallizer Purge Liquors». Amerika Birleşik Devletleri Patent: 3,991,160, 9 Kasım 1976.
12. İ. Girgin ve S. Akboğa, «Doğal Kaynaklardan Sodyum Karbonat Üretim Yöntemleri,» *Madencilik*, pp. 25-33, 1987.
13. Myerson, *The Handbook of Crystallization*, Elsevier Science & Technology Books, 2002.
14. R. C. Bennett, «Crystallization and Evaporation,» %1 içinde *The Engineering Handbook*, CRC Press LLC, 2000, pp. 890-907.
15. M. Volmer, *Kinetic der Phasenbildung*, Steinkoff, Dresden, Germany, Dresden: T. Steinkopff, 1939.
16. N. A.E, *Kinetics of Precipitation*, Pergamon, New York: Pergamon Press, 1964.

17. o. S. J. Nývlt, M. Matachová, M. Broul ve Elsevier, «The kinetics of industrial crystallization,» *AIChE Journal*, p. 340, 1985.
18. G. W. Preckshot ve G. G. Brown, «Nucleation of Quiet Supersaturated Potassium Chloride Solutions,» *Industrial & Engineering Chemistry*, p. 6, 1952.
19. D. E.G, «Mechanism of potassium alum crystal growth from solution,» *Journal of Crystal Growth*, 1970.
20. J. W. Mullin, *Crystallization*, Oxford: Butterworth Heinemann, 2001.
21. K. Sanwal, *Additives and Crystallization Process From Fundamentals to Application*, Wiley, 2007.
22. M. R. Wright, *An Introduction to Aqueous Electrolyte Solutions*, Wiley, 2007.
23. Atkins, Trapp, Cady ve Giunta, *Atkins Physical Chemistry*, Oxford, 2006.
24. E. Königsberger, «Prediction of Electrolyte Solubilities From Minimal Thermodynamic Information,» %1 içinde *Highlights in Solute-Solvent Interactions*, Wien, Springer-Verlag Wien GmbH, 2002, pp. 127-151
25. TSE, *Sanayide kullanılan inorganik kimyasal ürünler-Klorür tayini için genel metot-Merkürimetrik metot*, TSE, 1984.
26. ISO, *Soil quality — Extraction of trace elements soluble in aqua regia*, ISO, 1995.
27. P. Pradyot, *Handbook of Inorganic Chemistry*, McGraw-Hill, 2003.
28. «Dünyada Soda Üretimi ve Soda Sanayi A.Ş.,» Petrol-İş Sendikası, 2010.
29. Fairwhether, «Process For The Recovery of Carbonate From Salt Mixture». Amerika Birleşik Devletleri Patent: 4,564,508, 14 Haziran 1986.
30. Copenhafer, «Process For Producing Sodium Salts From Brines of Sodium Ores». Amerika Birleşik Devletleri Patent: 5,283,054, 1 Şubat 1994.
31. J. G. Miller ve A. C.Houghton, «Process of Treating Natural Alkaline Waters or Brines to Obtain Therefrom Commercially Useful Substance». Amerika Birleşik Devletleri Patent: 1,759,361, 20 Mayıs 1930.
32. H. Ting ve W. McCabe, «Solubility of Magnesium Sulfate Heptahydrate,» *Industry and Chemical Engineering*, p. 1201, 1934.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : YILMAZ,Fatih Furkan
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 11.09.1989,ANKARA
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (505) 223 71 37
 e-mail : fatihyilmaz249@hotmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi /Makine Mühendisliği	2010
Lise	Özel Samanyolu Lisesi	2006

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2010-2011	Güriş Endüstri	İmalat Mühendisi
2011-2013	Eti Soda AŞ	Bakım Şefi
2013-2015	THK Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce
 Rusça



GAZİ GELECEKTİR..