

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TİNKAL CEVHERİNDEN NİTRİK ASİT KULLANARAK BORİK ASİT
ÜRETİM PROSESİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşenur YORULMAZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

OCAK 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TİNKAL CEVHERİNDEN NİTRİK ASİT KULLANARAK BORİK ASİT
ÜRETİM PROSESİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Ayşenur YORULMAZ
(506111027)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. A. Nusret BULUTCU

OCAK 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506111027 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Ayşenur YORULMAZ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**TİNKAL CEVHERİNDEN NİTRİK ASİT KULLANARAK BORİK ASİT ÜRETİM PROSESİNİN GELİŞTİRİLMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. A. Nusret BULUTCU**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Hale GÜRBÜZ**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ersan KALAFATOĞLU

Marmara Üniversitesi

Teslim Tarihi : **16 Aralık 2013**

Savunma Tarihi : **22 Ocak 2014**

Sevgili aileme,

ÖNSÖZ

Borik asitin üretimi için bir çok proses mevcut olup, ülkemizde kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonu ile üretilmektedir. Reaksiyonda oluşan düşük çözünürlüğe sahip $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (jips) üretim prosesini basitleştirmesine rağmen ticari açıdan bir değer taşımamaktadır. Tinkalden HNO_3 kullanılarak borik asit ve NaNO_3 üretim prosesinin detayları üzerinde şimdiye kadar çalışılmamıştır. NaNO_3 'ün gübre olarak ekonomik açıdan değerli olması böyle bir üretim prosesinin mantıklı olabileceğini göstermektedir. Bu prosesi tasarlayabilmek için öncelikle NaNO_3 - H_3BO_3 - H_2O sistemi iki sıcaklıkta incelenmiş ve faz diyagramı çıkartılarak tinkalden HNO_3 kullanılarak borik asit üretimi için proses önerisinde bulunulmuştur.

Bu çalışmanın yürütülmesi sırasında büyük bir ilgi, sabır ve özveriyle yardımlarını esirgemeyen değerli danışmanım Prof. Dr. A. Nusret BULUTCU'ya en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca tez çalışmalarım süresince göstermiş olduğu ilgi ve yardımlarından ötürü Prof. Dr. Hale GÜRBÜZ'e teşekkürü borç bilirim. Çalışmalarım sırasında beni yalnız bırakmayıp her zaman destek olan sevgili arkadaşım Vildan NOKTACI'ya, yüksek lisansta yine yanımda olup beni yalnız bırakmayan, destekleyen sevgili arkadaşlarım Elif Nur HAYTA, Tuğba ÖZTÜRK ve Sibel SOĞUKKANLI'ya teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

Hayatımın her aşamasında bana inanan, maddi manevi desteklerini esirgemeyerek bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan annem Gülen YORULMAZ, babam Mehmet Bedri YORULMAZ ve kardeşlerim Yasin YORULMAZ ve Elif YORULMAZ'a şükran ve sevgilerimi sunarım.

Ocak 2014

Ayşenur YORULMAZ
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK İNCELEME	3
2.1 Bor.....	3
2.1.1 Ticari önemi olan bor mineralleri.....	4
2.1.2 Bor ürünleri ve kullanım alanları	4
2.1.3 Türkiye bor rezervleri ve eşdeğeri ürün kurulu kapasitesi	4
2.1.4 Dünya bor rezervleri ve Türkiye'nin bor sektöründeki konumu.....	7
2.2 Borik Asit.....	9
2.2.1 Borik asitin fiziksel ve kimyasal yapısı.....	9
2.2.2 Borik asit üretim yöntemleri.....	10
2.2.2.1 Tinkalden borik asit üretimi.....	11
2.2.2.2 Kolemanitten borik asit üretimi	13
2.2.2.3 Borakslı göl sularından borik asit üretimi.....	16
2.2.3 Borik asit kullanım alanları	16
2.3 Faz Diyagramları.....	16
2.3.1 Temel kavramlar.....	17
2.3.1.1 Faz.....	17
2.3.1.2 Komponent.....	18
2.3.1.3 Serbestlik derecesi	18
2.3.2 Gibbs faz kuralı	18
2.3.3 Üç komponentli sistemler.....	19
2.3.3.1 AX-BX-H ₂ O üçlü sistemlerinin çözünürlük diyagramlarının gösterilmesi	19
3. ÖNERİLEN PROSESİN TEMELLERİ.....	23
4. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	27
4.1 Kullanılan Materyaller	27
4.2 Katı-Sıvı Faz Dengelerinin Çıkartılması.....	27
4.3 Analiz Yöntemleri.....	31
4.3.1 Alev fotometresi ile sodyum tayini	31
4.3.2 Bor tayini	33
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	35
5.1 Analiz Sonuçları.....	35
5.1.1 Çözeltiden alınan numunelerin analiz sonuçları	35
5.1.2 Islak katı numunelerinin analiz sonuçları	36
5.2 Elde Edilen Katı-Sıvı Denge Diyagramları Yardımıyla Proses Önerisi	38

5.2.1	Üretim prosesinin hesaplanması.....	44
5.2.1.1	40 °C’de evaporatif kristalizasyon ile H ₃ BO ₃ üretimi.....	44
5.2.1.2	80 °C’de evaporasyon ile NaNO ₃ üretimi	45
5.2.1.3	Ana çözeltinin yeni reaksiyon çözeltisi ile karıştırılması.....	46
5.2.1.4	40 °C’de evaporatif kristalizasyon ile H ₃ BO ₃ üretimi.....	47
5.2.1.5	Sürekli proses koşullarının sağlanması	47
KAYNAKLAR.....		51
EKLER.....		55
ÖZGEÇMİŞ.....		85

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Ticari bor mineralleri.....	3
Çizelge 2.2 : Ticari önemi olan bor mineralleri ve buldukları yerler	4
Çizelge 2.3 : Bor kullanım alanları.....	5
Çizelge 2.4 : Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü rezerv miktarları.....	6
Çizelge 2.5 : Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nün bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün kurulu kapasiteleri	6
Çizelge 2.6 : Dünya bor rezervleri (2012)	8
Çizelge 2.7 : Dünya bor üretim kapasiteleri (2012)	8
Çizelge 2.8 : Borik asidin sudaki çözünürlüğü.....	9
Çizelge 2.9 : 90 °C'deki borik asit çözeltilerinin pH değerleri	10
Çizelge 2.10 : Çeşitli bor mineralleri ve farklı asit/asit karışımları kullanılarak yapılan çalışmalardan bazı örnekler.....	11
Çizelge 2.11 : Faz kuralının tek bileşen içeren bir sisteme uygulanması sonucu hesaplanan serbestlik dereceleri	19
Çizelge 3.1 : NaNO ₃ 'ün 2006-2011 yılları arasındaki ithalat bilgileri.....	24
Çizelge 4.1 : 40 °C için karışım miktarları	28
Çizelge 4.2 : 80 °C için karışım miktarları	28
Çizelge 4.3 : 40 °C için hazırlanan karışımların gerçek bileşimleri	29
Çizelge 4.4 : 80 °C için hazırlanan karışımların gerçek bileşimleri	29
Çizelge 5.1 : 40 °C için çözelti numunelerinin analiz sonuçları.....	35
Çizelge 5.2 : 80 °C için çözelti numunelerinin analiz sonuçları.....	36
Çizelge 5.3 : 40 °C için ıslak katı numunelerinin analiz sonuçları.....	38
Çizelge 5.4 : 80 °C için ıslak katı numunelerinin analiz sonuçları.....	38
Çizelge A.1 : 40 °C için NaNO ₃ -H ₃ BO ₃ doygunluk değerleri.....	57
Çizelge A.2 : 80 °C için NaNO ₃ -H ₃ BO ₃ doygunluk değerleri.....	72

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün kurulu kapasite ve üretimler.....	7
Şekil 2.2 : Dünya bor üretiminin bölgelere göre dağılımı (B_2O_3 bazda, %)	8
Şekil 2.3 : Borik asit üretim prosesinin basitleştirilmiş diyagramı.....	14
Şekil 2.4 : AX-BX- H_2O üçlü sisteminin çözünürlüğünün Gibbs yöntemi ile gösterilmesi	20
Şekil 2.5 : AX-BX- H_2O üçlü sisteminin çözünürlüğünün Roozeboom yöntemi ile gösterilmesi	21
Şekil 2.6 : AX-BX- H_2O üçlü sisteminin çözünürlüğünün Schreinemakers yöntemi ile gösterilmesi	21
Şekil 4.1 : Çalkalamalı su banyosu (Julabo SW23).....	30
Şekil 4.2 : (a) Şırınga tipi filtre tutucu (b) süzme işlemi	30
Şekil 4.3 : Etüv	31
Şekil 4.4 : Alev fotometresinin şematik gösterimi	31
Şekil 4.5 : Alev Fotometresi (EPPENDORF).....	32
Şekil 4.6 : Otomatik Büret (SCHOTT TITRONIC Universal).....	33
Şekil 5.1 : 40 °C için doymuş çözeltiyi gösteren üçgen diyagram	37
Şekil 5.2 : 80 °C için doymuş çözeltiyi gösteren üçgen diyagram	37
Şekil 5.3 : 40 °C için katı-sıvı faz denge diyagramı gösterimi	39
Şekil 5.4 : 80 °C için katı-sıvı faz denge diyagramı gösterimi	39
Şekil 5.5 : 40 °C için faz diyagramı	40
Şekil 5.6 : 80 °C için faz diyagramı	40
Şekil 5.7 : 40 °C ve 80 °C için $NaNO_3$ - H_3BO_3 - H_2O üç bileşenli sistemin faz diyagramı.....	41
Şekil 5.8 : $NaNO_3$ - H_3BO_3 - H_2O sisteminde prosesin kurulması.....	43
Şekil 5.9 : Üçgen diyagram yardımıyla elde edilen kristalizasyon prosesi	43
Şekil 5.10 : Tinkalden HNO_3 kullanılarak H_3BO_3 ve $NaNO_3$ ideal üretim prosesinin geliştirilmesi	49
Şekil 5.11 : Tinkalden borik asit ve sodyum nitrat üretim prosesinin genel akım şeması.....	50
Şekil A.1 : Kurutucu-1 ve siklon-1 kütle denkliği.....	56
Şekil A.2 : Kurutucu-1 kütle denkliği	57
Şekil A.3 : 40°C için H_3BO_3 'ce doymuş çözeltilerin H_3BO_3 konsantrasyonunun $NaNO_3$ konsantrasyonu ile değişimi	58
Şekil A.4 : Ara tank-1 ve santrifüj-1 kütle denkliği	59
Şekil A.5 : Evaporatif kristalizör ve vakum bant filtre-1 kütle denkliği	60
Şekil A.6 : Vakum bant filtre-1 ve 8 kademeli yıkama kütle denkliği	61
Şekil A.7 : Evaporatif kristalizör kütle denkliği	62
Şekil A.8 : Vakum bant filtre-1	63
Şekil A.9 : Vakum bant filtre-1 8.kademe kütle denkliği.....	64
Şekil A.10 : Vakum bant filtre-1 7.kademe kütle denkliği.....	64
Şekil A.11 : Vakum bant filtre-1 6.kademe kütle denkliği.....	65

Şekil A.12 : Vakum bant filtre-1 5.kademe kütle denklığı	66
Şekil A.13 : Vakum bant filtre-1 4.kademe kütle denklığı	67
Şekil A.14 : Vakum bant filtre-1 3.kademe kütle denklığı	67
Şekil A.15 : Vakum bant filtre-1 2.kademe kütle denklığı	68
Şekil A.16 : Vakum bant filtre-1 1.kademe kütle denklığı	69
Şekil A.17 : Kurutucu-2 ve siklon-2 kütle denklığı	71
Şekil A.18 : Kurutucu-2 kütle denklığı	71
Şekil A.19: 80°C için NaNO ₃ 'ce doymun çözeltilerin NaNO ₃ konsantrasyonunun H ₃ BO ₃ konsantrasyonu ile değişimi	73
Şekil A.20 : Ara tank-2 ve santrifüj-2 kütle denklığı	74
Şekil A.21 : Evaporatör ve vakum bant filtre-2 kütle denklığı	75
Şekil A.22 : Vakum bant filtre-2 ve 4 kademeli yıkama kütle denklığı	76
Şekil A.23 : Evaporatör kütle denklığı	77
Şekil A.24 : Vakum bant filtre-2	78
Şekil A.25 : Vakum bant filtre-2 4.kademe kütle denklığı	78
Şekil A.26 : Vakum bant filtre-2 3.kademe kütle denklığı	79
Şekil A.27 : Vakum bant filtre-2 2.kademe kütle denklığı	80
Şekil A.28 : Vakum bant filtre-2 1.kademe kütle denklığı	80
Şekil A.29 : Proses su denklığı	83
Şekil A.30 : Tinkalden borik asit ve sodyum nitrat üretim prosesinin genel akım şeması	84

TİNKAL CEVHERİNDEN NİTRİK ASİT KULLANARAK BORİK ASİT ÜRETİM PROSESİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Borik asit endüstride en çok kullanılan bor ürünlerinden biridir. Sabun, deterjan, tekstil boyaları, cam elyafı üretiminde, gıdalarda katkı maddesi olarak, alev geciktirici olarak, ve savunma sanayisinde, jet ve roket yakıtı olarak, nükleer alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Borakstan, kernitten, kolemanitten, üleksitten, datolitten, aşaritten ve boraks ihtiva eden göl sularından çeşitli metodlarla elde edilip, granüle veya kristalize olarak pazarlanmaktadır.

Borik asit, bor minerallerinin borik asitten daha güçlü bir asit çözeltisiyle reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Gerçekte borik asit o denli zayıf bir asittir ki CO₂ bile bu reaksiyonu gerçekleştirmek için yeterlidir. Kullanılan asite göre farklı üretim prosesleri mevcuttur. Cevherdeki yan minerallerin kullanılan asitle reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerdeki safsızlıklar, proses detayını ve verimini etkileyen ana nedendir. Genellikle H₂SO₄ diğer asitlere kıyasla ucuz maliyeti sebebiyle tercih edilmektedir.

Türkiye’de borik asit, kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonu sonucu üretilmektedir. Reaksiyonda oluşan CaSO₄.2H₂O (jips) doygunluğa ulaşarak kristallenmekte ve çözeltiden kolaylıkla ayrılmaktadır. Bu prosesin sakıncalı yanı; oluşan jipsin cevherden gelen kil mineralleri ile kirlenmesi ve ekonomik bir değer taşımamasıdır. Reaksiyon sırasında oluşan MgSO₄ ve Na₂SO₄ gibi yüksek çözünürlüklü safsızlıkların borik asit kristallerinden yıkanarak ayrılması teorik olarak mümkündür. Ancak yıkama çözeltileri procesten atılmadığı sürece çözüm oluşturmamaktadır. Bu durumda ana çözeltinin proses dışına atılması gerekir. Ancak bu durum hem verimin düşmesine hem de çevresel sorunlara sebebiyet vermektedir.

Borik asit üretiminde tinkal kullanıldığında yan ürün olarak kullanılan asitin cinsine bağlı olarak yüksek çözünürlüklü sodyum tuzları oluşmaktadır. Bu amaçla kullanılacak asitler; H₂SO₄, HCl, HNO₃ ve CO₂’dir.

Tinkalden H₂SO₄, HCl ve CO₂ kullanımı ile borik asit üretim prosesleri mevcuttur. Tinkalden HNO₃ kullanımı ile H₃BO₃ ve NaNO₃ üretim prosesinin detayları üzerinde şimdiye kadar çalışılmamıştır. NaNO₃’ün gübre olarak ciddi bir ekonomik değere sahip olması böyle bir üretim prosesinin oldukça avantajlı olabileceğini göstermektedir.

Bu çalışmanın temel amacı tinkalden borik asit ve sodyum nitrat üretim prosesi için NaNO₃-H₃BO₃-H₂O katı-sıvı faz dengesinin incelenmesidir.

Prosesin tasarlanabilmesi için öncelikle NaNO₃-H₃BO₃-H₂O sisteminin faz diyagramının en azından iki sıcaklıkta tespit edilmesi ve politermik bir işleme ürünlerin üretim koşullarının belirlenmesi gerekir.

Literatürde bu üçlü sistemle alakalı herhangi bir bilgi mevcut olmadığından öncelikle $\text{NaNO}_3\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-H}_2\text{O}$ sisteminin, 40°C ve 80°C sıcaklıklarındaki katı-sıvı faz dengeleri çıkartılmıştır. Katı-sıvı faz dengelerinin oluşturulması için NaNO_3 ve H_3BO_3 'ce aşırı doymuş çözeltiler hazırlanmış, dengeye ulaşmaya kadar belirlenen sıcaklıklarda 3 gün bekletilmiştir. Deneyler sabit sıcaklık ve çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir. Aşırı doymuş çözeltilerin dengeye ulaşmasının ardından çözelti fazından numune alınarak seyreltme yapılmış, seyreltilmiş numunelerin B_2O_3 ve Na analizleri yapılarak kimyasal yapı belirlenmiştir. Çözelti fazın analizlerinin tamamlanmasından sonra çözeltilerin vakum altında sinterli cam filtrelerden süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Ele geçen katı fazlardan belirli miktarlarda alınarak tamamen çözünecek şekilde saf su ile tamamlanmış ve çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan katı faz numune çözeltilerinin B_2O_3 ve Na analizleri yapılmıştır. Sodyum analizleri alev fotometresi ile yapılmıştır. Analiz sonucunda elde edilen veriler yardımıyla $\text{NaNO}_3\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-H}_2\text{O}$ sisteminin katı-sıvı faz dengesi oluşturulmuştur.

İkinci aşamada ise elde edilen faz diyagramı yardımıyla ideal üretim prosesi tasarlanmıştır. Deneysel veriler veya deneyimler ışığında bir takım kabuller yapılarak gerçek proses koşulları belirlenmiş, sistemin matematiksel modellenmesi yapılarak tinkalden borik asit ve sodyum nitrat üretim prosesi oluşturulmuştur.

DEVELOPING OF THE PRODUCTION PROCESS OF BORIC ACID FROM TINCAL ORE BY USING OF NITRIC ACID

SUMMARY

Boric acid is one of the well known products of boron which is commonly used in industry. It is used as flame retardants, nutritional supplements and in the production of glass and fiberglass. Boric acid has antiseptic, antifungal and antiviral properties and hence is applied as pharmaceutical and cosmetic products. It can be produced by various methods from various boron minerals, such as borax, kernite, colemanite, ulexite, datolite, asharite and from lake water that contains borax. It is sold in granular or crystalline forms.

Boric acid is produced by the reaction of boron minerals with an acid solution which is stronger than boric acid. In fact, boric acid is such a weak acid so that, even CO_2 is enough for carrying out this reaction. Different production processes are available according to the type of used acid. Impurity problems of products which are caused from the reaction of the side minerals in ore with the used acid, are the main reasons which affect detail and yield of process. In comparison with other acids, H_2SO_4 is preferred due to its low cost.

Boric acid production in Turkey is based on the reaction of colemanite and sulfuric acid. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gypsum) formed in the reaction reaches supersaturation and crystallizes and is separated from the solution easily. Because of impurity problem of gypsum resulting from the side minerals in the ore, it does not have any economic value and this is undesirable side of this process. Separation of high soluble impurities (such as MgSO_4 and Na_2SO_4) from the boric acid crystals by washing is possible, in theory. However it doesn't give a solution without discharging of solution. In this case, discharge of mother liquor from the process is required. But this case brings low efficiency and environmental problems.

With the use of tincal in the production of boric acid, high soluble sodium salts are formed as byproduct depending on the type of used acid. Acids that can be used for this purpose are H_2SO_4 , HCl , HNO_3 and CO_2 .

Boric acid production processes from tincal by using of H_2SO_4 , HCl and CO_2 are available. H_3BO_3 and NaNO_3 production from tincal by using of HNO_3 is an unexamined process so far. The significant economical value of NaNO_3 as a fertilizer implies such a production process can be advantageous.

The primary purpose of this study is to investigate solubility behaviour of NaNO_3 - H_3BO_3 - H_2O system at equilibrium condition. To specify NaNO_3 - H_3BO_3 - H_2O system at least at 2 temperatures and to determine the production conditions of products with a polythermic operation are essential for process design.

Owing to the fact that absence of any data related with this three component system, experiments have been done primarily to obtain phase equilibrium at 40°C ve 80°C . For the purpose of obtaining solid-liquid phase equilibrium analytically pure H_3BO_3

(Merck, 1.00165.1000), NaNO₃ (Merck, 1.06535.1000) and distilled water (with 0,067 µS/cm conductivity) have been used in the experimental studies.

Initial compositions of mixtures were chosen in such a way that, they must be supersaturated in terms of NaNO₃, H₃BO₃ or both at working temperatures for determination of equilibrium conditions. 13 different supersaturated solutions for 40 °C and 17 different supersaturated solutions for 80 °C have been prepared. Chosen composition ratios for solutions at 40 °C and 80 °C are given respectively in Table 4.1 and 4.2.

Required amounts of H₃BO₃, NaNO₃ and distilled water for the solutions have been calculated based on Table 4.1 and 4.2. Measured chemicals have been taken into the 250 ml conical flask. Weight of components for experiments at 40 °C ve 80 °C are given in Table 4.3 and 4.4. Real percentages of compositions for the prepared samples are given in Table 4.5 and 4.6.

Solutions that were taken into 250 ml conic flask have been mixed in the thermostated shaker bath (Figure 4.1) at working temperature. Experiments were carried out at constant temperature and constant agitating speed. Agitating speed has been chosen as 120 rpm. Solutions have been kept in water bath for 3 days in order to reach the equilibrium. Samples have been taken from the solutions after checking solid phase that exists at the bottom of flask.

Membrane filter with 0,45 µm pore size (Figure 4.2) has been used for the separation of crystal particles from the saturated solution phase.

Whole equipments that were used for filtration operation have been kept in drying oven 5-10 °C above the working temperature in order to minimize problems that could be occurred because of temperature difference. Also, operation of taking sample has been performed so quickly (about 10 seconds) to prevent cooling or warming up of solutions. After measuring of taken samples, volumetric flask has been completed with distilled water.

Wet solid phases obtained from filtration were used to determine their compositions. Definite amounts of wet solids have been weighted in a 250 ml volumetric flask and volume is completed with distilled water.

Sodium analyses of taken samples from both liquid and solid phase have been done with Flame Photometry (EPPENDORF, Figure 4.5). Working conditions of Flame Photometry have been adjusted as $P_{\text{air}} = 0.5 \text{ kg/cm}^2$, $P_{\text{propane}} = 200 \text{ mmWs}$ and Amplification = 3. A set of sodium standarts has been prepared from stock sodium solution (1000 mg/l Na) (Merck, 1.19507.0500), measured and determined emission strength. Afterwards, calibration chart has been generated by means of these emission strengths. Sodium concentrations of samples have been determined from their measured emission strengths via calibration chart. Initially, sodium analyses had been done with Inductively Coupled Plasma (ICP). However, high rate of dilution in ICP reduced the reliability of measurements. Flame Photometry has been preferred for being able to measure at high sodium concentrations (0-1000 ppm) and lower dilution.

B₂O₃ contents of samples have been determined by titration with 0,1 N NaOH. Automatic buret (SCHOTT TITRONIC Universal) have been used. V_{numune} ml sample has been taken with pipette from the diluted sample solution into a beaker, methyl red is added as an indicator and made acidic with the addition of 1:1 HCl and closed with a watch glass. Then it has been boiled and dissolved CO₂ which is

stronger than boric acid has been removed. By this means, borate ions in the solution turns into H_3BO_3 . Excess of acid has been neutralized with 6 N and 1 N NaOH solutions. Weak acidic effect of boric acid prevents a clear transformation during titration. Addition of Mannitol (Merck, 1.05983.1000) has been provided to enhance the acidity of boric acid. Acidity formed by the effect of complex has been titrated with 0,1 N NaOH in the presence of phenolphthalein. By this means, equivalent amount of B_2O_3 has been determined. Percentage of B_2O_3 has been calculated with the help of 0,1 N NaOH consumption [46].

Percentages of $NaNO_3$ ve H_3BO_3 have been determined by means of $Na\%$ ve B_2O_3 %. Analysis results of solution samples are given in Table 5.1 and 5.2. Analysis results of wet solid samples are given in Table 5.3 and 5.4. Ternary phase diagrams of sodium nitrate, boric acid and water mixture at 40 °C and 80 °C have been obtained by putting all data obtained from the analysis of both phases into the diagram. Ternary phase diagrams that were created for 40 °C and 80 °C can be seen at Figure 5.5 and 5.6. Equilibrium areas of phase diagrams for both temperatures are given in Figure 5.7 and 5.8.

Temperatures were selected by considering process conditions. 40°C has been chosen for condensing the vapour with the water that comes from the cooling tower. 80°C has been chosen for preparation of hot saturated solutions without any risk of crystallization.

Ternary phase diagrams of sodium nitrate, boric acid and water mixture that were obtained for 40 °C ve 80 °C, have been combined in one diagram and it is given in Figure 5.9.

Ternary phase diagram is used to design a process. It is also necessary to know the solution compositions that are formed during the process. Steps of the developed process are shown in the ternary phase diagram in Figure 5.10.

Process starts with the cooling of solution that comes from dissolving operation (P) to 40 °C (1). Water is evaporated at 40 °C (2) and H_3BO_3 crystals are obtained (3). Afterwards, water is evaporated at 80 °C (4) and $NaNO_3$ crystals are obtained (5). Mother liquor that comes from crystallization operation is mixed with new reaction solution (P) (6) and evaporation at 40 °C is carried out (7). In the final stage H_3BO_3 crystals are obtained (3) and process cycle is completed. Outlines of the process can be seen in Figure 5.11. Developing production process of H_3BO_3 and $NaNO_3$ from tincal by using of HNO_3 is shown in Figure 5.12.

Process given in Figure 5.12 doesn't give enough information on the important steps of the process. The established process is based on the assumptions of that separation of solid-liquid is perfect and crystals don't contain any mother liquor. However, pure crystals are wetted with mother liquor at particular ratios depending on the solid-liquid separation methods (centrifuging, filtration etc.). Necessity for washing $NaNO_3$ and H_3BO_3 crystals and giving wash solutions back to the system requires some changes in the flow diagram.

By taking all these into consideration, general flow diagram of foreseen production process of H_3BO_3 and $NaNO_3$ from tincal with use of HNO_3 is shown in Figure 5.13. Actual process conditions were determined by making some assumptions based on experimental data and experience. Production process of boric acid and sodium nitrate from tincal was modelled mathematically and proposed. Detailed calculation of the process and detailed flow diagram are given in Appendix A.

1. GİRİŞ

Dünyanın en zengin bor yataklarına sahip ülkemizde borik asit, kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonu ile üretilmektedir. Reaksiyonda oluşan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (jips) çözünürlüğü düşük olduğu için çözültiden kolaylıkla ayrılmakta ve üretim prosesi nispeten basit hale gelmektedir. Bu prosesin sakıncalı yanı; oluşan jipsin cevherden gelen kil mineralleri ile karışık halde bulunması ve ekonomik bir değer taşımamasıdır. Buna ek olarak oluşan katı atık içinde hala çözünebilir borik asit taşınması hem çevresel sorunlara yol açabilmekte hem de oldukça büyük alanların katı atık alanı olarak kullanılmasına yol açmaktadır.

Buna karşılık borik asit üretim kaynağı olarak boraks kullanımında çözünmeyen tuz oluşmamakta ve yan ürün olarak kullanılan asitin cinsine bağlı olarak sodyum tuzları üretilebilmektedir. Bu amaçla hemen her türlü asit kullanılabilmesine rağmen pratikte kullanılacak asitler; H_2SO_4 , HCl , HNO_3 ve CO_2 'dir.

Tinkalden HCl kullanılarak borik asit üretimi yan ürün olarak ortaya çıkan NaCl 'nin düşük değerli olması sebebiyle cazip görülmemektedir. Ülkemizde göllerden yüksek miktarlarda oldukça ucuz yolla Na_2SO_4 üretilmesi tinkalin H_2SO_4 ile reaksiyonuyla borik asit üretimini de cazip hale getirmemektedir. CO_2 kullanımında ise basınçlı reaktörlerin gereksinimi proses koşullarını zorlaştırmaktadır.

Tinkalden HNO_3 kullanılarak H_3BO_3 ve NaNO_3 üretimi şimdiye kadar detaylı olarak incelenmemiş bir yoldur. NaNO_3 'ün gübre olarak oldukça yüksek bir ekonomik değere sahip olması böyle bir üretim prosesinin mantıklı olabileceğini göstermektedir. Bu prosesin tasarlanabilmesi için öncelikle NaNO_3 - H_3BO_3 - H_2O sisteminin faz diyagramının en azından iki sıcaklıkta bilinmesi ve politermik bir işleme ürünlerin üretim koşullarının belirlenmesi gerekir.

Literatürde NaNO_3 - H_3BO_3 - H_2O sistemi hakkında herhangi bir bilgi mevcut değildir. Bu çalışmanın birincil amacı bu sistemin 40°C ve 80°C 'deki izotermelerinin çıkartılmasıdır. İkincil amacı ise bu verilere dayanarak ideal üretim prosesinin tasarlanmasıdır. Bu ideal procesten yararlanarak deneysel veriler veya deneyimler

kullanılarak gerçek proses koşulları belirlenebilir. Gerçek proses koşullarında ürünlerin belirli spektleri karşılaması gerektiği göz önüne alınmıştır. Bunun için gübre amaçlı kullanılacak NaNO_3 'n maksimum 50 ppm H_3BO_3 içereceği, borik asitin ise maksimum 100 ppm NaNO_3 içereceği göz önüne alınmıştır. Bu son koşullar ürünlerin yıkanması ile ilgili olup piyasa gereksinimleri değiştikçe değiştirilebilir yapılardadır.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1 Bor

Bugün, dünya ölçüsünde bilimsel ve teknolojik gelişmelerin getirdiği çağdaş uygulamalara bakıldığında bor ürünlerinin tekstil elyaflarından, camlara, nükleer uygulamalardan yeni ve ileri miktatlara hatta gübrelere kadar çok büyük bir yelpazede kullanıldığı görülmektedir. Bu açıdan, bor mineralinden hammadde girdisi olarak başlayan uygulama ve etkinlikler pek çok sektör ve teknoloji alanını yakından ve doğrudan ilgilendiren bir “teknolojik-ekonomik” unsur haline gelmiştir. Türkiye’nin sahip olduğu bor yataklarının zenginliği göz önünde bulundurulduğunda bunun son derece hayati ve stratejik bir kaynak olarak değerlendirilmesi gerektiği açıkça görülmektedir [1].

Günümüzde bor bileşikleri birçok endüstri ürünlerinin ana hammaddesidir. Kullanılan alanlarda tüketimin hızla artışı kadar, yeni kullanım alanlarının da günden güne artışı ve borun yakın gelecekte enerji üretim kaynağı olarak kullanılabilme olasılığı bu hammaddeyi farklı ve ayrıcalıklı bir noktaya taşımaktadır. İlk kullanımı binlerce yıl öncesine dayanmaktadır. Borun dünyadaki en büyük rezervi Türkiye’de bulunmaktadır [2].

Bor mineralleri, yapılarında farklı oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren doğal bileşiklerdir. Ticari öneme sahip olan başlıca bor mineralleri; tinkal, kolemanit, kernit, üleksit, pandemit, borasit, szaybelit ve hidroborasit’tir. Çizelge 2.1’de bu minerallerin kimyasal formülleri ve B_2O_3 içerikleri verilmektedir [2].

Çizelge 2.1 : Ticari bor mineralleri [2].

Mineral	Formül	İçerik, % B_2O_3
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$	50,8
Üleksit	$NaCaB_5O_9.8H_2O$	43,0
Tinkal	$Na_2B_4O_7.10H_2O$	35,5
Kernit	$Na_2B_{14}O_{19}.4H_2O$	51,0
Pandemit	$Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O$	49,8
Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11}.6H_2O$	50,5

Türkiye’de yaygın olarak bulunan bor mineralleri; sodyum bazlı tinkal, kalsiyum bazlı kolemanit ve sodyum+kalsiyum bazlı üleksit’tir. Bu mineraller, öncelikle fiziksel işleme tabi tutularak zenginleştirilir (konsantre bor cevherleri) daha sonra rafine edilerek çeşitli bor kimyasallarına dönüştürülür [2].

2.1.1 Ticari önemi olan bor mineralleri

Çizelge 2.2’de ticari önemi olan bor minerallerinin Türkiye’de ve dünyada buldukları yerler gösterilmiştir [3]. Bor madenlerinin değeri genellikle içindeki B₂O₃ (bor oksit) ile ölçülmekte, yüksek oranda B₂O₃ bileşiğine sahip olanlar daha değerli kabul edilmektedir.

Çizelge 2.2 : Ticari önemi olan bor mineralleri ve buldukları yerler [3].

Mineral	% B₂O₃	Bulunduğu Yer
Kolemanit	50,8	Emet, Bigadiç, A.B.D
Üleksit	43,0	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
Boraks (Tinkal)	35,5	Kırka, A.B.D
Kernit (Razorit)	51,0	Kırka, A.B.D, Arjantin
Pandermit	49,8	Sultançayır, Bigadiç
Propertit	49,6	Kestelek, Emet, A.B.D
Borasit	50,5	Almanya

2.1.2 Bor ürünleri ve kullanım alanları

Bor mineralleri endüstride ham, rafine ve bor kimyasalları biçiminde kullanılmaktadır. Ancak istenmeyen safsızlıklarından arındırılmış kaliteli cevherler daha çok tercih edilmektedir. Ham bor ve rafine bor bileşikleri nihai üretimde girdi olarak kullanıldığı gibi, ara ürün olarak rafine bor ürünleri imalatında da büyük miktarlarda tüketilmektedir [4].

Bor ürünlerinin cam, seramik, nükleer, uzay ve havacılık, elektrik-elektronik, bilgisayar, inşaat-çimento, metalurji, enerji, ulaşım, tekstil, ilaç ve kozmetik, kimya, deterjan, tarım, kağıt, kauçuk başta olmak üzere birçok farklı sanayi kolunda 500’e yakın kullanım alanı bulunmaktadır [4]. Çizelge 2.3’te bor kullanım alanları gösterilmiştir [5].

2.1.3 Türkiye bor rezervleri ve eşdeğeri ürün kurulu kapasitesi

Türkiye’de bilinen bor yatakları özellikle Kırka/Eskişehir, Bigadiç/Balıkesir, Kestelek/Bursa ve Emet/Kütahya’da bulunmaktadır. Türkiye’de rezerv açısından en çok bulunan bor mineralleri tinkal ve kolemanittir [2].

Çizelge 2.3 : Bor kullanım alanları [5].

Kullanım Alanı	Kullanım Yerleri
Askeri&Zırhlı Araçlar Cam Sanayi	Zırh levhaları, seramik levhalar, silah namluları vb. Borosilikat camlar, laboratuvar camları, uçak camları, borcam, pyrex, izole cam elyafı, tekstil cam elyafı, optik lifler, cam seramikleri, şişe, otomotiv camlar vb.
Elektronik&Bilgisayar Sanayi	İşlemciler, LCD ekranları, CD sürücüler, akım levhaları, sıcaklığa-aşınmaya dayanıklı fiber optik kablolar, vakum tüpleri, elektrik kondansatörleri, gecikmeli sigortalar, bataryalar, lazer yazıcı tonerleri vb.
Enerji Sektörü	Güneş enerjisinin depolanması, güneş pillerinde koruyucu olarak, hücre yakıtları vb.
Fotoğrafçılık&Görüş Sistemleri	Kamera ve objektif camları, fotoğraf makineleri, dürbünler, banyo ve film imalatı
İlaç&Kozmetik Sanayi	Dezenfekte ediciler, antiseptikler, diş macunları, lens solüsyonları, kolonya, parfüm, şampuan vb.
İletişim Araçları	Cep telefonları, modemler, televizyonlar vb.
İnşaat Sektörü	Çimentoda direnç artırıcı ve izolasyon amaçlı olarak
Kağıt Sanayi	Beyazlatıcı olarak
Kauçuk&Plastik Sanayi	Naylon ve plastik malzemeler vb.
Kimya Sanayi	Flotasyon ilaçları, banyo çözeltileri, katalistler, atık temizleme amaçlı olarak, petrol boya, yanmayan-erimeyen boyalar, tekstil boya, yapıştırıcılar, soğutucu kimyasallar, korozyon önleyiciler, mürekkep, pasta ve cilalar, kibrit, dezenfektan sıvılar, sabun, toz deterjanlar, toz beyazlatıcılar, parlaticılar vb.
Koruyucu	Ahşap malzemeler ve ağaçlarda koruyucu olarak, boya ve vernik kurutucularında vb.
Nükleer Sanayi	Reaktör aksamaları, nötron emiciler, reaktör kontrol çubukları, nükleer kazalarda güvenlik amaçlı ve nükleer atık depolayıcı olarak
Otomobil Sanayi	Hava yastıklarında, hidroliklerde, plastik aksamda, sıcaklık ve ses yalıtımı sağlamak amacıyla, antifrizler vb.
Patlayıcı Maddeler	Fişek vb.
Seramik Sanayi	Emaye, sır, fayans, porselen boya vb.
Tarım Sektörü	Biyolojik gelişim ve kontrol kimyasalları, gübreler, böcek-bitki öldürücüler, yabancı ot mücadelesi vb.
Tekstil Sektörü	Sıcaklığa dayanıklı kumaşlar, izolasyon malzemeleri, tekstil boya, yanmayı önleyici ve geciktirici selülozik malzemeler vb.
Tıp	Osteoporoz tedavileri, alerjik hastalıklar, psikiyatri, kemik gelişimi ve artrit, menopoz tedavisi, BNTC terapi yöntemiyle beyin kanserlerinin tedavisi, manyetik rezonans görüntüleme cihazlarında vb.
Uzay&Havacılık Sanayii	Sürtünmeye, aşınmaya ve sıcaklığa dayanıklı malzemeler, roket yakıtı, uydular, uçaklar, helikopterler, balonlar vb.

Türkiye'de önemli tınkal yatakları Kırka'da, kolemanit yatakları ise Emet ve Bigadiç civarında bulunmaktadır. Bunlara ilaveten, Bigadiç'te önemli miktarda üleksit rezervi mevcut olup Kestelek'te kolemanit yanında üleksit cevheri de üretilmektedir. Çizelge 2.4'te rezerv miktarları mineral bazında verilmektedir [2].

Çizelge 2.4 : Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü rezerv miktarları [2].

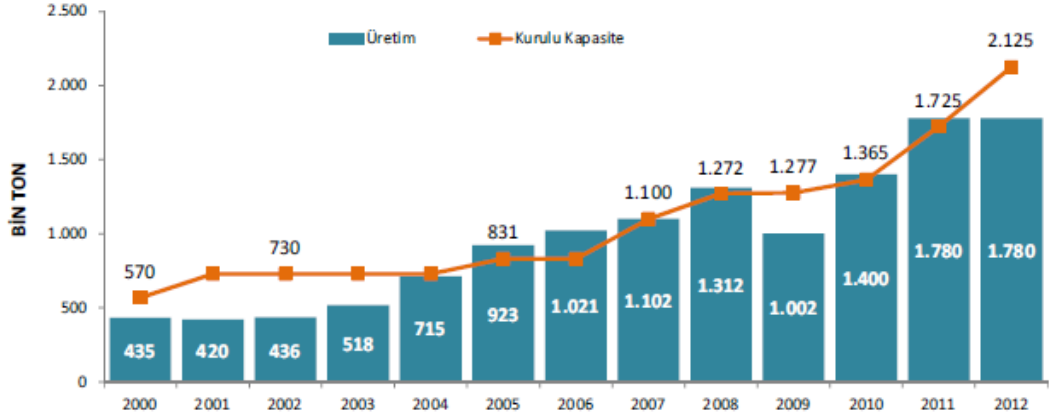
Cevher	Toplam (ton)
Emet (Kolemanit)	1.794.246.347
Kırka (Tınkal)	841.326.769
Bigadiç (Kolemanit-Üleksit)	637.130.678
Kestelek (Kolemanit)	5.623.063
TOPLAM	3.278.326.857

2012 yılı verilerine göre, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nün yıllık bor kimyasalları ve eşdeğeri ürünler kapasitesi 2.125 bin ton/yıl'dır. 2012 yılında bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün kapasitelerinde artış sağlayacak yeni ve tevsi yatırımlara devam edilmiştir. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nün bor kimyasalları ve eşdeğeri üretimi için kurulu kapasiteleri Çizelge 2.5'te ürün bazında verilmektedir [2].

Çizelge 2.5 : Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nün. bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün kurulu kapasiteleri [2].

Ürünler	Bin Ton/Yıl
Boraks Dekahidrat (Bandırma)	115
Borik Asit (Bandırma)	95
Borik Asit (Emet)	240
Sodyum Perborat (Bandırma)	35
Bor oksit (Bandırma)	2
Boraks Pentahidrat (Kırka)	840
Kalsine Tınkal (Kırka)	5
Öğütülmüş Kolemanit (Bigadiç)	700
Boraks Dekahidrat (Kırka)	80
Susuz Boraks	5
Zirai Bor	8
TOPLAM	2.125

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nün bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün üretimi, 2012 yılında yaklaşık 1,8 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Şekil 2.1'de 2000-2012 dönemini kapsayan bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün üretim kapasiteleri ve fiili üretimler verilmiştir [2].



Şekil 2.1 : Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'nün bor kimyasalları ve eşdeğeri ürünler için kurulu kapasite ve üretimler [2].

2.1.4 Dünya bor rezervleri ve Türkiye'nin bor sektöründeki konumu

Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye, Rusya ve A.B.D'de olup dünya ticari bor rezervleri 4 bölgede toplanmaktadır. Bunlar; ABD Kaliforniya Eyaletinin güneyinde yer alan “Mojave Çölü”, Güney Amerika'da yer alan “And Kemerı”, Türkiye'nin de yer aldığı “Güney-Orta Asya Orojenik Kemerı” ve Doğu Rusya'dır [2]. Dünyaki bor cevher rezervleri incelendiğinde ülkeden ülkeye değişiklikler gösterdiği görülmektedir. Dolayısıyla güvenilir ve kesin rezerv değerleri ortaya koymak oldukça güçtür. Bu da bor elementinin ülkeler için taşıdığı stratejik önemi gözler önüne sermektedir [6]. Çizelge 2.6'da Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından 2012 yılında yayımlanan Bor Sektör Raporu'na göre dünya bor rezervlerinin tahmini değerleri görülmektedir. % 73'lük pay ile Türkiye, dünya toplam bor rezervi sıralamasında ilk sıradadır [2]. Oligopol'lerin olduğu bir pazarda, Türkiye çok önemli bir paya sahiptir. Ancak, rezerv ve cevher kalite avantajının yüksek olmasına rağmen; yurt içi ve yurt dışı pazarda istenen düzeyi henüz yakalayamamıştır.

Dünya bor üretim kapasitesinin 2012 yılında 4,9 milyon ton (2,3 milyon ton B₂O₃) olduğu tahmin edilmektedir. Çizelge 2.7'de Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından 2012 yılında yayımlanan rapora göre dünya bor üretim kapasiteleri görülmektedir [2]. Türkiye diğer ülkelere oranla, yataklarının sığ olması ve açık ocak işletmesine elverişli zengin rezervlerinin bulunması sebebiyle üretim maliyetleri açısından oldukça avantajlı konumdadır [4].

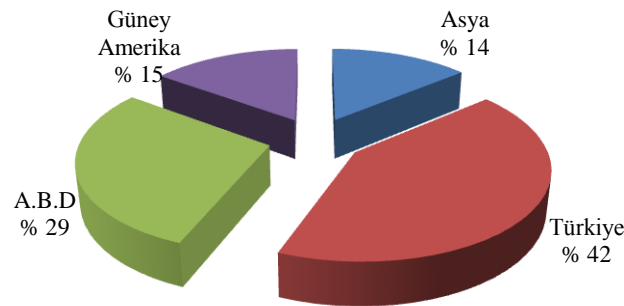
Çizelge 2.6 : Dünya bor rezervleri (2012) [2].

Ülkeler	Toplam Rezerv (Bin ton B ₂ O ₃)	Dağılım (%)
Türkiye	935.800	72,5
A.B.D	80.000	6,2
Rusya	100.000	7,7
Çin	47.000	3,6
Arjantin	9.000	0,7
Bolivya	19.000	1,5
Şili	41.000	3,2
Peru	22.000	1,7
Kazakistan	15.000	1,2
Sırbistan	22.000	1,7
TOPLAM	1.290.800	100

Çizelge 2.7 : Dünya bor üretim kapasiteleri (2012) [2].

Ülkeler	Kurulu Kapasite (Bin Ton B ₂ O ₃)
Türkiye	973
A.B.D	673
Güney Amerika	340
Asya	312
Dünya Toplamı	2.298

Dünya fiili bor üretimi 2012 yaklaşık 3,8 milyon ton (1,8 milyon ton B₂O₃) civarında gerçekleşmiştir. Şekil 2.2’de görüldüğü üzere fiili bor üretiminin B₂O₃ bazda bölgesel dağılımı; Avrupa (Türkiye) % 42 pay ile birinci sırada yer alırken, bunu ABD % 29, Güney Amerika % 15 ve Asya % 14 payla takip etmiştir [2].



Şekil 2.2 : Dünya bor üretiminin bölgelere göre dağılımı (B₂O₃ bazda, %) [2].

Dünya bor talebinin % 46’sının Eti Maden, % 23’ünün RT Borax, % 31’inin de diğer üreticiler tarafından karşılandığı tahmin edilmektedir [2].

Türkiye’nin dışındaki ülkelerde dünyanın ancak 50-60 yıllık ihtiyacını karşılayabilecek bor rezervi varken buna karşılık ülkemizde tüm dünyanın 450 yıllık

ihtiyacını karşılayabilecek rezerv bulunmasıdır. Yani bugünkü üretim ve tüketim hızıyla 60 yıl sonra Türkiye'den başka hiçbir ülkede bor madeni kalmayacaktır ve Türkiye bu konuda dünyada tekel konuma geçecektir [6].

2.2 Borik Asit

2.2.1 Borik asitin fiziksel ve kimyasal yapısı

Borik asitin diğer isimleri ortoborik asit ve borasik asittir. Molekül ağırlığı 61,83 g/mol, özgül ağırlığı 1,44 g/cm³'dür. H₃BO₃'ün B₂O₃ içeriği % 56,3 olmakla birlikte; erime noktası 171 °C, oluşum ısısı -1089 kJ/mol, çözünme ısısı ise +22,2 kJ/mol'dür [7]. Borik asit kristal yapıda, kokusuz, beyaz bir maddedir [8]. Kristal yapısı triklinik sisteme aittir. Birim hücre dört molekül H₃BO₃ içerir [7].

Oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü azdır ancak sıcaklık yükseldikçe çözünürlüğü de önemli ölçüde artmaktadır. Bu nedenle sanayide, borik asidi kristallendirmek için genellikle 80 °C'de doymuş çözeltiyi 40 °C'ye soğutmak yeterli görülmektedir [9,10].

Çizelge 2.8 : Borik asidin sudaki çözünürlüğü [11].

Sıcaklık (°C)	Doymuş Çözeltideki % H ₃ BO ₃
25	5,43
30	6,34
35	7,19
40	8,17
45	9,32
50	10,23
55	11,54
60	12,96
65	14,42
70	15,75
80	19,06
90	23,27
100	27,52
103,3 (K.N.)	31,0

Borik asit çözeltilerindeki aşırı doymuşluk sınırı çok düşüktür ve bu değer en fazla 0,8 °C'dir. Endüstriyel kristalizasyonda verilen aşırı doymuşluk değeri ise çok daha düşük olup 0,1-0,2 °C seviyesindedir. Bu sebepten çözeltilerin borulardan ve filtrelerden geçirilmesi esnasında kristalize olmasının önüne geçilmesi için doymuşluk sıcaklığından ortalama 10 °C daha yüksek sıcaklıkta tutulmalıdır [11].

Borik asit oldukça zayıf bir asittir. Çizelge 2.9'da farklı derişimlerdeki borik asit çözeltilerinin 90 °C'deki pH değerleri görölmektedir [11]. Konsantre borik asit çözeltilerinin pH değeri ise asetik asitin pH değerine yaklaşmaktadır [12].

Çizelge 2.9 : 90 °C'deki borik asit çözeltilerinin pH değerleri [11].

H₃BO₃ Konsantrasyonu (% ađ.)	pH
0	6,65
2,38	4,46
3,53	4,11
4,65	3,90
6,82	3,52
8,89	3,23
9,89	3,09
10,87	2,98
12,77	2,78
14,58	2,58
15,46	2,49
16,33	2,42
18,00	2,24

Borik asit endüstride en çok kullanılan bor ürünlerinden biridir. Borakstan, kernitten, kolemanitten, üleksitten, borasitten ve boraks ihtiva eden göl sularından çeşitli metodlarla elde edilir, granüle veya kristalize olarak pazarlanır [13].

2.2.2 Borik asit üretim yöntemleri

Borik asit, bor minerallerinin borik asitten daha güçlü bir asit çözeltilisiyle reaksiyonu sonucu oluşmaktadır [14]. Cevherdeki yan minerallerin kullanılan asitle reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerdeki safsızlıklar proses detayını ve verimini etkileyen ana nedendir. Gerçekte borik asit o denli zayıf bir asittir ki CO₂ bile bu reaksiyonu gerçekleştirmeye yeterlidir. Kullanılan asite göre farklı üretim prosesleri oluşur. Genellikle H₂SO₄ diğer asitlere kıyasla ucuz maliyeti sebebiyle tercih edilmektedir. Çizelge 2.10'da çeşitli bor minerallerinin hidroklorik asit, fosforik asit, sülfürik asit, propionik asit, asetik asit ve nitrik asit gibi asit çözeltileriyle borik asit oluşum reaksiyonları üzerine yapılan bazı çalışmalar gösterilmiştir. Bu çalışmalarda genel olarak reaksiyon kinetiği belirlenmiş, reaksiyon hızı üzerine karışırma hızı, reaksiyon sıcaklığı, kullanılan hammaddenin tanecik boyutu, asit konsantrasyonu gibi parametrelerin etkileri incelenmiş, çalışmaların bazılarında ise bor minerallerinin içindeki yan minerallerden kaynaklanan safsızlıkların çözeltiliye geçiş hızları belirlenmiştir.

Çizelge 2.10 : Çeşitli bor mineralleri ve farklı asit/asit karışımları kullanılarak yapılan çalışmalardan bazı örnekler [15].

Bor Minerali	Asit	Araştırmacı
Kolemanit	Sülfürik asit	Taylan ve diğ. (2004) [16]
	Fosforik asit	Temur ve diğ. (2000) [17]
	Asetik asit	Bay (2002) [18]
	Propionik asit	Ertekin (2005) [19] Kuş kay Çelikoyan (2008) [15]
	Okzalik asit	Alkan ve Doğan (2004) [20]
Tinkal	Okzalik asit	Abalı ve diğ. (2006) [21]
	Propionik asit	ZareNezhad (2004) [22]
	Okzalik asit Propionik asit	ZareNezhad (1995) [23]
Üleksit	Hidroklorik asit, Sülfürik asit, Nitrik asit, Fosforik asit	Imamutdinova (1967) [24]
	Sülfürik asit	Tunç ve diğ. (2001) [25]
	Okzalik asit	Alkan ve diğ. (2004) [26]

2.2.2.1 Tinkalden borik asit üretimi

Literatürde tinkal konsantresinden başlayarak borik asit eldesinde farklı birçok yöntem uygulanmaktadır. Uygulanan bir yöntem tinkal konsantresinin nitrik asit veya klorik asit ile çözülerek borik asit elde edilmesidir [27]. Ancak bu kuvvetli asitler kullanılan ekipmanların ömrünü kısaltmakta, borik asit maliyetini ise arttırmaktadır. Diğer bir yöntem ise tinkal konsantresinin 80 °C'deki sulu çözeltisinin elektrolizi ile borik asit üretilmesidir [28]. Fakat bu yöntemin enerji sarfiyatı çok yüksektir. Bu nedenle, genelde tinkalden başlayarak borik asit eldesinde sülfürik asit kullanılmıştır.

Tinkalden borik asit üretimi aşağıdaki (2.1) reaksiyon denklemine göre yapılmaktadır.



Bu denkleme göre 4 mol H_3BO_3 üretmek için 1 mol H_2SO_4 kullanılması gerekmektedir. Oysa kolemanitten borik asit üretiminde 3 mol H_3BO_3 üretmek için 1 mol H_2SO_4 kullanılması gerekmektedir. Borik asit üretiminde tinkal kullanımı ile % 33 kadar H_2SO_4 tasarrufu sağlanmaktadır. Bu açıdan borik asit üretimi için tinkal kullanımı daha uygundur. Ayrıca bu yöntemde yan ürün olarak Na_2SO_4 üretilmekte ve bu madde deterjan, kağıt gibi sanayilerde kullanılması açısından değerli bir üründür. Kolemanitten sülfürik asitle borik asit üretiminde açığa çıkan jipsin ticari değeri bulunmamakta ve ayrıca atık madde problemi çıkarmaktadır.

Ancak kolemanit kullanımında açığa çıkan jips, çok düşük çözünürlüğe sahip olduğu için kolayca ayrılmakta ve proste güçlüğ doğurmamaktadır. Buna karşılık tinkal kullanımında ortaya çıkan Na_2SO_4 oldukça yüksek çözünürlüğe sahiptir [10]. Kolemanit yerine tinkal kullanılarak borik asit üretiminin, sülfürik asit ve enerji tasarrufu, elde edilecek Na_2SO_4 'ün değerli bir ürün olması, çevre kirliliğine engel olunması yönünden daha avantajlı görülmektedir [29]. Ancak ülkemizde olduğu gibi doğal sodyum sülfat kaynakları olan yerlerde tinkalden borik asit üretmenin avantajı kaybolmaktadır [30].

Literatürde sülfürik asit kullanılarak tinkalden borik asit ve sodyum sülfat üretiminde genel olarak iki farklı yöntem uygulanmaktadır. Birinci yöntem sodyum sülfatın sıcakta üretimini kapsamaktadır. Bu yöntemde dayanılan temel nokta borik asitin çözünürlüğünün sıcaklıkla artması ($100\text{ }^\circ\text{C}$ 'a kadar), sodyum sülfatın çözünürlüğünün ise yaklaşık $33\text{ }^\circ\text{C}$ 'a kadar artması, fakat bu sıcaklıktan sonra hafifçe azalmasıdır. Bu yöntemde yüksek sıcaklıkta ($95\text{-}99\text{ }^\circ\text{C}$) yürütülen reaksiyonla elde edilen çözeltiden düşük sıcaklıklarda ($35\text{-}45\text{ }^\circ\text{C}$) borik asit kristallendirildikten sonra, çözeltinin tekrar kaynatılarak suyunun buharlaştırılıp sodyum sülfata doymun hale getirilmesinden sonra sodyum sülfatın kristallendirilmesi yoluyla elde edilmektedir [31,32].

Uygulanan ikinci yöntem ise sodyum sülfatın borik asit çözeltisinden soğukta kristallendirilerek ayrılmasını öngörmektedir. Bu yöntemde, çözeltide borik asit kristalleri elde edildikten sonra çözeltinin daha düşük sıcaklıklara soğutulması ile sodyum sülfat elde edilir. Burada elde edilen yapı sodyum sülfat dekahidrat halindedir. Sodyum sülfat dekahidrat fazla bir kullanım alanına sahip olmadığından yüksek sıcaklıklara ısıtılarak susuz hale getirilmesi gerekmektedir. Bu ise ilave bir proses maliyeti anlamına geldiğinden prosesi dezavantajlı duruma getirmektedir. Ayrıca, soğukta uygulanan yöntemde borik asit eldesinden sonra sodyum sülfat eldesi için kullanılacak çözelti içerisindeki fazla asidin çeşitli ilaveler ile (örneğin, saf boraks dekahidrat, metaborat, sodyum hidroksit) nötr hale getirilmesi gerekmektedir. Bunun nedeni, sodyum sülfat ile birlikte borik asit kristalizasyonunun engellenmesidir. Bir diğere nedeni ise proses evaporatörüne nötral çözelti döngüsü sağlamak amacıyla [33].

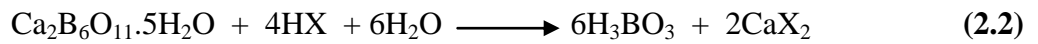
Tübitak, tinkalden borik asit ve sodyum nitrat üretimi üzerine bir ön çalışma yapmıştır. Proses, tinkal mineralinin nitrik asit ile asitlendirilmesi ve meydana gelen

borik asit ile sodyum nitratın farklı çözünürlüklerinden yararlanarak selektif kristalizasyonuna dayanmaktadır. Çalışmada nitrik asit prosese iki aşamada verilmiştir. Birinci safhada ortam pH'sı nötr tutulup tinkal mineralindeki yan minerallerin çözünmesi önlenmiş, bu safsızlıklar çöktürülüp süzülükten sonra asidin geri kalanı prosese verilmiştir. Reaksiyon sonucu oluşan borik asit kristallendirilmiş ve süzümüştür. Sodyum nitratın kristallenmesi için sistemdeki fazla su uçurulmuştur. Bu sırada borik asidin kristallenmemesi için buharlaştırma öncesi tinkal ilavesi ile pH değeri yükseltilmiş ve borik asit çözünürlüğü arttırılmıştır. Çeşitli yıkama işlemleri ile borik asit ve sodyum nitrat ürünleri saflaştırılmış ve kurutulmuştur [34].

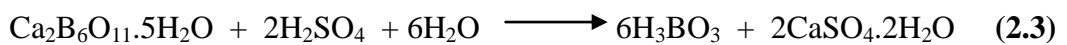
Tinkalden borik asit üretimi, sülfürik asitle yapılan ticari prosese alternatif olarak, zayıf bir asit olan propiyonik asit kullanılarak kesikli tipte bir reaktörde araştırılmıştır. Çalışmada proses değişkenleri olan karıştırma hızı, sıcaklık, propiyonik asit konsantrasyonu ve reaksiyona sokulan boraks kristallerinin boyut dağılımı, ürün olan borik asidin kristal boyut dağılımının ve dönüşüm oranının fonksiyonu olarak incelenmiş ve prosesi tanımlayan bir matematiksel model geliştirilmiştir. Ayrıca bu çalışmada, petrokimya işletmelerinde yan ürün olarak büyük miktarlarda propiyonik asit üretilmesi sebebiyle, borik asit üretim tesislerinin bu işletmelerin yakınlarına kurulmasının ekonomik olarak daha doğru olacağı önerilmiştir [22].

2.2.2.2 Kolemanitten borik asit üretimi

Kolemanit ticari önemi olan en önemli bor minerallerinden biridir. Borik asitin kolemanitten üretimi (2.2) reaksiyonuna göre borik asitten daha kuvvetli bir asidin kolemanitle etkileşmesiyle oluşur [18].

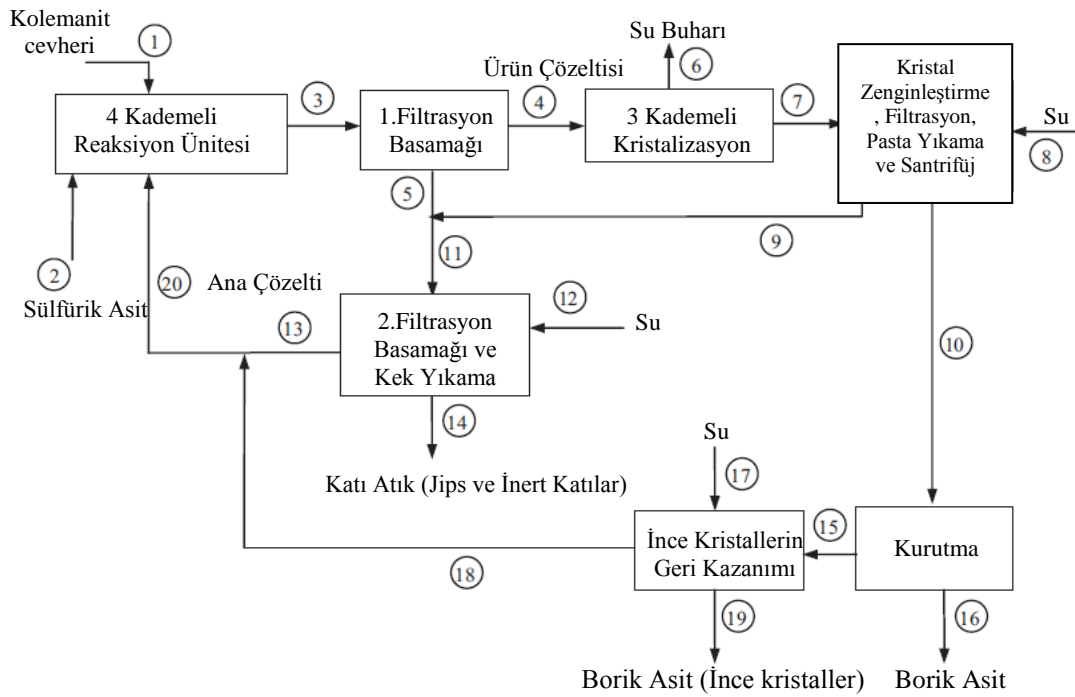


Endüstride bu reaksiyonda kullanılan asit, ucuzluğu ve kazandırdığı avantajlar sebebiyle kuvvetli bir asit olan H_2SO_4 'tür [18]. Ülkemizde de bu yolla borik asit üretilmektedir. Bu reaksiyon aşağıdaki (2.3) eşitliğine göre gerçekleşmektedir.



Kolemanitin sıcak H_2SO_4 çözeltileriyle reaksiyonu sonucunda oluşan borik asit çözeltide kalırken, çözünürlüğü düşük olan jips ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) çözeltide doygunluk

(veya belirli bir aşırı doygunluk) değerine ulaşarak kristallenmektedir. 80-95°C'lerde (reaksiyon koşullarında jipsin hemihidrata dönüşüm sıcaklığının yeterince altında) yürütülen reaksiyonda çöken jips, filtrasyon ile ayrıldıktan sonra berrak çözelti soğutularak borik asit kristallendirilmektedir. Reaksiyon sonucu oluşan jipsin düşük çözünürlüğe sahip olması çözültiden kolayca ayrılabilmesini sağlayarak proses kolaylığı sağlamaktadır. Üretim prosesinin basitleştirilmiş diyagramı Şekil 2.3'te verilmiştir. Reaksiyon 4 kademe de gerçekleşmektedir. Toplam reaksiyon süresi jipsin aşırı doygunluğunu gidermek ve yine jipsin borik asit kristalizasyonu boyunca çökmesini engellemek için 3-3,5 saat arasındadır [35].



Şekil 2.3 : Borik asit üretim prosesinin basitleştirilmiş diyagramı [35].

Kolemanit cevherindeki yan mineralleri (genellikle kil ve feldispat minerali) içeren inert katılar reaksiyona girmeden kalmaktadır. Reaksiyon basamağının ardından, çöken jips ve inert katılar filtre edilir. Islak kekten (5 nolu akım) borik asidi geri kazanmak için 9 nolu akımla karıştırılır ve ikinci bir filtrasyona tabi tutulur. İkinci filtrasyonda elde edilen kek yıkanır ve filtrat reaksiyon basamağına geri dönüş yaptırılır. Ürün çözültisi (4 nolu akım) (yaklaşık olarak % 18 borik asit içeriği) son sıcaklığın 35 °C olduğu 3 kademeli kristalizörde kristalize edilir. 7 nolu akımın kristal oranı hidrosiklonda % 40'a ulaşır ve filtre edilip yıkanır. Sonuç olarak nem içeriği santrifüjde yaklaşık olarak % 5-7'ye düşürülür. Nemli ürün akışkan yataklı

kurutucuda kurutulur. Akışkan yataklı kurutucudan hava ile kaçan ince kristaller sırasıyla siklon ve gaz yıkayıcı ile geri kazanılır. Gaz yıkayıcıdan alınan çözelti, 13 nolu akım ile karıştırılır ve yaklaşık olarak % 10 borik asit içeren ana çözelti olarak reaksiyon ünitesine geri dönüş yaptırılır [35].

Kolemanitten borik asit üretilmesinde uygulanan proseslerden bir diğeri ise şu şekildedir; ilk olarak kolemanit 10 mm'ye kadar öğütülmektedir. Öğütülen kolemanit döner bir fırında 600-700 °C'de kalsine edilmektedir [36]. Elde edilen kalsine kolemanit, karıştırıcı reaktörlerde 90 °C'ye kadar ısıtılarak, % 96'lık H₂SO₄ ile reaksiyona girmektedir. Bu reaksiyon sonucunda jips (CaSO₄.2H₂O) oluşumu gerçekleşmektedir. Jips döner basınçlı filtrelerde süzildükten sonra ele geçen ana çözelti, adyabatik vakum soğutmalı kristalizörlerde 40 °C'ye soğutulularak borik asit kristallendirilmekte, santrifüjlerde doymun çözeltilisinden ayrılan yaklaşık % 5 nem içeren borik asit döner tepsi kurutucularında havayla kurutulmakta ve depolanmaktadır [29]. Bu proseste kolemanitin kalsinasyonu için önemli miktarda bir enerji sarfıyatı vardır.

Kolemanit mineralinin cevher bileşimi borik asit üretiminde bazı sorunlar yaratmaktadır. Kolemanit cevherinde montmorillonit grubu kil mineralleri, stronsiyum boratlar, magnezyum boratlar, dolomit, kalsit ve arsenik bileşikleri bulunmaktadır. Yan minerallerin sülfürik asit ile reaksiyonu sonucu veya borik asit ile çözündürülmesi ile çözeltiliye iyonlar geçmektedir ve bu iyonlar prosesin verimini önemli ölçüde etkilemektedir [37].

Reaksiyon ortamındaki H₂SO₄ konsantrasyonu yükseldikçe kil mineralleri daha çok bozunur ve MgSO₄ ve diğere yüksek çözünürlüklü sülfatların ortama geçiş hızı artar. Safsızlıkların tek çıkış yolu cevherden gelen killer ve reaksiyon sırasında oluşan çökeltilerden oluşan katı fazla birlikte atılmasıdır. Yüksek çözünürlüklü safsızlıkların borik asit kristallerinden yıkanarak ayrılması teorik olarak mümkündür. Ancak yıkama çözeltileri prostesten atılmadığı sürece çözüm oluşturmamaktadır. Bu durumda kaçınılmaz olarak ana çözelti deşarjı gerekir. Ancak bu da hem verimin düşmesine hem de çevresel sorunlara sebebiyet vermektedir. Ayrıca sistemin yıkama kademesinde yeterli ürün saflığını sağlayacak aşırı su kullanımı prosesin su dengesini de değiştirmektedir [15].

Üretimde karşılaşılan problemlerin çözümü için reaksiyon, cevherdeki yan minerallere etki etmeyecek ortamda yürütülmelidir. Bu da cevherin, yan mineralleri

etkilemeyecek kadar zayıf ancak borik asitten daha kuvvetli asitlerle reaksiyonu ile sağlanabilir. Bu görüşten yola çıkılarak kullanılabilen en uygun asitler asetik asit ve propionik asit gibi organik asitlerdir [37]. Bu konuda yapılan çalışmalar sonucu elde edilen veriler, organik asitler varlığında yürütülen reaksiyonlarda çözeltiye safsızlık girişinin kontrol edilebileceğini göstermiştir [19,38].

2.2.2.3 Borakslı göl sularından borik asit üretimi

Göl sularından boraks üretimi sırasında elde edilen sıcak, doymuş boraks eriyiğine H_2SO_4 ile muamele edilir. Karışım vakum kristalizatörlerinde soğutulur. Borik asit Na_2SO_4 'ten önce kristalleşir. Ortamın sıcaklığı Na_2SO_4 'ün kristalleşme sıcaklığının üstünde tutularak karışımdan süzme veya santrifüj yoluyla borik asit kristalleri ayrılır. Safılaştırmak için kristaller suda çözülür, çözüntü süzülür ve borik asit tekrar kristalleştirilir. Ana çözümden de Na_2SO_4 elde edilir. Bu metot daha çok göl sularından boraks üretiminde yan ürün olarak borik asit elde etmek üzere uygulanır [13].

2.2.3 Borik asit kullanım alanları

Borik asit ısıya dayanıklı borosilikat camı ve aynı zamanda cam elyafı üretiminde kullanılır. Ahşap malzemeyi havaya karşı korumada ve kumaşları ateşe dayanıklı hale getirmede de borik asit kullanılmaktadır. Borik asit tekstil, kozmetik, antiseptikler, naylon, fotoğrafçılık, emaye ve sır, nükleer uygulamalar ve tekstil tipi cam elyaf olmak üzere pek çok alanda kullanılmaktadır [2].

2.3 Faz Diyagramları

Kimya mühendisliğinde bir çok problem, sistemin denge değerlerinin bilinmesi ile çözümlenebilir. Örneğin; ikili bir karışımın distilasyonla ayrılmasında; belirli bir sıvı bileşimi ile dengede bulunan buhar fazının bilinmesi ile problem kolaylıkla çözülür, ya da kristalizasyonda belirli bir çözelti ile dengede bulunan kristal fazının bileşiminin bilinmesi, bir kristalizasyonun yürüyüşünün anlaşılmasını sağlar. Aynı tip örneklere katı-sıvı ya da sıvı-sıvı ekstraksiyonlarında da verebiliriz [39].

Faz diyagramları, değişik sıcaklık, basınç ve bileşimlerinde hangi fazların bulunduğunu çizgilerle gösteren şekillerdir. Faz diyagramlarının çoğu denge koşullarına göre çizilmiştir ve mühendisler ve bilim adamları tarafından malzeme

davranışını çeşitli yönleriyle anlamak ve tahmin etmek için kullanılır. Faz diyagramlarından elde edilebilecek bazı önemli bilgiler şunlardır [40];

- Yavaş soğuma koşullarında (denge) değişik sıcaklıklarda ve bileşimlerde hangi fazların mevcut olduğu.
- Bir elementin (veya bileşiğin) bir diğerinin içindeki denge durumundaki çözünürlüğü.
- Denge koşullarında soğumakta olan bir alaşımın katılaşmaya başladığı sıcaklık ile katılaşmanın devam ettiği sıcaklık aralığı.
- Farklı fazların hangi sıcaklıklarda erimeye başladığı [40].

Basit sistemler için, örneğin; bir veya iki komponentli sistemler gibi, sistemin anlaşılması son derece kolay olmasına rağmen, komponent sayısı arttıkça sistemin denge durumuna etki eden faktörlerin ilk bakışta görülmesi güçleşmektedir [39].

Bu güçlük, Gibbs'in ortaya attığı faz kuralı ile yenilebilmiştir. Bu sayede, her cins denge sınıflara ayrılarak incelenebilmiş, görünüşte tamamen farklı olan sistemlerdeki benzerlikler veya tamamen benzer sistemlerdeki farklılıklar açıklanabilmiştir [39].

2.3.1 Temel kavramlar

2.3.1.1 Faz

Bir heterojen sistem, her biri homojen olan farklı kısımlardan oluşur ve bu homojen kısımlar belirli sınırlarla ayrılmıştır. Bu homojen, fiziksel olarak farklı, mekanik olarak ayrılabilen kısımlara faz denir. Fazlar fiziksel ve kimyasal olarak farklı olmalıdır. Buradaki kimyasal olarak farklı olmalı deyiminden sistemin kimyasal olarak basit olacağı anlaşılmalıdır. Örneğin; çok sayıdaki farklı gazların karışımı gerçekte tek fazdır. Yine KCl ve NaCl çözeltisinde iki farklı madde olmasına karşın tek faz vardır [39].

Genel olarak şunları söyleyebiliriz; Gaz karışımları birbirleri ile her oranda karıştıkları için tek fazlıdır, sıvı karışımlarında belirli yüzeyle birbirinden ayrılmış her tabaka ayrı bir fazdır ve faz sayısı komponent sayısını aşamaz. Katı karışımlarında ise ne kadar farklı madde mevcutsa o kadar faz vardır ve faz sayısı bu durumda (komponent sayısı + 2) yi aşamaz [39].

2.3.1.2 Komponent

Komponent, sistemi oluşturan elementler veya bileşiklerin her biri değil, farklı fazlardaki konsantrasyonu bağımsız olarak değiştirilebilen yapıcılardır. Örneğin;



reaksiyonunda CO_2 'nin konsantrasyonu CaCO_3 ve CaO 'dan bağımsız değildir. Bu nedenle bu durumdaki komponent sayısı 3 değil 2'dir. Kaide olarak şunu verebiliriz ki; bir sistemin komponentleri, sistemi meydana getiren her fazın bileşimini ifade edecek şekilde, bağımsız olarak değişen en küçük sayıdaki yapıcı olarak seçilir [39].

2.3.1.3 Serbestlik derecesi

Sistemin şartlarını mükemmel olarak tanımlayabilmek için keyfi olarak sabit tutulması gereken sıcaklık, basınç ve komponentlerin konsantrasyonları gibi değişken faktörlerin sayısıdır. Örneğin; bir gazın basıncını sabit tutarsak hacmi sıcaklıkla değişir, ya da sıcaklığını sabit tutarsak hacmi basınçla değişir. Halbuki sıcaklığını ve basıncını aynı anda sabit tutarsak hacmi de sabit kalır. O halde bu durumda keyfi olarak iki değişkeni sabit tutunca sistemi tamamen tanımlayabiliyoruz. Başka bir deyimle, sistemin serbestlik derecesi 2'dir [39].

2.3.2 Gibbs faz kuralı

J. W. Gibbs, termodinamik incelemeler için seçilen bir sistemde denge halinde bir arada bulunabilecek fazların sayısını hesaplamaya imkan veren bir eşitlik geliştirmiştir. Gibbs faz kuralı adı verilen bu eşitlik şöyle ifade edilir [40]:

$$P + F = C + 2 \quad (2.5)$$

Eşitlikte P, seçilen bir sistemde bir arada bulunabilecek fazların sayısı; C, sistemdeki bileşenlerin sayısı; F, serbestlik derecesidir [40].

Çoğunlukla sistemdeki C bileşeni bir element, bileşik veya çözüldür. F serbestlik derecesi, seçilen sistemde denge halindeki fazların sayısını değiştirmeden diğerlerinden bağımsız olarak değiştirilebilecek değişkenlerin (basınç, sıcaklık ve bileşim) sayısıdır [40].

Çizelge 2.11'de faz kuralının tek bileşen içeren bir sisteme uygulanması sonucu hesaplanan serbestlik dereceleri (F) verilmiştir. Mesela saf bir gaz için C değeri, sistemde tek bir çeşit molekül veya bileşen olduğu için 1'dir. Böyle bir sistem tek bir

fazdan oluştuğuna göre, F değeri 2 olarak hesaplanır. Bu değer şu anlama gelmektedir: Bir gaz sistemini tanımlayabilmek için en az iki değişkenin bilinmesi gerekir. Bunlar da, basınç ve sıcaklıktır [41].

Çizelge 2.11 : Faz kuralının tek bileşen içeren bir sisteme uygulanması sonucu hesaplanan serbestlik dereceleri [41].

Sistem	Faz Sayısı	Serbestlik Derecesi (F)	Yorum
Gaz Sıvı Katı	1	$F=C-P+2$ $F=1-1+2=2$	Sistemin tek fazlılığını koruyabilmek için en az iki değişkenin sabit tutulması gerekir; örneğin basınç ve sıcaklık
Gaz ve Sıvı Sıvı ve Katı Gaz ve Katı	2	$F=C-P+2$ $F=1-2+2=1$	Sistemin iki fazlılığını koruyabilmek için en az bir değişkenin sabit tutulması gerekir; mesela basınç veya sıcaklık
Gaz, Sıvı ve Katı	3	$F=C-P+2$ $F=1-3+2=0$	Sistemin üç fazı aynı anda bulundurabilmesi için, koşulların hiçbirinin değiştirilmemesi gerekir. Koşullardan herhangi biri değişirse sistem iki veya tek faza döner.

2.3.3 Üç komponentli sistemler

Üç bileşenli sistemler sadece sıvı, sıvı-gaz ve sıvı-katı fazlardan olmak üzere üç bölümden oluşmaktadırlar. Bu çalışmada konumuz olan AX ve BX tuzlarının su ile karışmasıyla oluşan üç bileşenli sıvı-katı fazlarını içeren sistemler incelenecektir.

Üç bileşenli sistemlerin serbestlik dereceleri, içerdikleri faz sayılarına bağlı olarak değişir. Buna göre 1, 2 ve 3 fazlı bölgelerde serbestlik dereceleri Gibbs'in faz kuralından sırasıyla 4, 3 ve 2 olarak bulunur. Bu sistemlerde sıcaklık, basınç ve üç bileşenden herhangi ikisi bağımsız değişkenleri oluşturmaktadır. Bu durumda bir fazlı bölgeleri dört boyutlu uzayda, iki fazlı bölgeleri üç boyutlu uzayda ve üç fazlı bölgeleri ise iki boyutlu uzayda çizmek gerekir. Çizim zorluğundan dolayı, üç bileşenli faz diyagramları genellikle sabit basınç ve sıcaklıkta çizilir [42].

2.3.3.1 AX-BX-H₂O üçlü sistemlerinin çözünürlük diyagramlarının gösterilmesi

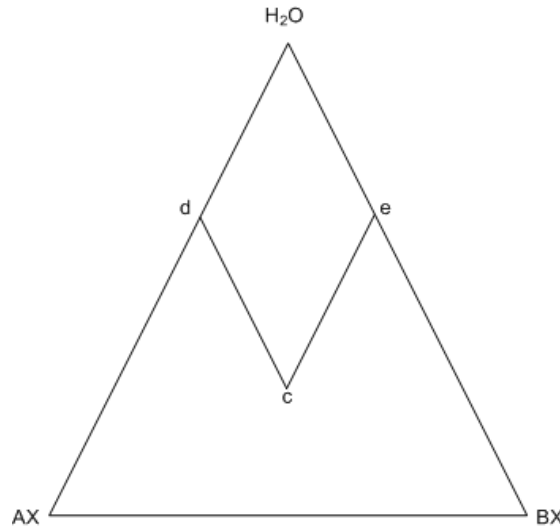
Sabit basınç ve sıcaklıkta üç bileşenli sistemlerin faz diyagramlarını iki boyutlu uzayda yani bir düzlem üzerinde çizmek için eşkenar üçgen (Gibbs yöntemi), dik ikizkenar üçgen (Rozeboom yöntemi) ve koordinat sistemi (Schreinemaker yöntemi) yöntemlerinden faydalanılabilir. Denge ilişkilerinin oluşturulması ve

yorumlanmasında en çok kullanılmakta olan eşkenar üçgen (Gibbs yöntemi) çizimlerinden faydalanır.

Gibbs yöntemi:

Faz kuralı uygulanacak olursa, serbestlik derecesi ($F = 3 - 1 + 2 = 4$) en fazla 4 olmaktadır. Böyle bir sistemi belirtmek için basınç, sıcaklık ve iki komponent konsantrasyonu kullanılmalıdır. Oysa Gibbs üçgeninde birbirinden bağımsız olarak ancak iki komponent konsantrasyonu değiştirilebilir ve üçüncü komponent konsantrasyonu diğer ikisine bağlıdır. O halde böyle bir diyagram ancak belirli bir sıcaklık ve basınç için kullanılabilir [39].

Sistemin çözünürlüğünü Gibbs yöntemi ile gösterebilmek için kenarlarında su ve AX, BX tuzlarının yer aldığı eşkenar üçgen kullanılır (Şekil 2.4). Üçgen içinde verilmiş olan her hangi bir **c** test noktasına uygun gelen sistemin bileşimini gösterebilmek için bu noktadan sistemin kenarlarına paralel hatlar çizilir ve elde edilen kesişme noktaları **d** noktası ile AX tuzunun, **e** noktası ile BX tuzunun çözünürlükleri belirtilir [43].

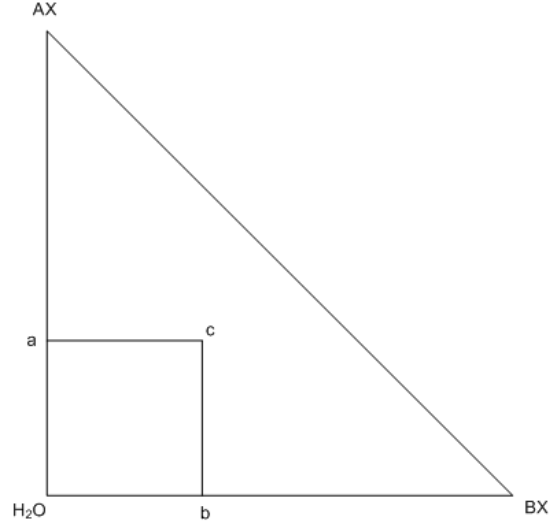


Şekil 2.4 : AX-BX-H₂O üçlü sisteminin çözünürlüğünün Gibbs yöntemi ile gösterilmesi [43].

Roozeboom yöntemi:

Sistemin çözünürlüğünü Roozeboom yöntemi ile gösterebilmek için dik üçgen kullanılır. Diyagramın 90° olan köşesinde H₂O yer almakta, H₂O-AX ve BX-H₂O kenarları üzerinde ise sırasıyla AX ve BX tuzlarının saf sudaki çözünürlükleri yer almaktadır (Şekil 2.5) [43].

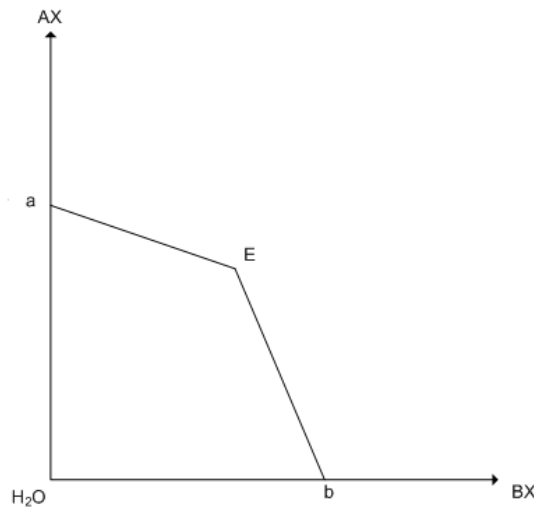
AX tuzunun miktarı H₂O-AX kenarı üzerindeki **a** ile, BX tuzunun miktarı ise H₂O-BX kenarı üzerindeki **b** noktası ile gösterilirken, üçgen içindeki **c** noktası ise AX-BX-H₂O sisteminin bileşimini göstermektedir [43].



Şekil 2.5 : AX-BX-H₂O üçlü sisteminin çözünürlüğünün Roozeboom yöntemi ile gösterilmesi [43].

Schreinemakers yöntemi:

Sistemin çözünürlüğünü Schreinemakers yöntemi ile gösterebilmek için, absis-ordinat koordinat sistemi kullanılır. Şekil 2.6'da görülen ordinat eksenindeki **a** noktası AX tuzunun derişimini, absis eksenindeki **b** noktası ise BX tuzunun derişimini göstermektedir. Bu yöntemde AX ve BX tuzlarının miktarları 100 mol suya denk gelen tuzların mol sayıları şeklinde ifade edilmektedir [43].



Şekil 2.6 : AX-BX-H₂O üçlü sisteminin çözünürlüğünün Schreinemakers yöntemi ile gösterilmesi [43].

Şekil 2.6'da görülen E noktası ötektik noktadır. Bu nokta sistemin sıvı fazının, AX ve BX tuzlarının her ikisi ile de doymun durumda olduğunu gösterirken, her iki tuzun katı faz ile de dengede bulunduğunu göstermektedir [43].

3. ÖNERİLEN PROSESİN TEMELLERİ

Türkiye'de rezerv açısından en çok bulunan bor mineralleri tinkal ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve kolemanit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)'tir. Tinkal, Türkiye'de Kırka'da çıkarılmaktadır. Kırka'daki tinkal rezervi mineral bazında 841.326.769 tondur [2].

Borik asit, bor minerallerinin borik asitten daha güçlü bir asit çözeltisiyle reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Ülkemizde ise borik asit, kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonu sonucu üretilmektedir. Reaksiyonda oluşan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (jips) çözünürlüğü düşük olduğu için çözülden kolaylıkla ayrılmaktadır. Bu prosesin dezavantajı; oluşan jipsin cevherden gelen kil mineralleri ile kirlenmesi ve ekonomik bir değer taşımamasıdır.

Diğer yandan borik asit üretiminde boraks kullanıldığında kolemanit prosesinde görüldüğü gibi çözünmeyen tuz oluşmamakta ve yan ürün olarak kullanılan asitin cinsine bağlı olarak sodyum tuzları üretilebilmektedir. Tinkalden H_2SO_4 , HCl ve CO_2 kullanımı ile borik asit üretim prosesleri mevcuttur. Tinkalden HNO_3 kullanımı ile H_3BO_3 ve NaNO_3 üretim prosesinin detayları üzerinde şimdiye kadar çalışılmamıştır.

NaNO_3 , gübre olarak yüksek ticari değere sahiptir. Çizelge 3.1'de NaNO_3 'ün 2006-2011 yılları arasındaki dış ticaret istatistiklerinden derlenen ithalat bilgileri yer almaktadır [44]. İthalat bilgileri incelendiğinde Türkiye'ye ciddi miktarlarda NaNO_3 ithal edildiği görülmektedir. NaNO_3 açısından böylesine bir açığın bulunduğu ülkemizde, tinkalden HNO_3 kullanımı ile H_3BO_3 ve NaNO_3 üretim prosesinin oldukça mantıklı ve ekonomik açıdan değerli olacağı düşünülerek üzerinde çalışılmaya başlanmış ve üretim prosesi geliştirilmiştir.

Çalışılan sistem, Eşitlik (3.1)'deki reaksiyondan görüleceği üzere tersinir 4 komponentli bir sistemdir. Ancak stokiyometrik oranda çalışıldığında sistem 3 komponentli (Pseudoternary sistem) olarak gözönüne alınmış ve faz diyagramları üçgen diyagram üzerinde gösterilmiştir.



Çizelge 3.1 : NaNO₃'ün 2006-2011 yılları arasındaki ithalat bilgileri [44].

Yıl	Ürün Adı	İthalat Miktarı (kg)	İthalat Fiyatı (\$)	\$/ton NaNO ₃
2006	Diğer sodyum nitrat; ağırlık itibariyle azot oranı >% 16, 3	3437499	881487	256,43
2006	Tabii sodyum nitrat; ağırlık itibariyle azot oranı >% 16, 3	247850	108275	436,86
2006	Diğer sodyum nitrat; ağırlık itibariyle azot oranı =<% 16, 3	220006	97486	443,11
2007	Diğer sodyum nitrat; ağırlık itibariyle azot oranı >% 16, 3	3497930	933275	266,81
2007	Diğer sodyum nitrat; ağırlık itibariyle azot oranı =<% 16, 3	382880	169203	441,92
2007	Tabii sodyum nitrat; ağırlık itibariyle azot oranı >% 16, 3	49072	38247	779,41
2008	Diğer sodyum nitrat; ağırlık itibariyle azot oranı >% 16, 3	3034287	1079517	355,77
2008	Diğer sodyum nitrat; ağırlık itibariyle azot oranı =<% 16, 3	360000	294480	818,00
2008	Tabii sodyum nitrat; ağırlık itibariyle azot oranı >% 16, 3	224748	195590	870,26
2009	Diğer sodyum nitrat; ağırlık itibariyle azot oranı >% 16, 3	2707082	1362443	503,29
2009	Diğer sodyum nitrat; ağırlık itibariyle azot oranı =<% 16, 3	674400	473808	702,56
2009	Tabii sodyum nitrat; ağırlık itibariyle azot oranı >% 16, 3	376746	315178	836,58
2010	Diğer sodyum nitrat; ağırlık itibariyle azot oranı >% 16, 3	2506300	1121177	447,34
2010	Diğer sodyum nitrat; ağırlık itibariyle azot oranı =<% 16, 3	320000	314052	981,41
2010	Tabii sodyum nitrat; ağırlık itibariyle azot oranı >% 16, 3	28500	38229	1341,37
2011	Diğer sodyum nitrat; ağırlık itibariyle azot oranı >% 16, 3	2265900	785560	346,69
2011	Diğer sodyum nitrat; ağırlık itibariyle azot oranı =<% 16, 3	460000	429452	933,59
2011	Tabii sodyum nitrat; ağırlık itibariyle azot oranı >% 16, 3	7505	11359	1513,52

Öncelikle prosesin yürüyüşü sırasında oluşan çözelti bileşimlerinin belirlenmesinde ve prosesin geliştirilmesinde yardımcı olacak, deneysel olarak çözünürlük davranışlarını gösteren üçgen diyagram oluşturulmalıdır. Üçgen diyagramın oluşturulmasının ardından ideal proses oluşturulur. Bu ideal prosesten yararlanarak

deneysel veriler veya deneyimler kullanılarak gerçek proses koşulları belirlenip üretim prosesi öngörölür.

Tinkalin yapısında tinkal mineralinin dışında dolomit, üleksit, kolemanit ve kil mineralleri bulunmaktadır. HNO_3 kuvvetli bir asit olduğundan tinkal içerisindeki bu yan mineralleri de çözmektedir. Yan minerallerin çözünmeleriyle gelecek safsızlık riskini önlemek amacıyla tinkal cevheri öncelikle suda çözme işlemeine tabi tutulur. Çöken dolomit, üleksit, kolemanit ve kil mineralleri süzölerek çözülden ayrılır. Ele geçen berrak çözülti ise HNO_3 ile reaksiyona sokulur.

Sonuç olarak tinkal cevheri kullanarak borik asit ve sodyum nitrat üretim prosesi;

1. Tinkal cevherinin çözüdüürölmesi, safsızlıklardan arındırılması ve berraklaştırılması,
2. Berraklaştırılmış ve safsızlıklardan arındırılmış çözültinin nitrik asit ile reaksiyonu sonucunda oluşan borik asitin kristalizasyonu ve piyasa isteklerine uygun bileşimdeki borik asit üretimi,
3. Borik asit üretiminden gelen ana çözülden sodyum nitrat kristalizasyonu ve piyasa isteklerine uygun bileşimdeki sodyum nitrat üretimi kademelerden oluşur.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1 Kullanılan Materyaller

Katı-sıvı faz dengelerinin çıkarılması amacıyla yapılan deneylerde analitik saflıkta H_3BO_3 (Merck, 1.00165.1000) , $NaNO_3$ (Merck, 1.06535.1000) kimyasalları ve $0,067 \mu S/cm$ iletkenliğe sahip saf su kullanılmıştır.

Hazırlanmış olan çözeltilerin istenilen sıcaklıkta dengeye gelmesi için çalkalamalı su banyosu (Julabo SW23) kullanılmıştır.

Dengeye gelen çözeltilerden numune alınması işleminde kullanılan aparatların denge sıcaklığında bulundurulması için etüv (Venticell) kullanılmıştır.

Deneyler sonrasında elde edilen numunelerin Na içeriği Alev fotometresi (EPPENDORF) ile tespit edilmiştir. Numunelerin bor içeriği ise otomatik büret (SCHOTT TITRONIC Universal) yardımıyla $0,1 N NaOH$ çözeltisi ile tayin edilmiştir.

4.2 Katı-Sıvı Faz Dengelerinin Çıkartılması

Bu çalışmada $40 ^\circ C$ ve $80 ^\circ C$ 'de $NaNO_3$, H_3BO_3 ve su üçlü karışımının faz diyagramlarını elde etmek için deneyler yapılmıştır. Deneyler sabit sıcaklık ve çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir. Çalkalama hızı $120 rpm$ olarak seçilmiştir. $40 ^\circ C$ için 13 farklı, $80 ^\circ C$ için ise 17 farklı bileşimde karışım hazırlanmıştır.

Karışımın denge koşulunun tespit edilebilmesi için seçilecek başlangıç bileşimlerinin çalışılacak sıcaklıklarda $NaNO_3$ ve H_3BO_3 'ce aşırı doymun vaziyette olması gerekmektedir. Dengeye getirilmiş numunelerin dibinde katı fazın varlığı kontrol edilmiştir.

Tartımlar $250 ml$ 'lik vidalı kapaklı cam erlenlerin içerisine alınmıştır. Çizelge 4.1 ve 4.2'de sırasıyla $40 ^\circ C$ ve $80 ^\circ C$ 'de gerçekleştirilen deneyler için bileşenlerin ağırlıkça miktarları verilmiştir.

250 ml'lik vidalı kapaklı erlenlerin içerisine alınan karışımlar karıştırılıp, çalışılacak sıcaklığa getirilen çalkalamalı su banyosu (Şekil 4.1) içerisine yerleştirilmiştir. Su banyosunun karıştırma hızı 120 rpm'e ayarlanıp her sıcaklık için karışımlar su banyosunda 3 gün bekletilmiştir. Üç gün sonra karışımlardan numuneler alınmıştır.

Çizelge 4.1 : 40 °C için karışım miktarları.

Karışım Miktarları (gr.)			
DENEY NO	NaNO₃	H₃BO₃	H₂O
1	53,00	1,00	46,02
2	87,00	3,00	60,11
3	85,50	12,00	52,53
4	75,00	22,51	52,51
5	50,00	8,01	42,02
6	42,00	10,03	48,03
7	37,00	15,00	48,02
8	80,00	12,00	108,00
9	74,00	16,00	110,04
10	60,00	20,00	120,03
11	50,04	22,01	128,03
12	40,02	24,00	136,20
13	20,00	26,04	154,36

Çizelge 4.2 : 80 °C için karışım miktarları.

Karışım Miktarları (gr.)			
DENEY NO	NaNO₃	H₃BO₃	H₂O
1	93,02	3,00	54,05
2	93,00	6,21	51,05
3	60,00	7,01	33,04
4	57,30	12,70	30,06
5	65,00	8,01	27,17
6	55,20	14,80	30,23
7	85,50	19,50	45,05
8	73,51	31,50	45,05
9	64,50	31,50	54,04
10	57,01	31,51	61,51
11	48,01	31,50	70,53
12	37,51	33,01	79,62
13	28,50	31,50	90,01
14	15,00	45,00	90,01
15	9,00	45,01	96,49
16	6,00	40,50	103,50
17	3,00	37,50	109,51

40 °C ve 80 °C sıcakları için hazırlanan numunelerin gerçek bileşimleri Çizelge 4.3 ve 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.3 : 40 °C için hazırlanan karışımların gerçek bileşimleri.

Karışım Bileşimleri (%)			
DENEY NO	NaNO₃	H₃BO₃	H₂O
1	52,99	1,00	46,01
2	57,96	2,00	40,04
3	56,99	8,00	35,01
4	50,00	15,00	35,00
5	49,98	8,01	42,01
6	41,98	10,03	48,00
7	36,99	15,00	48,01
8	40,00	6,00	54,00
9	36,99	8,00	55,01
10	30,00	10,00	60,01
11	25,01	11,00	63,99
12	19,99	11,99	68,03
13	9,98	12,99	77,03

Çizelge 4.4 : 80 °C için hazırlanan karışımların gerçek bileşimleri.

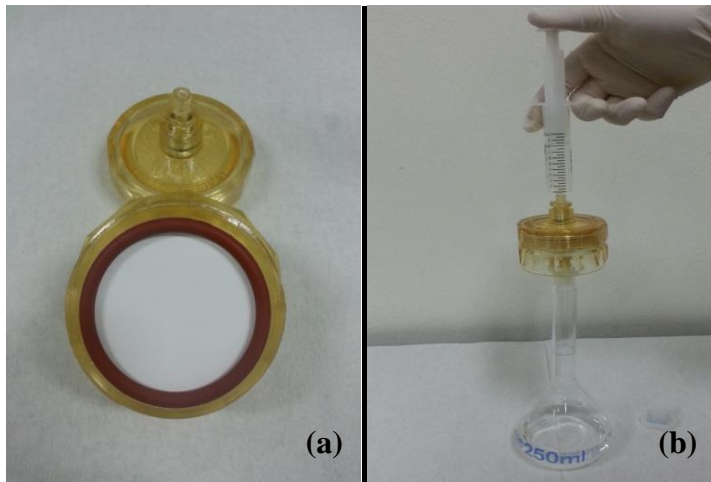
Karışım Bileşimleri (%)			
DENEY NO	NaNO₃	H₃BO₃	H₂O
1	61,98	2,00	36,02
2	61,89	4,13	33,97
3	59,97	7,01	33,02
4	57,27	12,69	30,04
5	64,89	7,99	27,12
6	55,07	14,77	30,16
7	56,98	13,00	30,02
8	48,99	20,99	30,02
9	42,99	20,99	36,02
10	38,00	21,00	41,00
11	32,00	21,00	47,01
12	24,98	21,99	53,03
13	19,00	21,00	60,00
14	10,00	30,00	60,00
15	5,98	29,91	64,11
16	4,00	27,00	69,00
17	2,00	25,00	73,00



Şekil 4.1 : Çalkalamalı su banyosu (Julabo SW23).

Dengeye ulaşmış karışımların sıvı fazından 10 mm'lik şırınga yardımıyla örnekler alınıp hızlı bir şekilde tartımları alınmış 250 ml'lik balon jojelerin içerisine süzümüştür. Bu işlem sırasında sıvı faz içerisinde bulunan kristal parçacıkların süzülmesi için Şekil 4.2'de gösterilen ve içerisinde 0,45 µm'lik filtre kağıdının bulunduğu şırınga tipi filtre tutucu kullanılmıştır.

Sıcaklık farkından dolayı oluşabilecek olumsuzlukları asgari düzeye indirmek için süzme işlemi sırasında kullanılan tüm malzemeler Şekil 4.3'te gösterilen etüv içerisinde çalışılan denge sıcaklığının 5-10 °C üzerinde bir sıcaklıkta bekletilmiştir. Ayrıca çözeltinin soğuması veya ısınmasının önüne geçilebilmesi için süzme işlemi çok hızlı (yaklaşık 10 saniye içinde) yapılmıştır. Süzülen numunelerin tartımı alındıktan sonra balon jojeler saf su ile tamamlanmıştır.



Şekil 4.2 : (a) Şırınga tipi filtre tutucu (b) süzme işlemi.



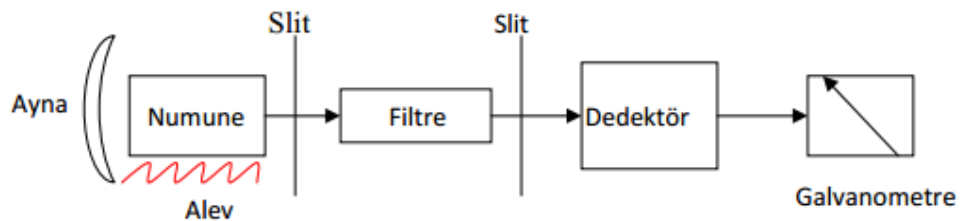
Şekil 4.3 : Etüv.

Çalkalamalı su banyosu içerisinde bulunan çözeltilerden numuneler alındıktan sonra vakum altında sinter cam filtrelerden süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Ele geçen ıslak katılardan belirli miktarlarda 250 ml'lik balon jodelere tartım alınmış, tamamen çözülerek saf su ile tamamlanmıştır.

4.3 Analiz Yöntemleri

4.3.1 Alev fotometresi ile sodyum tayini

Alev Fotometresinde alev içine püskürtülen numune içindeki metaller (alkali ve toprak alkali) alev sıcaklığında uyarılarak son yörüngelerindeki elektronlar üst yörüngelere geçerek uyarılmış hale geçer. Uyarılmış haldeki elektronlar temel hale geri dönerken emisyon yapar yani ışın yayar. Işınım birden fazla dalga boyunda oluşur ve en yüksek ışınım şiddeti veren dalga boyu temel alınarak ölçüm yapılır. Kullanılan cihazda ışınımın dalga boyu interferans filtreleri ile yapılmaktadır. Oluşan emisyon filtrelerden geçerek metale özgü tek dalga boyundakiler dedektöre ulaşır ve dedektörde bir sinyal oluşturur, oluşan sinyal galvanometrede nicel bir değer verir (Şekil 4.4). Cihazın çalışma prensibi bu şekildedir.



Şekil 4.4 : Alev fotometresinin şematik gösterimi [45].

Alev Emisyon Spektrometresi'nde "Kalibrasyon Grafiği Metodu" kullanılarak numunelerin sodyum içerikleri tayin edilmiştir. Kalibrasyon Grafiği Metodu'nun temeli stok çözeltilerden hazırlanan bilinen derişimlerdeki standartların cihazda okutulması ile birlikte cihazda emisyon şiddetlerinin belirlenmesi ve bu sayede standart derişimlerine karşılık emisyon şiddetlerinin grafiğe geçirilmesiyle bir kalibrasyon grafiği elde edilmesi esasına dayanır. Daha sonra analit miktarı bilinmeyen numunenin emisyon şiddeti cihazda okunur. Kalibrasyon grafiği yardımıyla okunan emisyon şiddetinden numunenin derişimine geçiş yapılır. Deneysel çalışmada analitik saflıktaki stok sodyum çözeltilerinden (Merck, 1.19507.0500) bilinen derişimlerde sodyum standartları hazırlanmış ve cihazda $P_{\text{hava}} = 0.5 \text{ kg/cm}^2$, $P_{\text{propan}} = 200 \text{ mmWs}$ ve Amplifikasyon = 3 çalışma koşullarında sabit sıcaklıkta okutulmuş emisyon şiddetleri belirlenmiş, sonrasında ise kalibrasyon grafiği oluşturulmuştur. Kalibrasyon grafiği yardımıyla sodyum içeriği bilinmeyen numune çözeltilerinin cihazda okunan emisyon şiddetlerinden sodyum derişimlerine geçiş yapılmıştır.

Sıvı fazdan ve ıslak katıdan alınan numunelerin Na içeriği, gerekli miktarlarda seyreltme yapıldıktan sonra Şekil 4.5'te gösterilen Alev (Flame) fotometresinin (EPPENDORF) yardımıyla tespit edilmiştir. Başlangıçta numunelerin Na analizleri Endüktif Eşleşmiş Plazma Spektrometresi (ICP) ile yapılmıştır. Ancak ICP'de ölçüm alabilmek için yüksek sodyum içerikli numunelere çok yüksek miktarlarda seyreltme yapılma zorunluluğu doğmuş ve bu da ölçüm sonuçlarının güvenilirliğini azaltmıştır. Alev fotometresi daha yüksek sodyum konsantrasyonlarının (0-1000 ppm) tayinine olanak sağladığından, tercih edilmiştir. Tüm kalibrasyon standartları ve seyreltmeler için saf su kullanılmıştır.



Şekil 4.5 : Alev Fotometresi (EPPENDORF).

4.3.2 Bor tayini

Numunelerin B₂O₃ (Bor) içeriği ise Şekil 4.6'da gösterilen otomatik büret (SCHOTT TITRONIC Universal) yardımıyla 0,1 N NaOH ile titre edilerek saptanmıştır. 250 ml'lik numune çözeltisinden pipet yardımıyla alınan V_{numune} ml örnek; metil kırmızısı indikatörü varlığında 1:1 HCl ile asitlendirilmiş ve ardından üzeri saat camı ile kapatılıp kaynatılarak borik asitten daha güçlü asit olan çözünmüş haldeki CO₂'nin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Bu işlem sayesinde çözeltideki borat iyonları da zayıf asit olan H₃BO₃'e dönüşür. Soğutulan çözeltideki asit fazlası, önce 6 N, ardından 1 N ve son olarak 0,1 N NaOH ile nötralize edilmiştir. H₃BO₃'ün zayıf asidik etkisi, titrasyon esnasında net bir dönüşümün görülmesine engel olduğundan çözeltiliye birkaç spatül Mannitol (Merck, 1.05983.1000) ilave edilerek B₂O₃'ün komplekslenmesi ve kuvvetli asidik etki göstermesi sağlanmıştır. Komplekslenme nedeniyle oluşan asitlik, fenolftalein indikatörü varlığında 0,1 N NaOH ile titre edilerek eşdeğer B₂O₃ miktarı (C) belirlenmiştir. 0,1 N NaOH sarfiyatı yardımıyla numune çözeltisinin % B₂O₃ miktarı aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır [46].

$$\% B_2O_3 = \frac{V \text{ ml NaOH} \times C \text{ g B}_2\text{O}_3 / \text{ml NaOH}}{V_{\text{num}} \text{ ml} \times \frac{\text{mg numune}}{250 \text{ ml}}} \times 100 \quad (4.1)$$



Şekil 4.6 : Otomatik Büret (SCHOTT TITRONIC Universal).

Sıvı fazdan ve ıslak katıdan alınan numunelerin B₂O₃ içeriği, gerekli miktarlarda seyreltme yapıldıktan sonra ölçülmüştür. Hazırlanan tüm çözeltiler ve yapılan tüm seyreltmeler için saf su kullanılmıştır.

Hesaplanan % Na ve % B₂O₃ miktarlarından yola çıkarak % NaNO₃ ve % H₃BO₃ miktarlarına geçiş yapılmıştır. Her iki fazdan elde edilen sonuçlar üçgen diyagrama yerleştirilerek H₃BO₃, NaNO₃ ve H₂O üçlü karışımın 40 °C ve 80 °C'de faz diyagramları elde edilmiştir.

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

5.1 Analiz Sonuçları

5.1.1 Çözüldüden alınan numunelerin analiz sonuçları

40 °C ve 80 °C’de dengeye getirilmiş karışımlardan alınan çözümler seyreltilerek Na ve B₂O₃ analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar NaNO₃ ve H₃BO₃’e çevrilerek kimyasal yapılar belirlenmiştir. Elde edilen değerler Çizelge 5.1 ve 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 : 40 °C için çözüldü numunelerinin analiz sonuçları.

DENEY NO	NaNO ₃ (%)	H ₃ BO ₃ (%)	H ₂ O (%)
1	51,81	1,11	47,08
2	51,05	2,45	46,51
3	50,35	4,76	44,89
4	50,32	4,77	44,91
5	49,80	5,02	45,18
6	48,57	5,01	46,42
7	45,12	5,08	49,80
8	40,61	5,25	54,14
9	37,43	5,32	57,25
10	30,15	5,82	64,03
11	26,26	6,09	67,65
12	18,99	6,01	75,00
13	10,70	7,40	81,90

40 °C için Çizelge 5.1’de verilen analiz sonuçlarına bakılacak olursa, 3 ve 4 nolu karışımların iki katı fazla dengede olan bileşim olduğu görülmektedir. Farklı başlangıç oranlarına rağmen 2 karışım da aynı değerlerde doygunluğa ulaşmıştır. Bu nokta üç bileşenin (NaNO₃-H₃BO₃-H₂O) doygunluk değerini gösterdiği için ikili nokta olarak seçilmiştir.

80 °C için ise Çizelge 5.2’de verilen analiz sonuçlarına bakılacak olursa, 4-5-6-7-8 nolu karışımlar iki katı fazla doygun noktayı vermektedir. Farklı başlangıç oranlarına rağmen 5 karışım da yaklaşık olarak aynı değerlerde doygunluğa ulaşmıştır. Bu

nokta üç bileşenin ($\text{NaNO}_3\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-H}_2\text{O}$) doyunluk değerini gösterdiği için ikili nokta olarak seçilmiştir.

Çizelge 5.2 : 80 °C için çözelti numunelerinin analiz sonuçları.

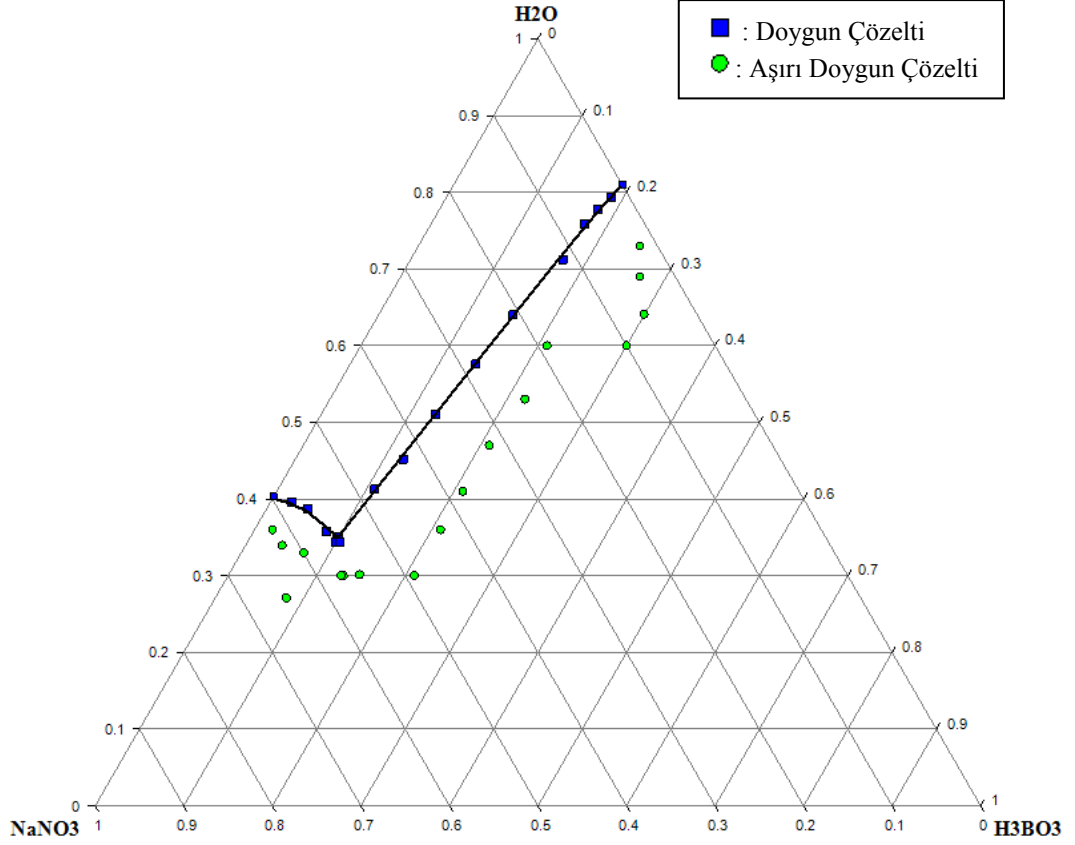
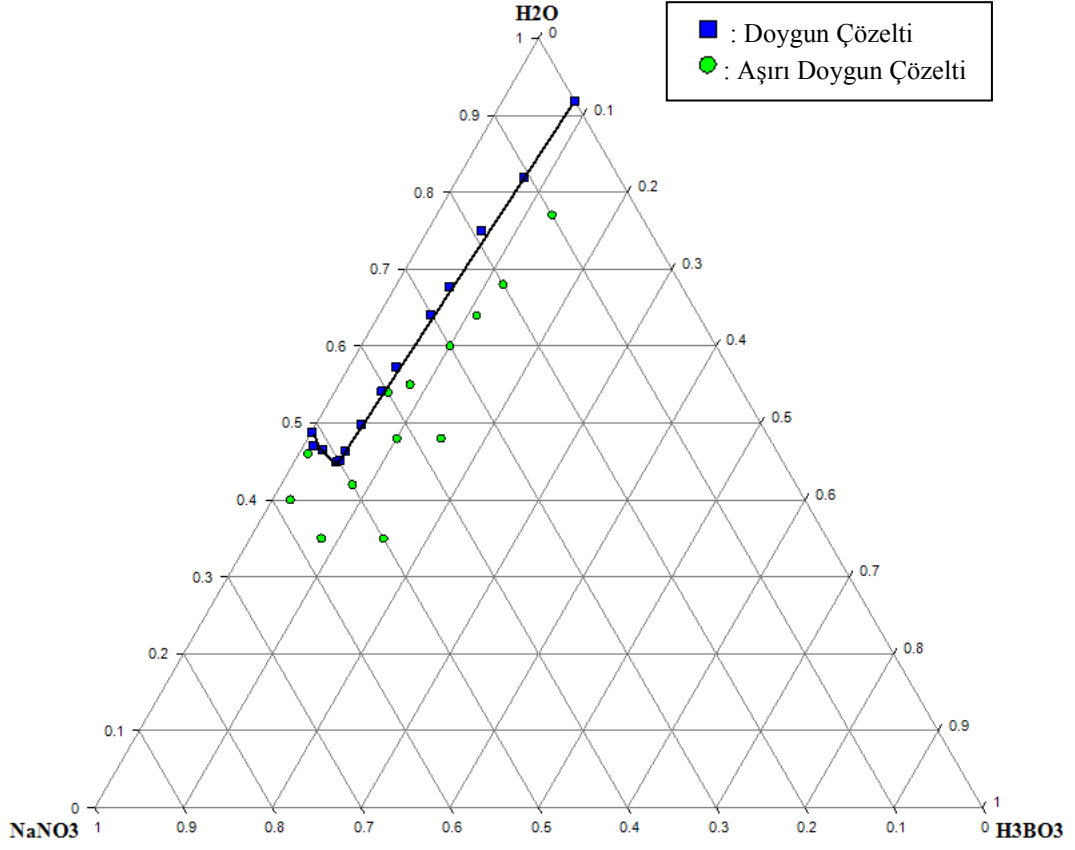
DENEY NO	NaNO₃ (%)	H₃BO₃ (%)	H₂O (%)
1	58,00	2,41	39,58
2	56,65	4,63	38,72
3	56,02	8,19	35,79
4	55,67	9,99	34,34
5	55,66	9,90	34,44
6	55,16	10,40	34,45
7	55,14	9,89	34,97
8	55,01	9,89	35,11
9	47,78	10,94	41,28
10	42,63	12,18	45,19
11	36,09	12,87	51,04
12	28,22	14,20	57,58
13	20,78	15,20	64,02
14	11,58	17,20	71,22
15	6,76	17,36	75,88
16	4,43	17,84	77,73
17	2,09	18,64	79,27

Şekil 5.1 ve 5.2’de verilmiş olan 40 °C ve 80 °C’ler için $\text{NaNO}_3\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-H}_2\text{O}$ üçlü karışımın üçgen diyagramında, numunelerin doyun çözelti ve aşırı doyun çözelti bileşimleri yerleştirilmiştir. Doyun çözeltilere ait noktalar üçgen diyagramlarda birleştirilmiş olup düzgün eğriler elde edilmiştir.

Şekil 5.1 ve 5.2’de verilen başlangıç bileşimleri ve doyun çözelti faz bileşimleri birleştirilip uzatıldığında katı faz bileşimlerini gösterir. Ancak bu iki noktanın birbirine yakınlığı ekstrapolasyonda sapmalar yaratabilmektedir. Öte yandan bazı doyun çözelti faz noktalarının katı-sıvı faz doyunluk eğrisinden az miktarda saptıkları gözlemlenmiştir. Katı-sıvı faz doyunluk eğrisi oluşturulurken bu noktalar göz ardı edilmiştir.

5.1.2 Islak katı numunelerinin analiz sonuçları

40 °C ve 80 °C’de hazırlanan karışımların ıslak katı numuneleri gerekli seyreltmeler yapılarak Na ve B_2O_3 analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar NaNO_3 ve H_3BO_3 ’e çevrilerek kimyasal yapılar belirlenmiştir. Değerler Çizelge 5.3 ve 5.4’te verilmiştir.



Çizelge 5.3 : 40 °C için ıslak katı numunelerinin analiz sonuçları.

DENEY NO	NaNO₃ (%)	H₃BO₃ (%)	H₂O (%)
1	91,28	0,23	8,49
2	91,14	1,81	7,05
3	33,40	57,37	9,23
4	27,73	66,20	6,08
5	16,77	73,11	10,12
8	15,17	61,10	23,73
9	13,91	64,26	21,82
10	10,65	64,68	24,67
11	7,65	66,06	26,29
12	5,79	68,61	25,60
13	2,39	71,11	26,50

Çizelge 5.4 : 80 °C için ıslak katı numunelerinin analiz sonuçları.

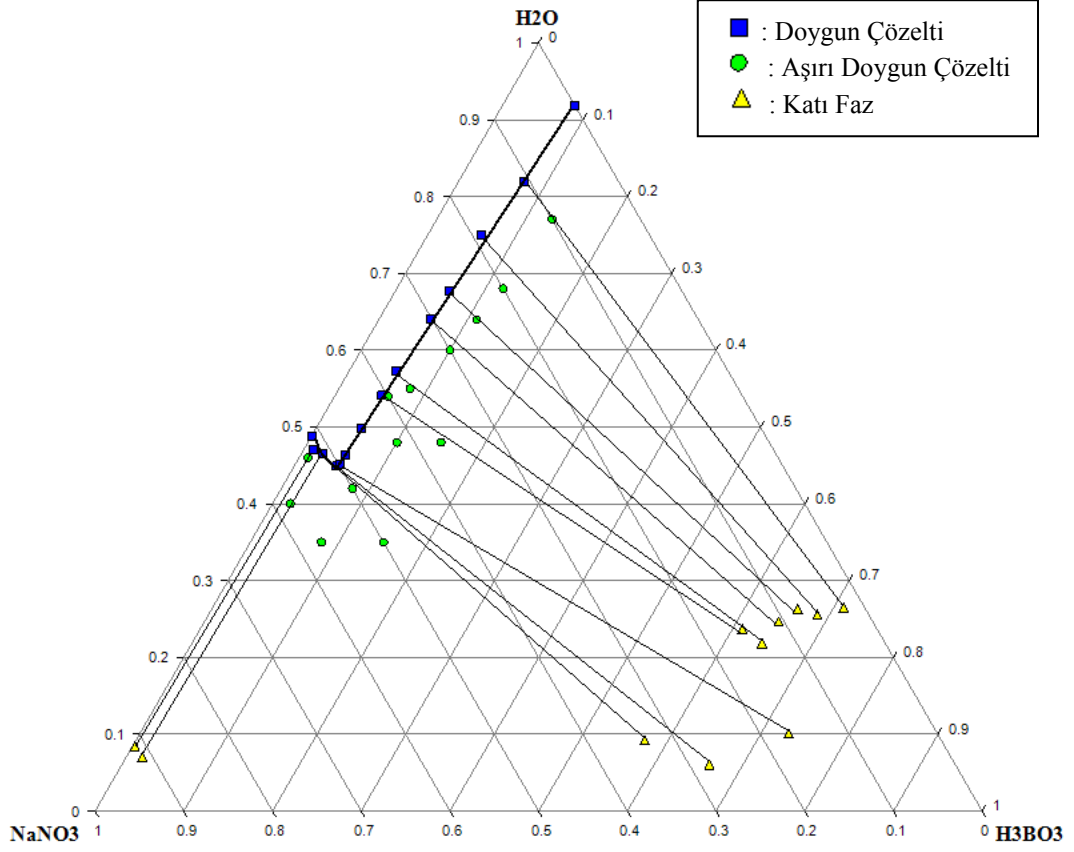
DENEY NO	NaNO₃ (%)	H₃BO₃ (%)	H₂O (%)
1	94,06	5,60	0,34
2	91,27	6,75	1,99
7	19,15	75,17	5,68
8	19,14	76,01	4,85
9	13,56	77,71	8,74
10	8,24	88,57	3,19
11	8,56	84,27	7,17
12	11,86	66,36	21,78
13	4,59	85,68	9,73
14	2,40	88,86	8,73
15	1,54	88,20	10,26
16	1,09	86,97	11,95
17	0,48	90,40	9,13

Katı numunelerin analiz sonuçları Şekil 5.1 ve 5.2'deki üçgen diyagramlara dahil edilerek Şekil 5.3 ve 5.4'te gösterilmiştir. Üçgen diyagram üzerine yerleştirilen çözelti ve ıslak katı bileşim değerleri aynı doğru üzerinde olmak zorunda olup ekstrapolasyonla saf katı faz bileşimi belirlenebilir.

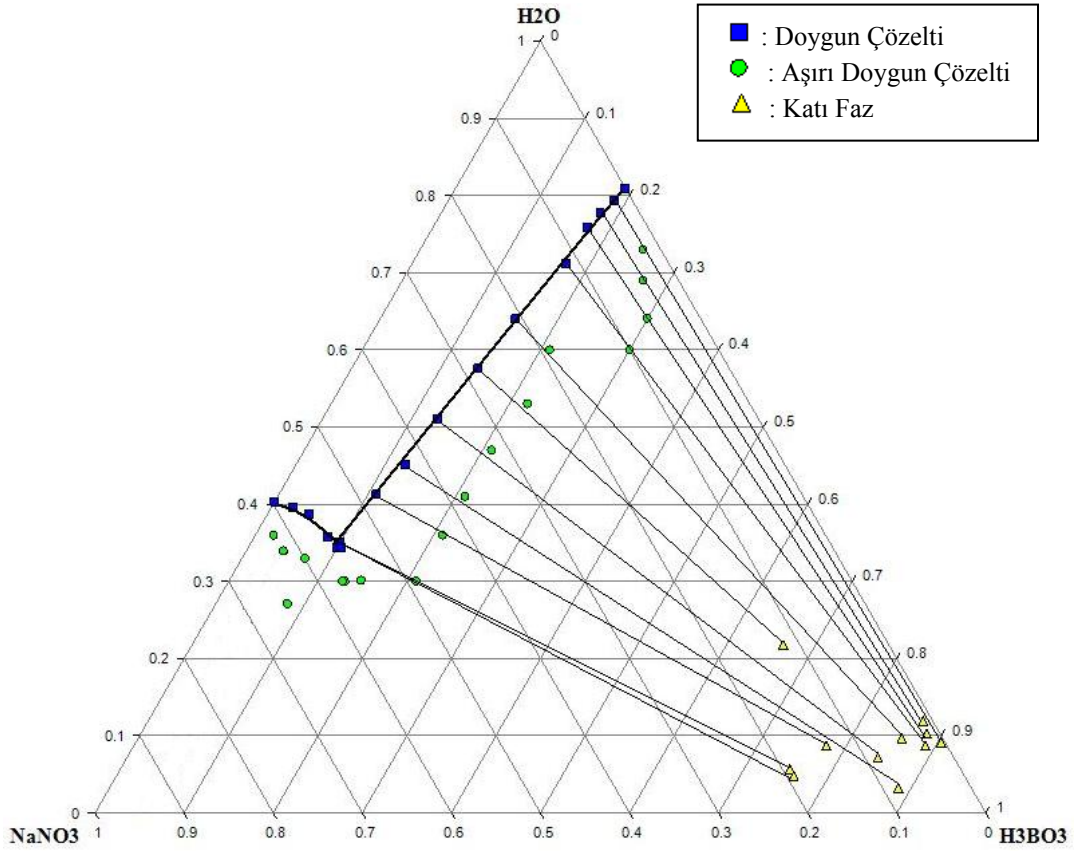
Şekil 5.5 ve 5.6'da 40 °C ve 80 °C için oluşturulan faz diyagramları görülmektedir.

5.2 Elde Edilen Katı-Sıvı Denge Diyagramları Yardımıyla Proses Önerisi

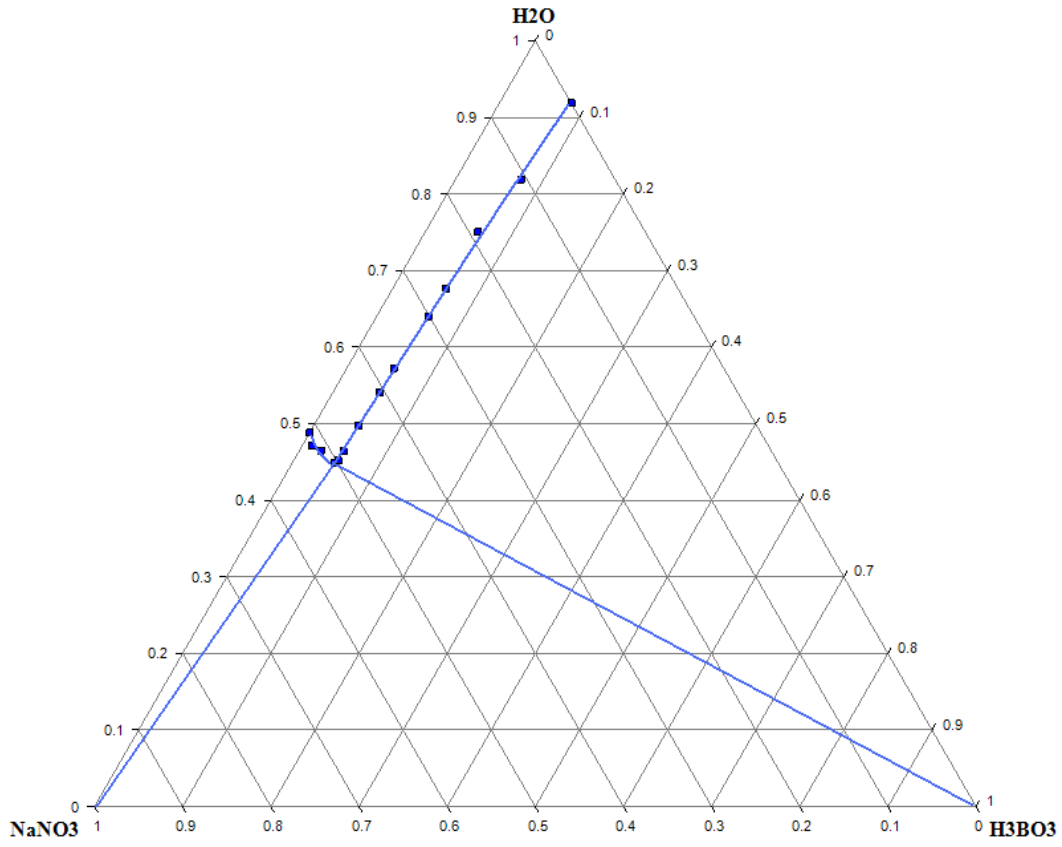
Faz diyagramları oluşturulurken sıcaklık seçimleri proses koşulları göz önüne alınarak yapılmıştır. 40°C, çıkan buharları soğutma kulesinden gelecek su ile yoğuşturabilmek için seçilmiştir. 80 °C ise sıcak doymuş çözeltilerin, kristallenme



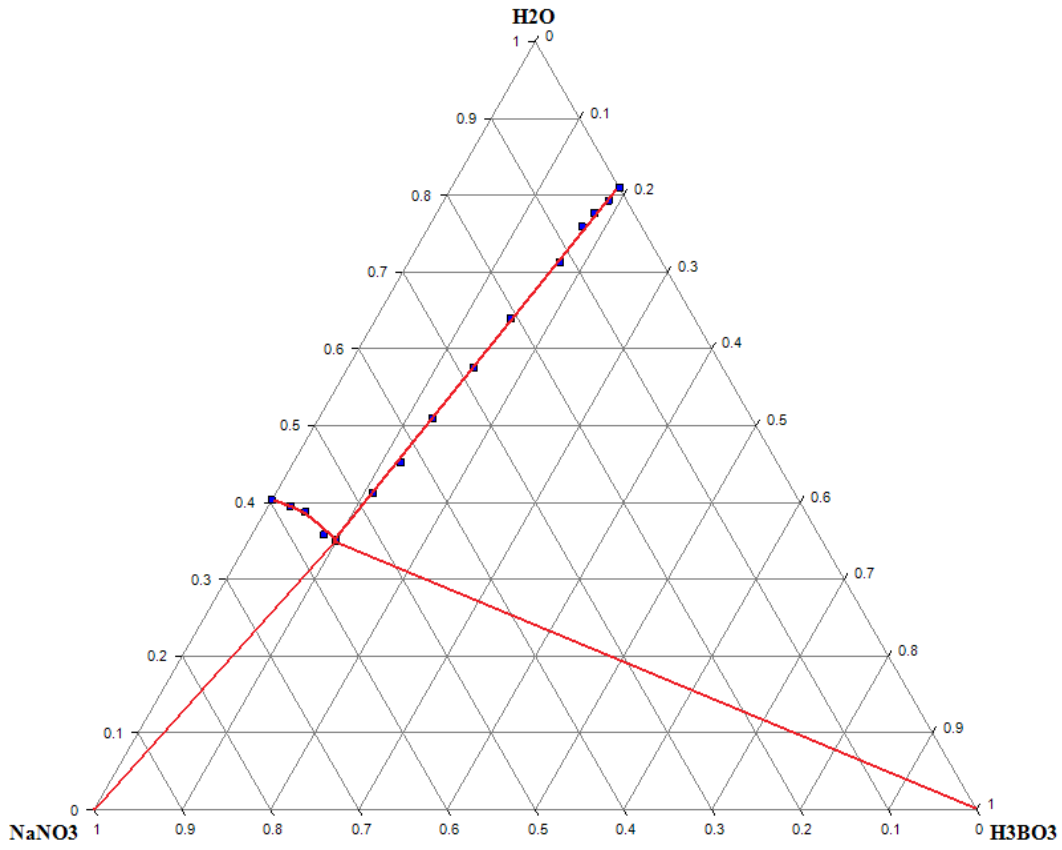
Şekil 5.3 : 40 °C için kıta-sıvı faz denge diyagramı gösterimi.



Şekil 5.4 : 80 °C için kıta-sıvı faz denge diyagramı gösterimi.

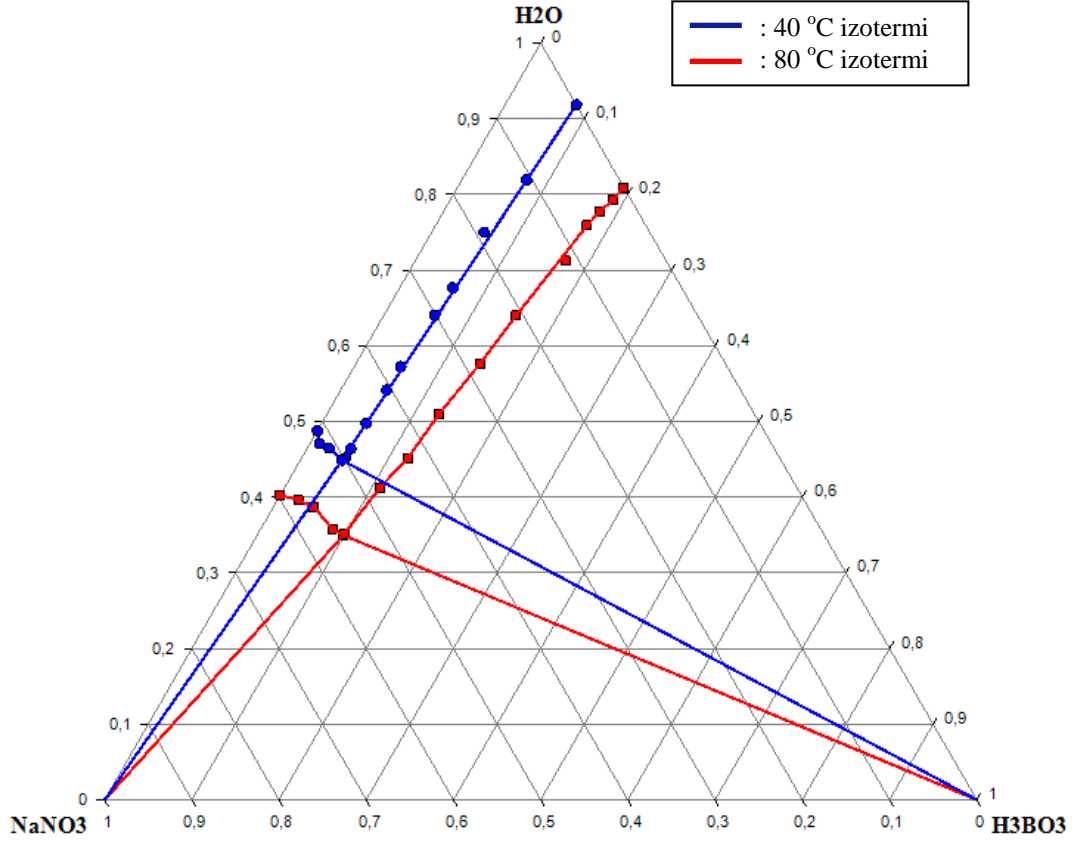


Şekil 5.5 : 40 °C için faz diyagramı.



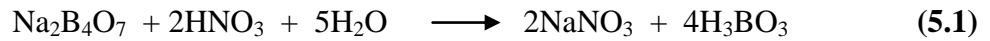
Şekil 5.6 : 80 °C için faz diyagramı.

riski olmaksızın hazırlanabilmesi için seçilmiştir. 40 °C ve 80 °C için elde edilen faz diyagramları bir diyagram üzerinde birleştirilmiştir. Şekil 5.7’de 40 °C ve 80 °C sıcaklıkları için NaNO₃-H₃BO₃-H₂O üç bileşenli sistemin faz diyagramı verilmiştir.



Şekil 5.7 : 40 °C ve 80 °C için NaNO₃-H₃BO₃-H₂O üç bileşenli sistemin faz diyagramı.

Eşitlik 5.1’deki reaksiyon denklemine göre temel olarak seçilen 1000 kg/h % 27,5’lik Na₂B₄O₇ çözeltisinin % 56’lık HNO₃ ile reaksiyonu sonucu oluşan bileşimler aşağıdaki gibidir.



1000 kg/h % 27,5’lik Na₂B₄O₇ çözeltisi;

Na₂B₄O₇ = 275 kg/h

Su = 725 kg/h

Gerekli % 56’lık HNO₃ miktarı;

$$\text{HNO}_3 = 2 \cdot \left(\frac{275 \frac{\text{kg}}{\text{h}}}{201,2194 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}} \right) \cdot \left(\frac{63,0129 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}}{0,56} \right) = 307,5631 \text{ kg/h}$$

Reaksiyonda harcanan su miktarı;

$$\text{H}_2\text{O} = 5 \cdot \left(\frac{275 \frac{\text{kg}}{\text{h}}}{201,2194 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}} \right) \cdot \left(18,0154 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right) = 123,1053 \text{ kg/h' dir.}$$

Reaksiyon ortamındaki toplam su miktarı;

$$\Sigma \text{H}_2\text{O} = 725 + (307,5631) \cdot (0,44) - 123,1053 = 737,2225 \text{ kg/h' dir.}$$

Reaksiyon ile oluşan sodyum nitrat miktarı;

$$\text{NaNO}_3 = 2 \cdot \left(\frac{275 \frac{\text{kg}}{\text{h}}}{201,2194 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}} \right) \cdot \left(84,9947 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right) = 232,3190 \text{ kg/h' dir.}$$

Reaksiyon ile oluşan borik asit miktarı;

$$\text{H}_3\text{BO}_3 = 4 \cdot \left(\frac{275 \frac{\text{kg}}{\text{h}}}{201,2194 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}} \right) \cdot \left(61,8332 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right) = 338,0217 \text{ kg/h' dir.}$$

Toplam çözelti miktarı;

$$\Sigma \text{Çözelti} = 1000 + 307,5631 = 1307,5631 \text{ kg/h}$$

Stokiyometrik ortamda % 27,5 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren çözeltinin % 56'lık HNO_3 ile gerçekleştirilen reaksiyonu sonucu oluşan yapı:

$$\text{NaNO}_3 = \left(\frac{232,3190 \frac{\text{kg}}{\text{h}}}{1307,5631 \frac{\text{kg}}{\text{h}}} \right) \cdot 100 = \% 17,7673$$

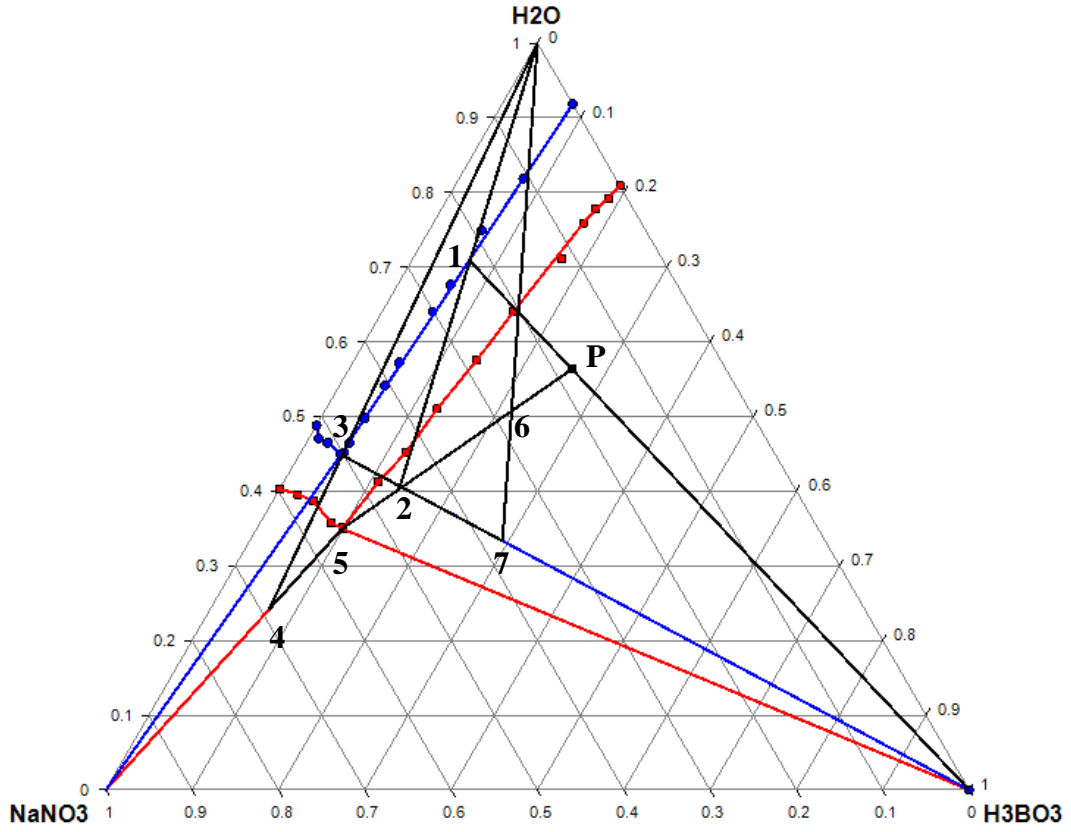
$$\text{H}_3\text{BO}_3 = \left(\frac{338,0217 \frac{\text{kg}}{\text{h}}}{1307,5631 \frac{\text{kg}}{\text{h}}} \right) \cdot 100 = \% 25,8513$$

$$\text{H}_2\text{O} = \left(\frac{737,2225 \frac{\text{kg}}{\text{h}}}{1307,5631 \frac{\text{kg}}{\text{h}}} \right) \cdot 100 = \% 56,3814$$

Yukarıda bileşimi verilen reaksiyon çözeltisi faz diyagramında "P" ile gösterilmiştir.

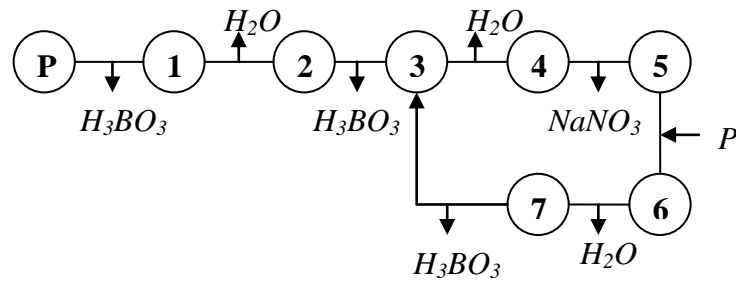
Proses geliştirmede kullanılan ve deneysel olarak belirlenmiş çözünürlük davranışlarını gösteren üçgen diyagram, prosesin yürüyüşü sırasında oluşan çözelti bileşimlerinin belirlenmesi için gereklidir.

Geliştirilen prosesin adımları Şekil 5.8'deki üçgen diyagramda gösterilmiştir.



Şekil 5.8 : $\text{NaNO}_3\text{-H}_3\text{BO}_3\text{-H}_2\text{O}$ sisteminde prosesin kurulması.

Proses, çözme işleminden çıkan çözeltinin (P) 40 °C'ye soğutulmasıyla (1) başlamıştır. Ardından 40 °C'de su buharlaştırılarak (2), H_3BO_3 kristali elde edilmiş, ana çözelti yapısı (3) noktasına gelmiştir. Daha sonra 80 °C'de buharlaştırma (4) yapılarak, NaNO_3 kristalleri elde edilmiş, ana çözelti yapısı (5) noktasına gelmiştir. Kristalizasyon işleminden çıkan ana çözelti, yeni reaksiyon çözeltisi (P) ile karıştırılmış ve (6) noktasına gelinmiştir. 40 °C'de buharlaştırma işlemi (7) gerçekleştirilmiştir. Son aşamada ise H_3BO_3 kristali elde edilerek ana çözelti bileşimi (3) noktasına gelmiş ve proses çevrimi tamamlanmıştır. Şekil 5.9'da prosesin ana hatları görülmektedir.



Şekil 5.9 : Üçgen diyagram yardımıyla elde edilen kristalizasyon prosesi.

5.2.1 Üretim prosesinin hesaplanması

Şekil 5.8’de belirlenen proses etapları, 1307,5631 kg/h başlangıç çözeltisi temel alınarak aşağıda gösterildiği gibi hesaplanmıştır.

Başlangıç Çözeltisi = 1307,5631 kg/h

$$\left. \begin{array}{l} \text{H}_3\text{BO}_3 = \% 25,8513 \\ \text{NaNO}_3 = \% 17,7673 \\ \text{H}_2\text{O} = \% 56,3814 \end{array} \right\} \rightarrow \begin{array}{l} \text{H}_3\text{BO}_3 = 338,0221 \text{ kg/h} \\ \text{NaNO}_3 = 232,3187 \text{ kg/h} \\ \text{H}_2\text{O} = 737,2224 \text{ kg/h} \end{array}$$

5.2.1.1 40 °C’de evaporatif kristalizasyon ile H₃BO₃ üretimi

Kristallenen H₃BO₃ miktarı = X kg/h

Buharlaştırılan su miktarı = Y kg/h

H₃BO₃ = (338,0221 - X) kg/h

NaNO₃ = 232,3187 kg/h

H₂O = (737,2224 - Y) kg/h

Oluşacak çözelti bileşimi;

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_3\text{BO}_3 = \% 4,7673 \\ \text{NaNO}_3 = \% 50,3365 \\ \text{H}_2\text{O} = \% 44,8962 \end{array} \right.$$

$$\frac{\text{H}_3\text{BO}_3}{\text{NaNO}_3} = \frac{338,0221 - X}{232,3187} = \frac{4,7673}{50,3365} \rightarrow X = 316,0195 \text{ kg/h}$$

$$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{NaNO}_3} = \frac{737,2224 - Y}{232,3187} = \frac{44,8962}{50,3365} \rightarrow Y = 530,0124 \text{ kg/h}$$

Çözeltide kalanlar :

H₃BO₃ = 22,0026 kg/h

NaNO₃ = 232,3187 kg/h

H₂O = 207,2100 kg/h

40 °C’ye soğutma sırasında kristallenen H₃BO₃ miktarı aşağıdaki gibidir.

Kristallenen H₃BO₃ miktarı = X kg/h

Buharlaştırılan su miktarı = Y kg/h

H₃BO₃ = (338,0221 - X) kg/h

NaNO₃ = 232,3187 kg/h

H₂O = (737,2224 - Y) kg/h

Oluşacak çözelti bileşimi;

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_3\text{BO}_3 = \% 13,7547 \\ \text{NaNO}_3 = \% 45,6166 \\ \text{H}_2\text{O} = \% 40,6287 \end{array} \right\}$$

$$\frac{\text{H}_3\text{BO}_3}{\text{NaNO}_3} = \frac{338,0221 - X}{232,3187} = \frac{13,7547}{45,6166} \quad \rightarrow \quad X = 267,9714 \text{ kg/h}$$

$$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{NaNO}_3} = \frac{737,2224 - Y}{232,3187} = \frac{40,6287}{45,6166} \quad \rightarrow \quad Y = 530,3063 \text{ kg/h}$$

Kristallenen toplam H₃BO₃ “316,0195 kg/h” idi. O halde 40 °C’deki buharlaştırmanın ardından yapılan filtre işleminde ele geçen H₃BO₃ kristal miktarı “48,0481 kg/h” dir.

5.2.1.2 80 °C’ de evaporasyon ile NaNO₃ üretimi

Kristallenen NaNO₃ miktarı = X kg/h

Buharlaştırılan su miktarı = Y kg/h

H₃BO₃ = 22,0026 kg/h

NaNO₃ = (232,3187 - X) kg/h

H₂O = (207,2100 - Y) kg/h

Oluşacak çözelti bileşimi;

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_3\text{BO}_3 = \% 9,8903 \\ \text{NaNO}_3 = \% 55,1366 \\ \text{H}_2\text{O} = \% 34,9731 \end{array} \right\}$$

$$\frac{\text{NaNO}_3}{\text{H}_3\text{BO}_3} = \frac{232,3187 - X}{22,0026} = \frac{55,1366}{9,8903} \quad \rightarrow \quad X = 109,6583 \text{ kg/h}$$

$$\frac{H_2O}{H_3BO_3} = \frac{207,2100 - Y}{22,0026} = \frac{34,9731}{9,8903} \quad \rightarrow \quad Y = 129,4066 \text{ kg/h}$$

Çözeltide kalanlar :

$$H_3BO_3 = 22,0026 \text{ kg/h}$$

$$NaNO_3 = 122,6604 \text{ kg/h}$$

$$H_2O = 77,8034 \text{ kg/h}$$

5.2.1.3 Ana çözeltinin yeni reaksiyon çözeltisi ile karıştırılması

Yeni reaksiyon çözeltisinin bileşimi daha önceki bölümde hesaplanmıştı. Yeni reaksiyon çözeltisinin bileşimi aşağıdaki gibidir;

$$H_3BO_3 = \% 25,8513$$

$$NaNO_3 = \% 17,7673$$

$$H_2O = \% 56,3814$$

Eklenen yeni reaksiyon çözeltisi miktarı = P kg/h

$$H_3BO_3 = (22,0026 + 0,258513P) \text{ kg/h}$$

$$NaNO_3 = (122,6604 + 0,177673P) \text{ kg/h}$$

$$H_2O = (77,8034 + 0,563814P) \text{ kg/h}$$

Oluşacak çözelti bileşimi;

$$\left\{ \begin{array}{l} H_3BO_3 = \% 21,6193 \\ NaNO_3 = \% 27,6756 \\ H_2O = \% 50,7051 \end{array} \right\}$$

$$\frac{H_2O}{NaNO_3} = \frac{(77,8034 + 0,563814P)}{(122,6604 + 0,177673P)} = \frac{50,7051}{27,6756} \quad \rightarrow \quad P = 616,5693 \text{ kg/h}$$

$$\frac{H_3BO_3}{NaNO_3} = \frac{(22,0026 + 0,258513P)}{(122,6604 + 0,177673P)} = \frac{21,6193}{27,6756} \quad \rightarrow \quad P = 616,5679 \text{ kg/h}$$

$$\frac{H_3BO_3}{H_2O} = \frac{(22,0026 + 0,258513P)}{(77,8034 + 0,563814P)} = \frac{21,6193}{50,7051} \quad \rightarrow \quad P = 616,5598 \text{ kg/h}$$

$$P_{ort} = 616,5657 \text{ kg/h}$$

Çözeltide kalanlar :

$$\text{H}_3\text{BO}_3 = 181,3928 \text{ kg/h}$$

$$\text{NaNO}_3 = 232,2075 \text{ kg/h}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 425,4318 \text{ kg/h}$$

5.2.1.4 40 °C’de evaporatif kristalizasyon ile H₃BO₃ üretimi

$$\text{Kristallenen H}_3\text{BO}_3 \text{ miktarı} = X \text{ kg/h}$$

$$\text{Buharlaştırılan su miktarı} = Y \text{ kg/h}$$

$$\text{H}_3\text{BO}_3 = (181,3928 - X) \text{ kg/h}$$

$$\text{NaNO}_3 = 232,2075 \text{ kg/h}$$

$$\text{H}_2\text{O} = (425,4318 - Y) \text{ kg/h}$$

Oluşacak çözelti bileşimi;

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_3\text{BO}_3 = \% 4,7673 \\ \text{NaNO}_3 = \% 50,3365 \\ \text{H}_2\text{O} = \% 44,8962 \end{array} \right\}$$

$$\frac{\text{H}_3\text{BO}_3}{\text{NaNO}_3} = \frac{181,3928 - X}{232,2075} = \frac{4,7673}{50,3365} \rightarrow X = 159,4008 \text{ kg/h}$$

$$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{NaNO}_3} = \frac{425,4318 - Y}{232,2075} = \frac{44,8962}{50,3365} \rightarrow Y = 218,3210 \text{ kg/h}$$

Çözeltide kalanlar :

$$\text{H}_3\text{BO}_3 = 21,9920 \text{ kg/h}$$

$$\text{NaNO}_3 = 232,2075 \text{ kg/h}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 207,1108 \text{ kg/h}$$

5.2.1.5 Sürekli proses koşullarının sağlanması

Yeni reaksiyon çözeltisiyle sisteme giren su miktarı;

$$(616,5657) \cdot (0,563814) = 347,6284 \text{ kg/h' dir.}$$

Sistemden buharlaştırılan su miktarı;

$$129,4066 + 218,3210 = 347,7276 \text{ kg/h' dir.}$$

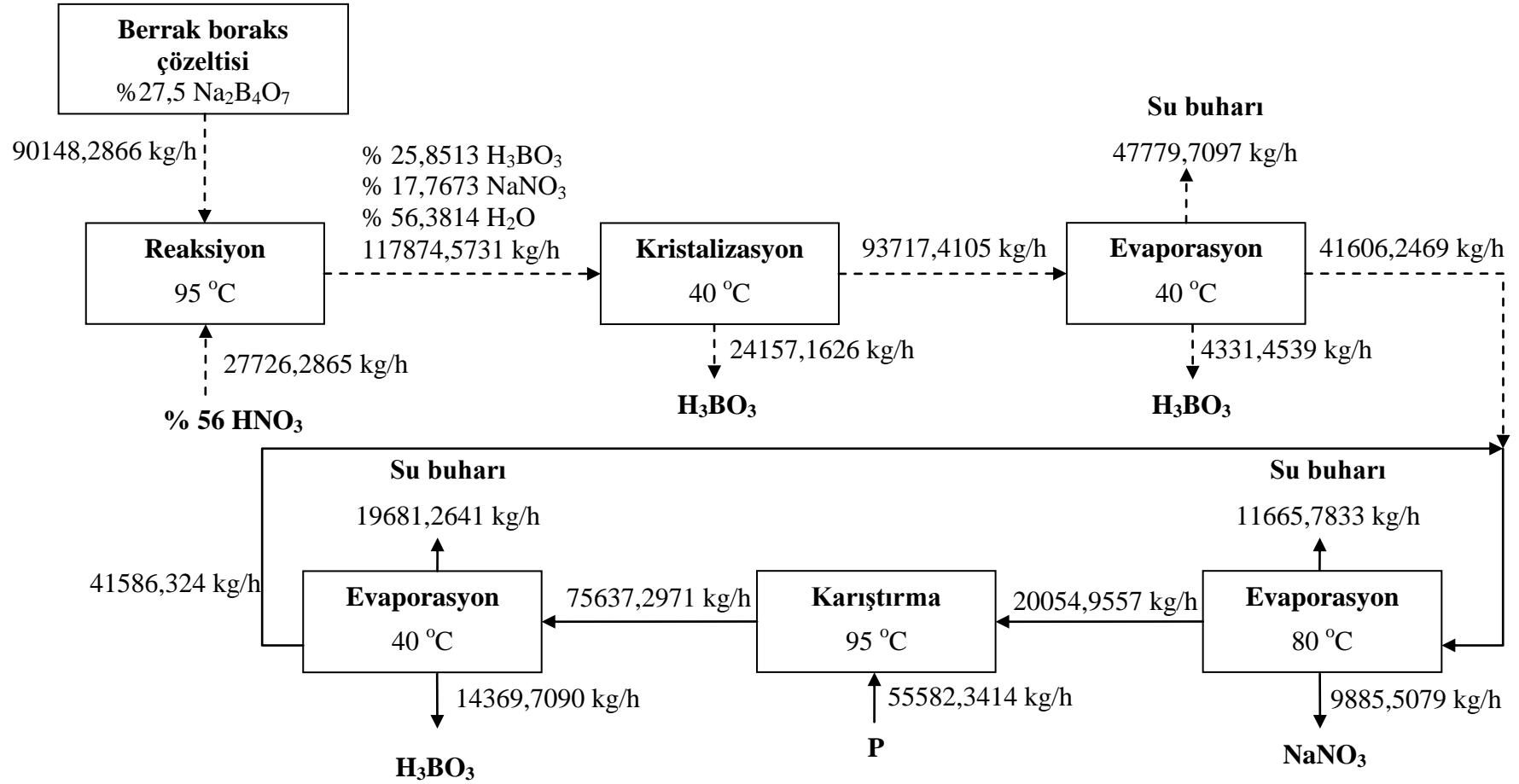
Saatte 14369,7090 kg H₃BO₃ üretilmesi amaçlanarak ideal prosesin akım şeması Şekil 5.10'da verilmiştir. Buna göre yıllık olarak üretilecek H₃BO₃ miktarı aşağıdaki gibidir.

$$14369,7090 \frac{\text{kg}}{\text{sa}} \times \frac{24 \text{ saat}}{1 \text{ gün}} \times \frac{320 \text{ gün}}{1 \text{ yıl}} = 110 \ 359 \ 365 \frac{\text{kg}}{\text{yıl}}$$

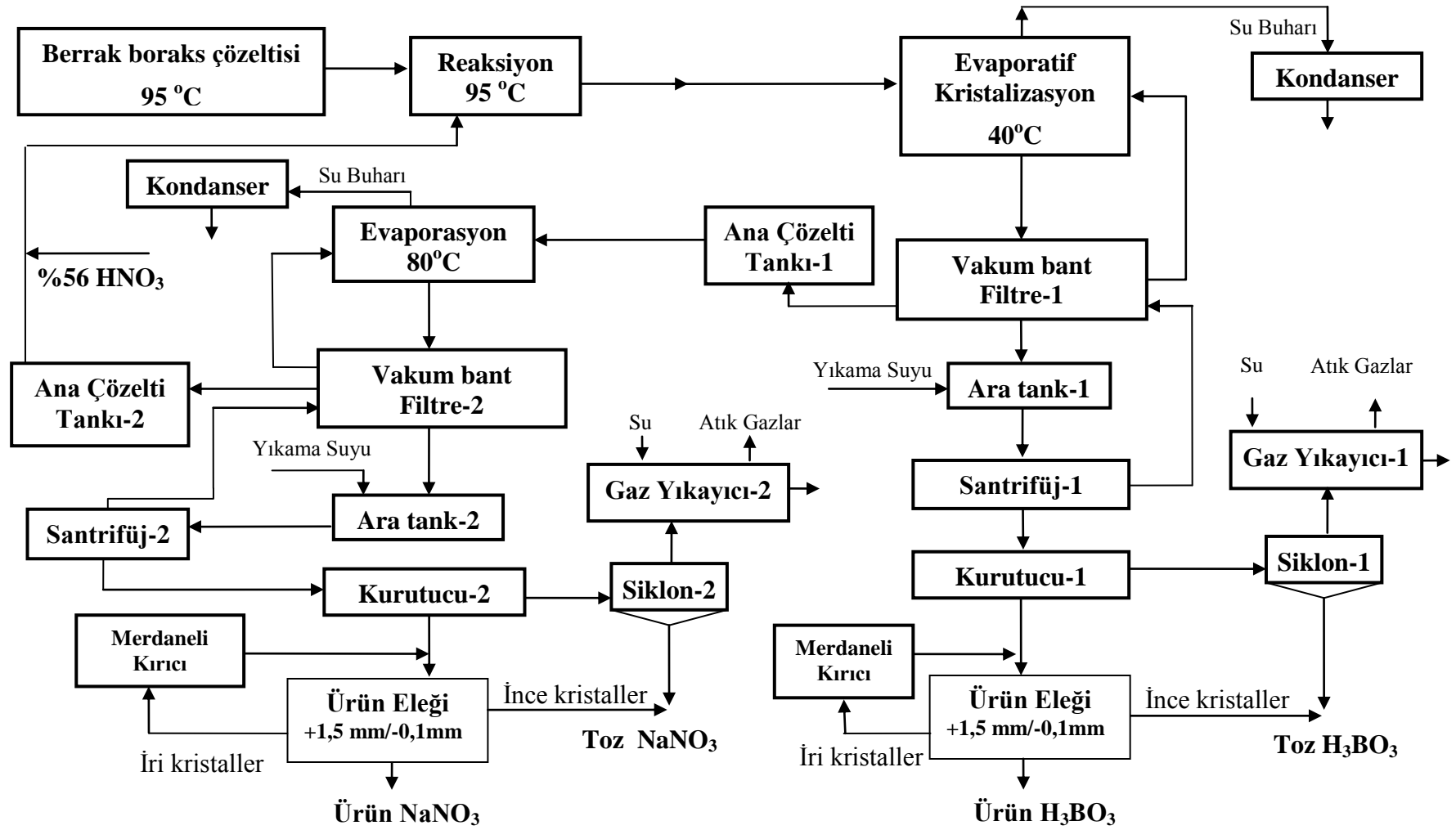
Geliştirilen proseste sistemin devreye alınması sırasındaki adımlar kesikli çizgilerle gösterilmiş olup sürekli proses koşulları sürekli çizgilerle verilmiştir.

Şekil 5.10'da verilen proses önemli adımlarının detayı hakkında yeterli bilgi vermemektedir. Kurulan proses katı-sıvı ayırımının mükemmel olduğu ve kristallerin ana çözelti içermediği gibi mükemmel koşullardaki çalışma varsayımına dayanır. Ancak katı-sıvı ayırımında, kullanılan ayırma yöntemine (santrifüjleme, filtrasyon gibi) bağlı olarak saf kristaller belirli oranda ana çözelti ile kirletilmiş olarak elde edilirler. NaNO₃ ve H₃BO₃ kristallerinin yıkanma zorunluluğu ve yıkama çözeltilerinin sisteme geri verilmesi akım şemasında bazı değişiklikleri gerektirir.

Tüm bunlar üretim prosesinde göz önünde bulundurularak, tinkalden borik asit ve sodyum nitrat üretimi için öngörülen prosesin genel akım şeması Şekil 5.11'de verilmiştir. Prosesin ayrıntılı hesaplamaları ve ayrıntılı şeması ise EK A'da verilmiştir.



Şekil 5.10 : Tinkalden HNO₃ kullanılarak H₃BO₃ ve NaNO₃ ideal üretim prosesinin geliştirilmesi.



Şekil 5.11 : Tinkalden borik asit ve sodyum nitrat üretim prosesinin genel akım şeması.

KAYNAKLAR

- [1] **Tübitak**, Vizyon 2023 Bilim ve Teknoloji Stratejileri Teknoloji Öngörü Projesi, *Bor Raporu*, (2003).
- [2] **Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü**, (2013, Mayıs). *Bor Sektörü Raporu*, Ankara.
- [3] **YENİALACA, Ç.**, (2009). Bor ve Kullanım Alanları, *Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi, Ortaöğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Bölümü, Fizik Eğitimi Anabilim Dalı, Ankara.
- [4] **Türkiye Petrol Kimya Lastik İşçileri Sendikası**, (2012, Mayıs). Türkiye’de Bor Mineralleri ve Eti Maden’in Konumu, Borlarda Son Özelleştirme Girişimi. *Petrol-İş Dergisi*.Yayın: 116.
- [5] **TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası**, (2003, Temmuz). *Bor Raporu*.
- [6] **İstanbul Ticaret Odası**, (2006, Aralık). *Bor Sektör Profili*.
- [7] **GMELIN, L.**, (1954). Gmelins Handbuch Der Anorganischen Chemie, 8 Aufl System Nr 13.
- [8] **Smith, R.A. and McBroom, R.B.**, (1992). Boron Oxides, Boric Acid and Borates in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Fourth Edition, Volume 4, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [9] **T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı**, (2001), DPT: 2614-ÖİK:625, *Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu*, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayi Hammaddeleri IV (Çimento Hammaddeleri) Çalışma Grubu, Ankara.
- [10] **Bulutcu, A.N., Civelekoğlu, H., Tolun, R.**, (1987), İnorganik Teknolojiler 1, İ.T.Ü. Maden Fakültesi Ofset Atölyesi, İstanbul.
- [11] **Bulutcu, A.N., Gürbüz, H., Özcan, Ö., Yavaşoğlu N., Gür, G. ve Sayan, P.**, (1997), *Borik Asit Tesisi Araştırma Tesisi ve Danışmanlık Hizmetleri, Proje Raporu*, İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- [12] **Nies, N.P. and Campbell, G.W.**, (1964). Inorganic Boron-Oxygen Chemistry in *Boron, Metallo-boron Compounds and Boranes*, Ed. Adams, R.M., John Wiley & Sons Inc., New York.
- [13] **TMMOB Maden Mühendisleri Odası**, (1970, Mayıs). Bor Nedir. *Madencilik Dergisi*. Cilt IX, sayı. 2-3, Sf. 9-29.
- [14] **Coleman, D.A.**, (1977). Encyclopedia of Chemical Processing and Design, pp. 57-66, Eds. Mc Ketta, J.J., Cunningham, W.A., Volume 5, Marcel Dekker, Inc., NY, pp 57-66.

- [15] **Kuşkay Çelikoyan, B.**, (2008). Kolemanitten Propionik Asit Varlığında Borik Asit Üretim Prosesinin Geliştirilmesi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul.
- [16] **Taylan, N., Gürbüz, H., Bilal, C. ve Bulutcu, A.N.**, (2004). Sulu Ortamda Kolemanitin Sülfürik Asit ile Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi, *Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, 7-10 Eylül, Ege Üniversitesi, İzmir.
- [17] **Temur, H., Yartaşı, A., Çopur, M., and Kocakerim, M.M.**, (2000). The Kinetics of Dissolution of Colemanite in H_3PO_4 Solutions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **39**, 4114-4119.
- [18] **Bay, K.**, (2002). Kolemanitten Zayıf Asitlerle Borik Asit Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [19] **Ertekin, Ö.**, (2005). Kolemanitten Propionik Asitle Borik Asit Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [20] **Alkan, M. and Doğan, M.**, (2004). Dissolution Kinetics of Colemanite in Oxalic Acid Solutions, *Chemical Engineering and Processing*, **43**, 867-872.
- [21] **Abalı, Y., Bayca, S.U. and Mistincik, E.**, (2006). Kinetics of Oxalic Acid Leaching of Tincal, *Chemical Engineering Journal*, **123**, 25-30.
- [22] **ZareNezhad, B.**, (2004). Direct Production of Crystalline Boric Acid through Heterogeneous Reaction of Solid Borax with Propionic Acid: Operation and Simulation, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **21**, 956-966.
- [23] **ZareNezhad, B., Manteghian, M. and Tavare, N.S.**, (1995). On the Confluence of Dissolution, Reaction and Precipitation: The Case of Boric Acid Production, *Chemical Engineering Science*, **51**(11), 2547-2552.
- [24] **Imamutdinova, V.M.**, (1967). Kinetics of The Dissolving of Borates in Inorganic Acid Solutions, *Chemical Abstracts*, **68**, 63057y.
- [25] **Tunç, M., Yapıcı, S., Kocakerim, M.M. and Yartaşı, A.**, (2001). The Dissolution Kinetic of Ulexite in Sulphuric Acid Solutions, *Journal of Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, **15**(4), 175-180.
- [26] **Alkan, M., Doğan, M. and Namli, H.**, (2004). Dissolution Kinetics and Mechanism of Ulexite in Oxalic Acid Solutions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **43**, 1591-1598.
- [27] **Balkan, A., Sayın I., Kalafatoğlu E., B. Kayası N., Karakale B. & Tolun R.**, (1979). Tinkal Konsantresinden Sodyum Nitrat ve Borik Asit Üretimi Prosesi, *Tübitak Ön Raporu*.
- [28] **Tolun, R., Emir B. D., Kalafatoğlu, E., Kocakuşak, E. & Yalaz, N.**, (1981). Tinkal Konsantresinden Elektroliz Yöntemiyle Sodyum Hidroksit ve Borik Asit Üretimi, *Tübitak Raporu*.
- [29] **Emir, B.D.**, (1979). Tinkal Konsantresinden Borik Asit ve Sodyum Sülfat Üretimi, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi, İstanbul.

- [30] **Bilal, C.**, (2003). Kolemanitin Sülfürik Asit ile Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [31] **Taylor, D. S.**, (1953). Production and Seperation of Anhydrous Alkali Metal Sulfate and Boric Acid, *ABD Patenti (2,637,626)*.
- [32] **Taylor, D. S.**, (1956). Production of Boric Acid and Anhydrous Sodium Sulfate, *ABD Patenti (2,746,841)*.
- [33] **Bedri, D. E. & Tolun, R.**, (1979). Tinkal Konsantresinden Borik Asit ve Sodyum Sülfat Üretimi, *Tübitak Raporu*.
- [34] **Kalafatoğlu, İ.E., Yalaz, N., Akoğlu, K., Sayın, I., Balkan, A., Karakale, B., Avdan, H., Bülbülkayası, N. ve Tolun, R.**, (1979). Tinkal Konsantresinden Sodyum Nitrat ve Borik Asit Üretimi Pilot Tesisi Çalışma Düzeni, *Tübitak Sonuç Raporu*.
- [35] **Kuşkay, B., Bulutcu, A.N.**, (2011). Design parameters of boric acid production process from colemanite ore in the presence of propionic acid, *Chemical Engineering and Processing*, **50**, 377–383.
- [36] **Mc KETTA, J.J., CANNIGHAM, C.A.**, Encyclopedia of Chemical Processing and Design, Boric Acid 5 Marcel Dekker NY (1978).
- [37] **Bulutcu, A.N.**, (2002). Rafine Bor Ürünlerinin Üretimindeki Teknolojik Sorunlar, *Balıkesir Bor Sempozyumu*, Balıkesir.
- [38] **Bulutcu, A.N., Ertekin, C.O. and Kuskay Celikoyan, M.B.**, (2008). Impurity Control in the Production of Boric Acid from Colemanite in the Presence of Propionic Acid, *Chemical Engineering and Processing*.
- [39] **Bulutcu A.N.**, (2012). Proses Tasarımında Katı-Sıvı Faz Dengeleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Ders Notları, İstanbul.
- [40] **Smith W.F.**, (2001). Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, 3rd Ed., McGraw-Hill Inc., U.S.A.
- [41] **Nyvt J.**, (1977). Solid-Liquid Phase Equilibria, Elsevier, Amsterdam.
- [42] **Findlay A.**, (1951). Phase Rule, 9th Ed., Dover Inc., New York.
- [43] **Zhao J.C.**, (2007). Methods for Phase Diagram Determination, Elsevier, Amsterdam.
- [44] **Dış Ticaret İstatistikleri**, (2006-2011).
- [45] **Alev Fotometresi ile Sodyum ve Potasyum Analizi.** (t.y.). *Erciyes Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Kimyası-I Laboratuvarı Deney Föyü*. Alındığı tarih: 01.11.2013, adres: <http://cevre.erciyes.edu.tr/sayfa/82/i-donem-deney-foyleri.html>.
- [46] **Franson, M.A.H.** (1992). Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2/36 - 2/38, Eds. Greenbers, A.E., Clesceri, L.S., Eaton, A.D., American Public Health Association Water Environment Federation.

EKLER

EK A: Tinkalden borik asit ve sodyum nitrat üretim prosesinin modellenmesi

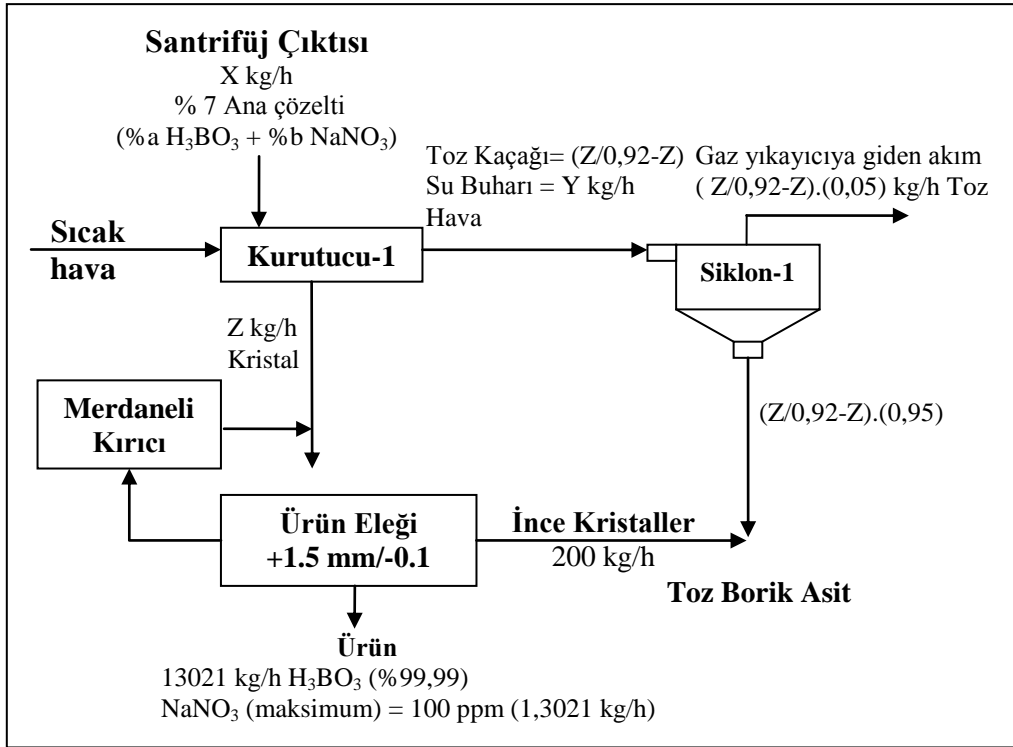
EK A

Borik Asit Kristalizasyon Bölgesi:

Kurutucu-1 ve siklon-1:

Kurutucu-1 ve siklon-1 için kütle denklikleri oluşturulurken aşağıdaki kabuller yapılmıştır.

- Proses sonrası elde edilecek H_3BO_3 ürünü içerisinde maksimum 100 ppm $NaNO_3$ içerecektir.
- Vakum bant filtredeki yıkamalarda çözeltinin H_3BO_3 bakımından doygunluğa eriştiği varsayılmıştır.
- Santrifüjden çıkan ıslak katı % 7 ana çözelti içermektedir.
- Kurutucudan çıkan ürünün % 8'i hava ile sürüklenmektedir.
- Ürün eleğinden 200 kg/h ince kristal kaçağı olacağı varsayılmıştır.
- Siklonda toz kaçağının % 95'i geri kazanılmaktadır.



Şekil A.1 : Kurutucu-1 ve siklon-1 kütle denkliği.

Oluşacak akım debileri;

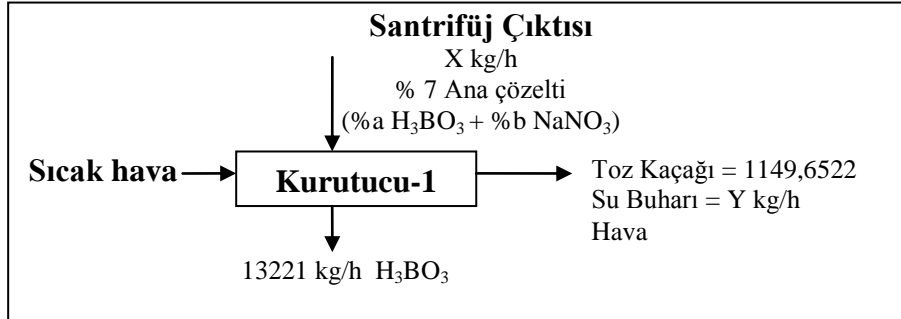
$$Z = 13021 + 200$$

$$Z = 13221 \text{ kg/h}$$

Kurutucudaki toz kaçağı = $(Z/0,92 - Z) = 1149,6522 \text{ kg/h}$

Gaz yıkayıcıya giden akımdaki toz ürün = $(Z/0,92 - Z).(0,05) = 57,4826 \text{ kg/h}$

Kurutucu-1:



Şekil A.2 : Kurutucu-1 kütle denkleği.

Kurutucudaki 4 bilinmeyenli sistem; kütle dengesi, komponent dengeleri ve 40 °C'deki doymunluk koşulu kullanılarak aşağıda gösterildiği üzere çözülmektedir. Kütle dengesi kurulurken hava göz ardı edilmiştir.

Kütle Dengesi :

$$X = 13221 + 1149,6522 + Y$$

H₃BO₃ Dengesi:

$$[(0,93) + (0,07).(a/100)].X = (13221 + 1149,6522).(0,9999)$$

NaNO₃ Dengesi:

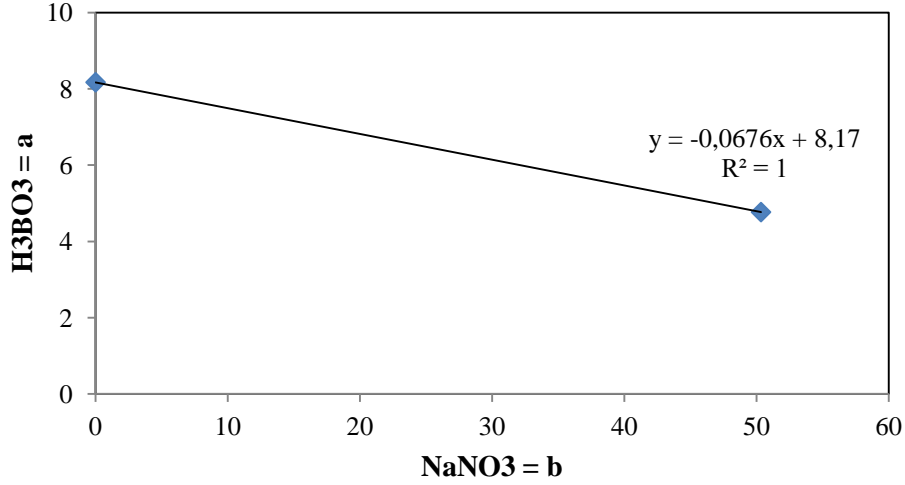
$$(0,07).(b/100).X = (13221 + 1149,6522).(0,01/100)$$

40 °C'de Doymunluk Koşulu:

Doymunluk koşulu bulunurken deneysel çalışmalar sonucu elde edilen Şekil 5.5'deki üçgen diyagram kullanılmıştır. H₃BO₃'ün 40 °C'deki çözünlüğü % 8,17'dir. Çizelge A.1'de verilen sodyum nitrat ve borik asidin doymunluk değerlerini kullanarak elde edilmiş korelasyon Şekil A.3'te verilmiştir.

Çizelge A.1 : 40 °C için NaNO₃-H₃BO₃ doymunluk değerleri.

NaNO ₃ %	H ₃ BO ₃ %
0	8,17
50,3365	4,7673



Şekil A.3 : 40 °C için H₃BO₃'ce doymun çözeltilerin H₃BO₃ konsantrasyonunun NaNO₃ konsantrasyonu ile değişimi.

$$\% \text{H}_3\text{BO}_3 = -(0,0676 \cdot \text{NaNO}_3) + 8,17$$

$$a = -(0,0676 \cdot b) + 8,17$$

Çözüm Takımı:

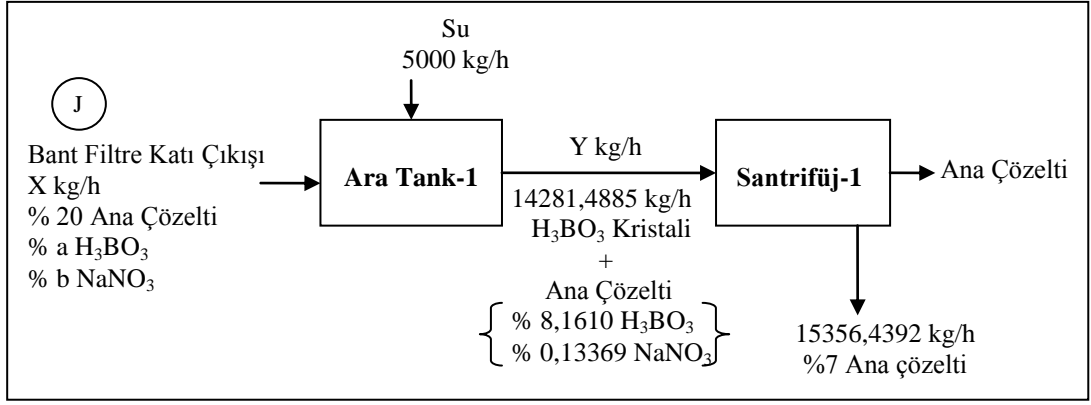
$$X = 15356,4392 \text{ kg/h} \quad Y = 985,787 \text{ kg/h} \quad a = 8,1610 \quad b = 0,13369$$

$$\text{Santrifüje giren kristal miktarı} = (0,93) \cdot (15356,4392) = 14281,4885 \text{ kg/h}$$

Ara tank-1 ve santrifüj-1:

Ara tank-1 ve santrifüj-1 için kütle denklikleri oluşturulurken aşağıdaki kabuller yapılmıştır.

- Ara tank-1 ve santrifüj-1 çıkış akımlarının ana çözeltileri doymunluk şartını sağlamaktadır.
- Her bir adımdaki ana çözelti yapısı 40°C'deki çözünürlük değerleri göz önüne alınarak belirlenecektir.
- Ara tanka gelen akımın % 20 oranında ana çözelti içermektedir.
- Yıkama su debisi 5000 kg/h olarak seçilmiştir.



Şekil A.4 : Ara tank-1 ve santrifüj-1 kütle denkliği.

Ara tanktaki 4 bilinmeyenli sistem; kütle dengesi, komponent dengeleri ve 40°C'deki doygunluk koşulu kullanılarak aşağıda gösterildiği üzere çözülmektedir.

Kütle Dengesi:

$$X + 5000 = Y$$

H₃BO₃ Dengesi:

$$[(0,8) + (0,2).(a/100)].X = (Y - 14281,4885).(0,081610) + 14281,4885$$

NaNO₃ Dengesi:

$$(0,2).(b/100).X = (Y - 14281,4885).(0,13369/100)$$

40 °C'de Doygunluk Koşulu:

$$a = -(0,0676.b) + 8,17$$

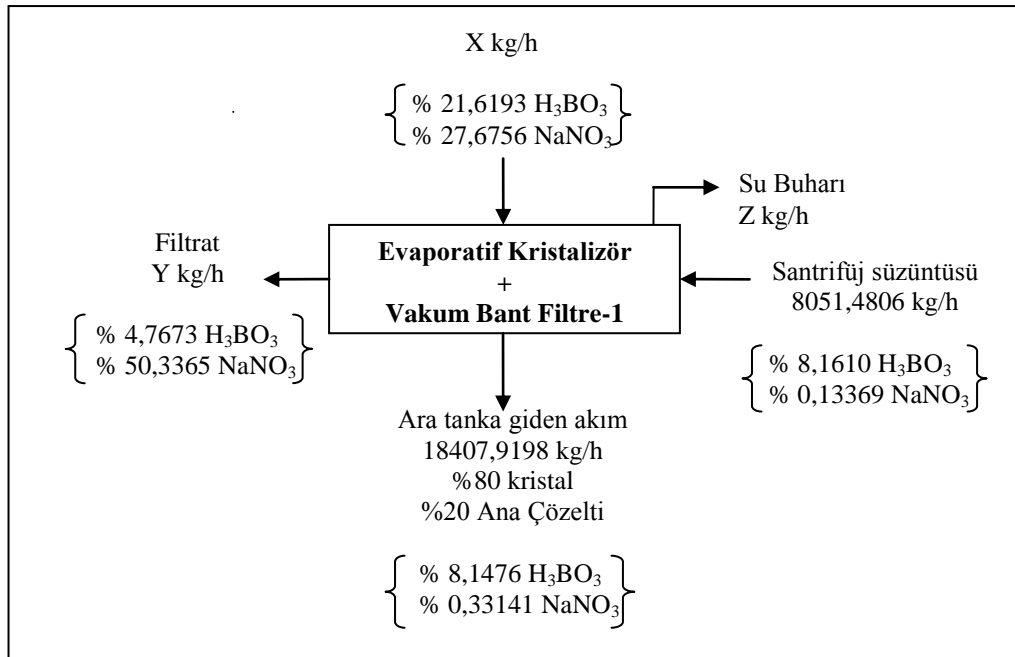
Çözüm Takımı:

$$X = 18407,9198 \text{ kg/h} \quad Y = 23407,9198 \text{ kg/h} \quad a = \% 8,1476 \quad b = \% 0,33141$$

$$\text{Tanktaki \% kristal} = (14281,4885/23407,9198).100 = \% 61,01$$

$$\text{Santrifüjden çıkan çözelti} = 8051,4806 \text{ kg/h}$$

Evaporatif kristalizör ve vakum bant filtre-1:



Şekil A.5 : Evaporatif kristalizör ve vakum bant filtre-1 kütle denkleği.

Evaporatif kristalizör + vakum bant filtredeki 3 bilinmeyenli sistem; kütle dengesi ve komponent dengeleri kullanılarak aşağıda gösterildiği üzere çözülmektedir.

Kütle Dengesi:

$$X + 8051,4806 = 18407,9198 + Y + Z$$

H₃BO₃ Dengesi:

$$X.(0,216193) + (8051,4806).(0,081610) = (18407,9198).[0,8 + (0,2)(0,081476)] + Y.(0,047673)$$

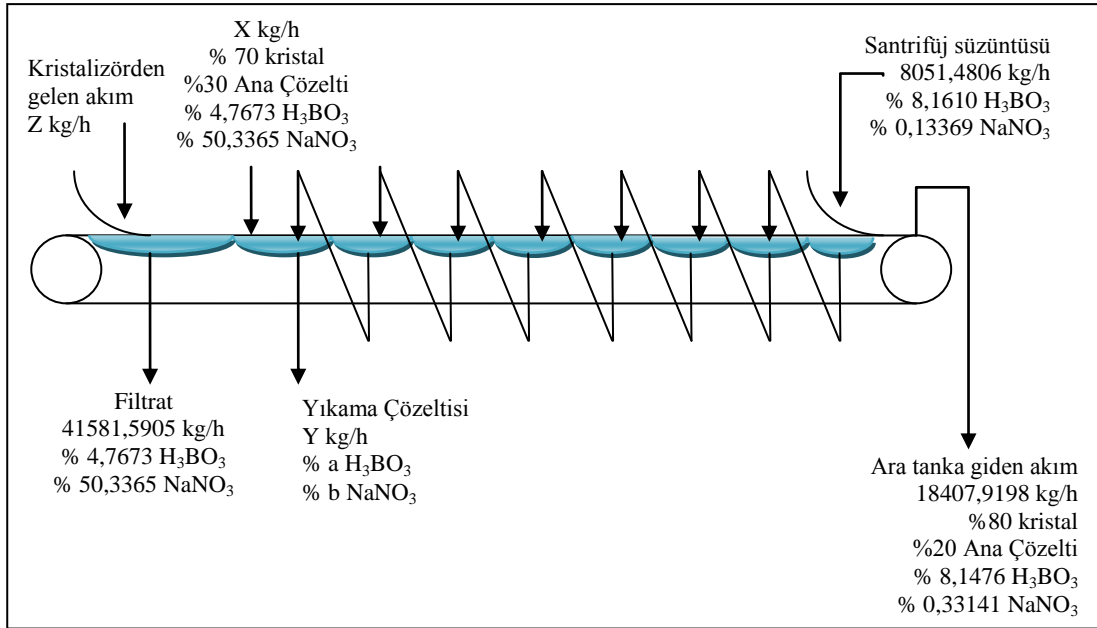
NaNO₃ Dengesi:

$$X.(0,276756) + (8051,4806).(0,13369/100) = (18407,9198).(0,2).(0,33141/100) + Y.(0,503365)$$

Çözüm Takımı:

$$X = 75633,9678 \text{ kg/h} \quad Y = 41581,5905 \text{ kg/h} \quad Z = 23695,9381 \text{ kg/h}$$

Vakum bant filtre-1 ve 8 kademeli yıkama:



Şekil A.6 : Vakum bant filtre-1 ve 8 kademeli yıkama kütle denkliği.

Yıkama bölgesindeki 4 bilinmeyenli sistem; kütle dengesi, komponent dengeleri ve $40^\circ C$ 'deki doygunluk koşulu kullanılarak aşağıda gösterildiği üzere çözülmektedir.

Kütle Dengesi:

$$X + 8051,4806 = 18407,9198 + Y$$

H_3BO_3 Dengesi:

$$[(0,7)+(0,3).(0,047673)].X+(8051,4806).(0,081610) = (18407,9198).[0,8+(0,2)(0,081476)]+Y.(a/100)$$

$NaNO_3$ Dengesi:

$$X.(0,3).(0,503365) + (8051,4806).(0,13369/100) = (18407,9198).(0,2).(0,33141/100) + Y.(b/100)$$

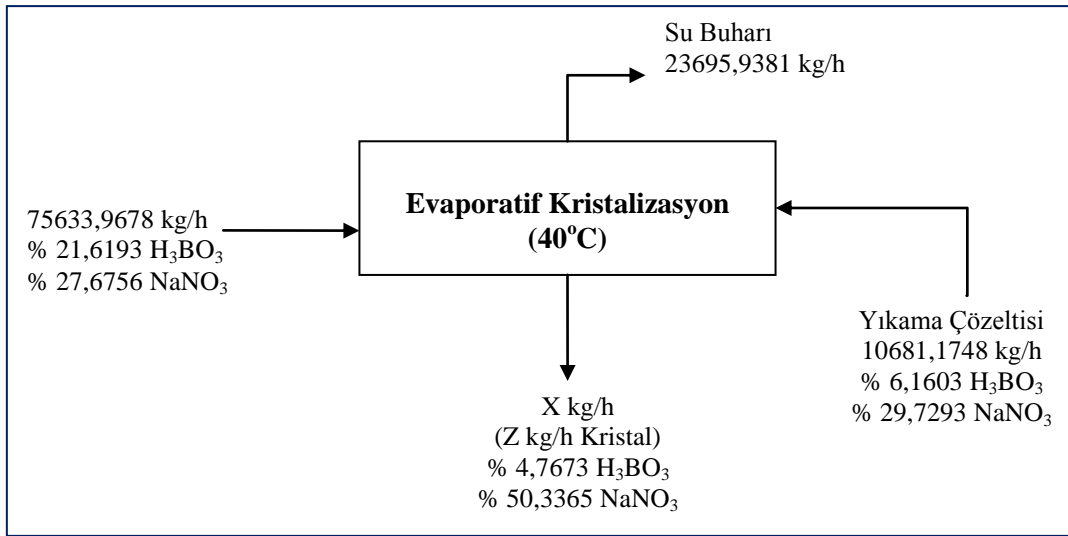
$40^\circ C$ 'de Doygunluk Koşulu:

$$a = -(0,0676.b) + 8,17$$

Çözüm Takımı:

$$X = 21037,6140 \text{ kg/h} \quad Y = 10681,1748 \text{ kg/h} \quad a = \% 6,1603 \quad b = \% 29,7293$$

Evaporatif kristalizör:



Şekil A.7 : Evaporatif kristalizör kütle denkliği.

Evaporatif kristalizördeki 2 bilinmeyenli sistem; kütle dengesi ve komponent dengeleri kullanılarak aşağıda gösterildiği üzere çözülmektedir.

Kütle Dengesi:

$$75633,9678 + 10681,1748 = X + 23695,9381$$

H₃BO₃ Dengesi:

$$(75633,9678).(0,216193) + (10681,1748).(0,061603) = Z + (X-Z).(0,47673)$$

NaNO₃ Dengesi:

$$(75633,9678).(0,276756) + (10681,1748).(0,297293) = (X-Z).(0,503365)$$

Çözüm Takımı:

$$X = 62619,2045 \text{ kg/h}$$

$$Z = 14726,3377 \text{ kg/h}$$

$$\% \text{ Kristal miktarı} = \% 23,5173$$

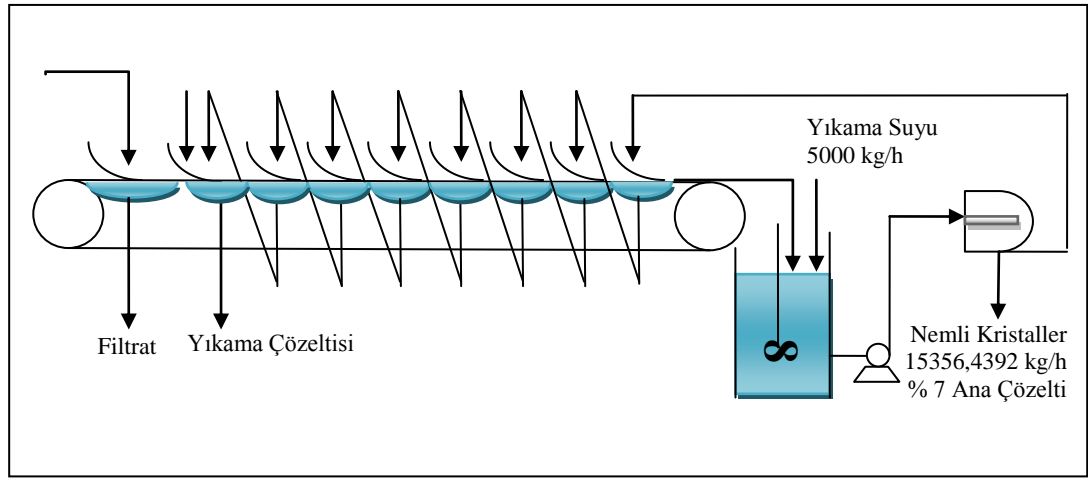
H₃BO₃ kristallerinin yıkanmasının modellenmesi:

Vakum bant filtrede kristal yığınının yıkanması sırasında yıkama suyunun kristal yığın içindeki hareket davranışı iki yöntemle incelenebilir. Bunlar;

- Filtre üzerindeki kristalin piston akım ile yıkanması yolu ile gerçekleşesidir. Bu yöntemde yıkama çözeltisi kristal içindeki ana çözelti ile yer değiştirmektedir.

- Yıkama çözeltisi kristal yığını içerisindeki ana çözelti ile mükemmel karışım yapması ile gerçekleşmektedir.

Piston akım ile yıkama yöntemi daha etkili bir yıkama yöntemi olduğu için ve çok iyimser sonuçlar vermesi ve safsızlık konsantrasyonunun önemli olduğu koşullarda kullanılması sakıncalıdır. Mükemmel karışım ile yıkama modelinde ise en kötü senaryo oluşturulur ve en kötü hangi safsızlık içerikli kristal üretilebileceği öngörülmüş olunur. Aşağıda modellenmesi yapılacak vakum bant filtre bu koşullara göre yapılmıştır.



Şekil A.8 : Vakum bant filtre-1.

A Noktası: Kristal + % 30 Ana çözelti (Yıkama çözeltisi H_3BO_3 'ce doygun)

B Noktası: Kristal + % 25 Ana çözelti (Yıkama çözeltisi H_3BO_3 'ce doygun)

C Noktası: Kristal + % 25 Ana çözelti (Yıkama çözeltisi H_3BO_3 'ce doygun)

D Noktası: Kristal + % 25 Ana çözelti (Yıkama çözeltisi H_3BO_3 'ce doygun)

E Noktası: Kristal + % 25 Ana çözelti (Yıkama çözeltisi H_3BO_3 'ce doygun)

F Noktası: Kristal + % 25 Ana çözelti (Yıkama çözeltisi H_3BO_3 'ce doygun)

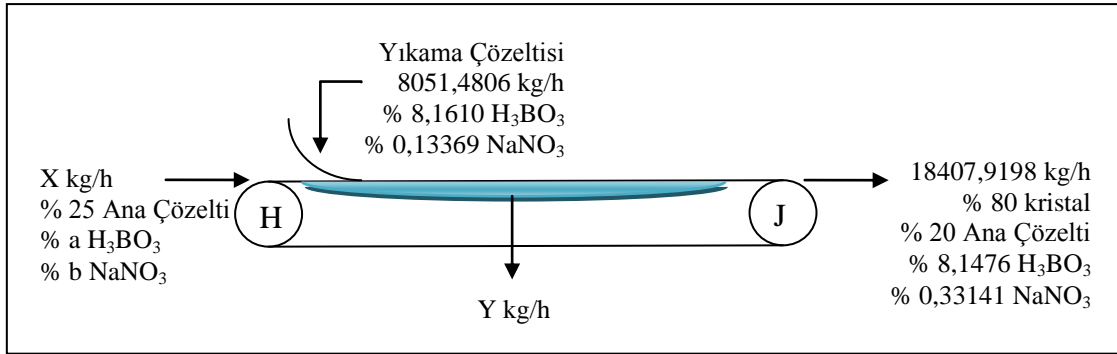
G Noktası: Kristal + % 25 Ana çözelti (Yıkama çözeltisi H_3BO_3 'ce doygun)

H Noktası: Kristal + % 25 Ana çözelti (Yıkama çözeltisi H_3BO_3 'ce doygun)

J Noktası: Kristal + % 20 Ana çözelti (Yıkama çözeltisi H_3BO_3 'ce doygun)

Yıkama sonucu kristalde kalacak $NaNO_3 = 1,3021 \text{ kg/h}$

Kristal yıkama 8. kademe:



Şekil A.9 : Vakum bant filtre-1 8.kademe kütle denklği.

Yıkama bölgesindeki 4 bilinmeyenli sistem; kütle dengesi, komponent dengeleri ve 40°C'deki doygunluk koşulu kullanılarak aşağıda gösterildiği üzere çözülmektedir.

Kütle Dengesi:

$$X + 8051,4806 = Y + 18407,9198$$

H₃BO₃ Dengesi:

$$[0,75+(0,25).(a/100)].X+(8051,4806).(0,08161)=[Y+(18407,9198).(0,2)].(0,081476)+(18407,9198).(0,8)$$

NaNO₃ Dengesi:

$$(0,25).(b/100).X + (8051,4806).(0,13369/100) = [(Y + (18407,9198).(0,2)].(0,33141/100)$$

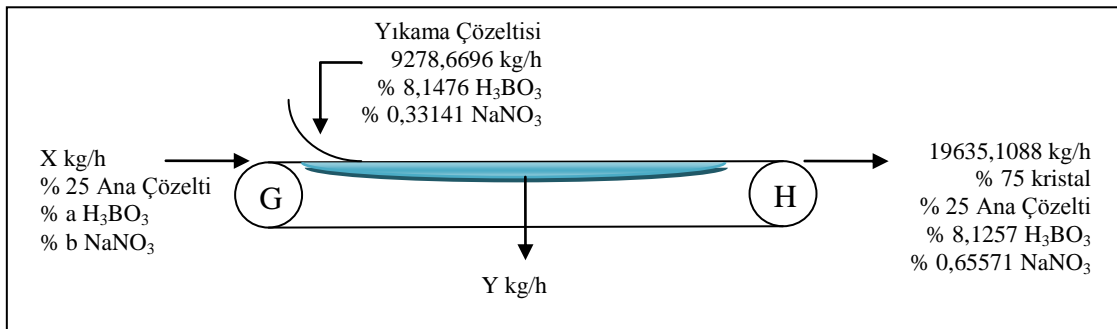
40 °C'de Doygunluk Koşulu:

$$a = -(0,0676.b) + 8,17$$

Çözüm Takımı:

$$X = 19635,1088 \text{ kg/h} \quad Y = 9278,6696 \text{ kg/h} \quad \% a = 8,1257 \quad \% b = 0,65571$$

Kristal yıkama 7. kademe:



Şekil A.10 : Vakum bant filtre-1 7.kademe kütle denklği.

Yıkama bölgesindeki 4 bilinmeyenli sistem; kütle dengesi, komponent dengeleri ve 40°C'deki doyumluk koşulu kullanılarak aşağıda gösterildiği üzere çözülmektedir.

Kütle Dengesi:

$$X + 9278,6696 = Y + 19635,1088$$

H₃BO₃ Dengesi:

$$[(0,75)+(0,25).(a/100)].X+(9278,6696).(0,081476)=[Y+(19635,1088).(0,25)].(0,081257)+(19635,1088).(0,75)$$

NaNO₃ Dengesi:

$$(0,25).(b/100).X + (9278,6696).(0,33141/100) = [(Y + (19635,1088).(0,25)].(0,65571/100)$$

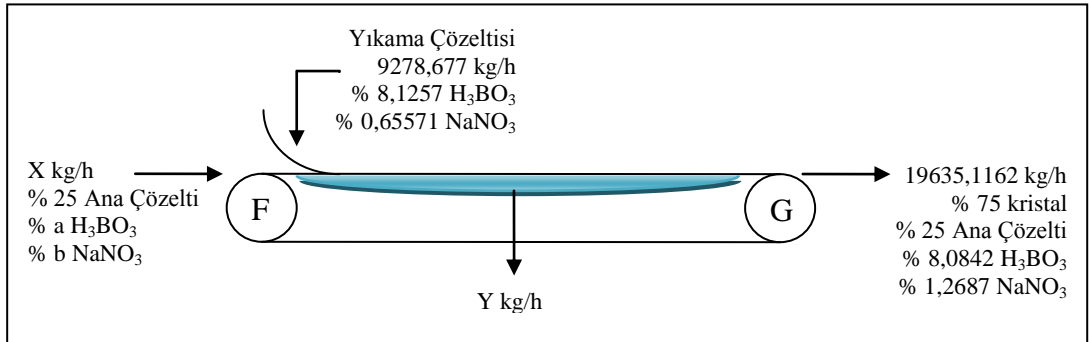
40 °C Doygunluk Koşulu:

$$a = -(0,0676.b) + 8,17$$

Çözüm Takımı:

$$X = 19635,1162 \text{ kg/h} \quad Y = 9278,677 \text{ kg/h} \quad \% a = 8,0842 \quad \% b = 1,2687$$

Kristal yıkama 6. kademe:



Şekil A.11 : Vakum bant filtre-1 6.kademe kütle denklığı.

Yıkama bölgesindeki 4 bilinmeyenli sistem; kütle dengesi, komponent dengeleri ve 40°C'deki doyumluk koşulu kullanılarak aşağıda gösterildiği üzere çözülmektedir.

Kütle Dengesi:

$$X + 9278,677 = Y + 19635,1162$$

H₃BO₃ Dengesi:

$$[(0,75)+(0,25).(a/100)].X+(9278,677).(0,081257)=[Y+(19635,1162).(0,25)].(0,080842)+(19635,1162).(0,75)$$

NaNO₃ Dengesi:

$$(0,25).(b/100).X + (9278,677).(0,65571/100) = [(Y + (19635,1162).(0,25)].(0,012687)$$

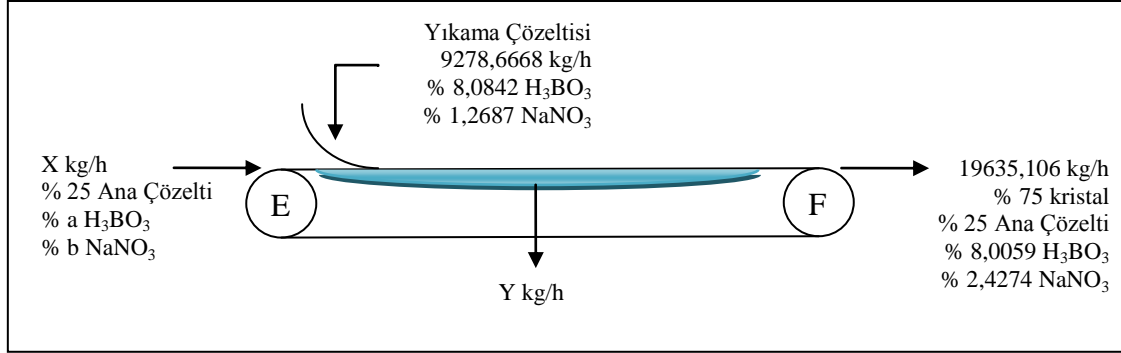
40 °C Doymunluk Koşulu:

$$a = -(0,0676.b) + 8,17$$

Çözüm Takımı:

$$X = 19635,106 \text{ kg/h} \quad Y = 9278,6668 \text{ kg/h} \quad \% a = 8,0059 \quad \% b = 2,4274$$

Kristal yıkama 5. kademe:



Şekil A.12 : Vakum bant filtre-1 5.kademe kütle denklği.

Yıkama bölgesindeki 4 bilinmeyenli sistem; kütle dengesi, komponent dengeleri ve 40°C'deki doymunluk koşulu kullanılarak aşağıda gösterildiği üzere çözülmektedir.

Kütle Dengesi:

$$X + 9278,6668 = Y + 19635,106$$

H₃BO₃ Dengesi:

$$[(0,75)+(0,25).(a/100)]X+(9278,6668).(0,080842)=[Y+(19635,106).(0,25)].(0,080059)+(19635,106).(0,75)$$

NaNO₃ Dengesi:

$$(0,25).(b/100).X + (9278,6668).(0,012687) = [(Y + (19635,106).(0,25)].(0,024274)$$

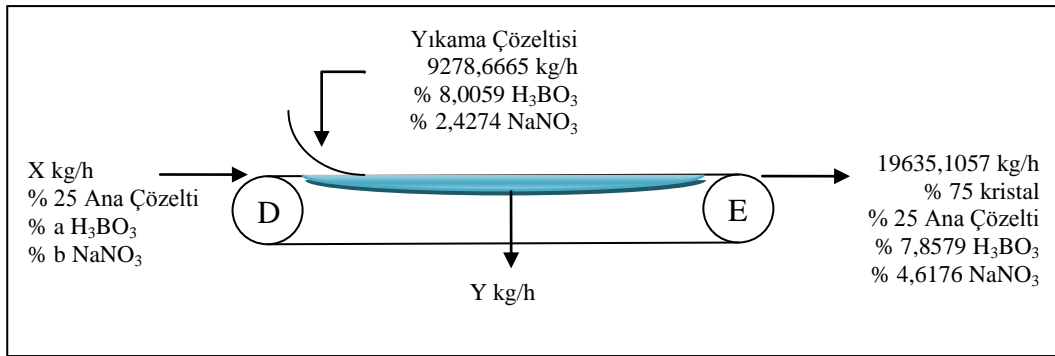
40 °C'de Doymunluk Koşulu:

$$a = -(0,0676.b) + 8,17$$

Çözüm Takımı:

$$X = 19635,1057 \text{ kg/h} \quad Y = 9278,6665 \text{ kg/h} \quad \% a = 7,8579 \quad \% b = 4,6176$$

Kristal yıkama 4. kademe:



Şekil A.13 : Vakum bant filtre-1 4.kademe kütle denkliği.

Yıkama bölgesindeki 4 bilinmeyenli sistem; kütle dengesi, komponent dengeleri ve 40°C'deki doygunluk koşulu kullanılarak aşağıda gösterildiği üzere çözülmektedir.

Kütle Dengesi:

$$X + 9278,6665 = Y + 19635,1057$$

H₃BO₃ Dengesi:

$$[(0,75)+(0,25).(a/100)].X+(9278,6665).(0,080059)=[Y+(19635,1057).(0,25)].(0,078579)+(19635,1057).(0,75)$$

NaNO₃ Dengesi:

$$(0,25).(b/100).X + (9278,6665).(0,024274) = [(Y + (19635,1057).(0,25)].(0,046176)$$

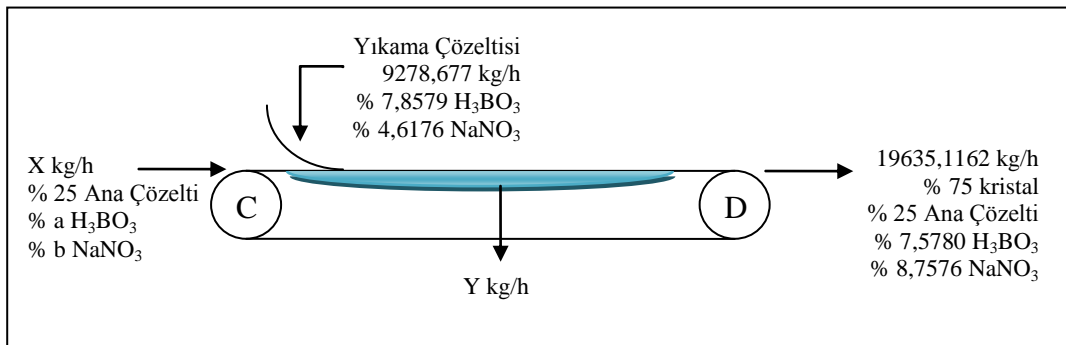
40 °C Doygunluk Koşulu:

$$a = -(0,0676.b) + 8,17$$

Çözüm Takımı:

$$X = 19635,1162 \text{ kg/h} \quad Y = 9278,677 \text{ kg/h} \quad \% a = 7,5780 \quad \% b = 8,7576$$

Kristal yıkama 3. kademe:



Şekil A.14 : Vakum bant filtre-1 3.kademe kütle denkliği.

Yıkama bölgesindeki 4 bilinmeyenli sistem; kütle dengesi, komponent dengeleri ve 40°C'deki doymunluk koşulu kullanılarak aşağıda gösterildiği üzere çözülmektedir.

Kütle Dengesi:

$$X + 9278,677 = Y + 19635,1162$$

H₃BO₃ Dengesi:

$$[(0,75)+(0,25).(a/100)]X+(9278,677).(0,078579)=[Y+(19635,1162).(0,25)].(0,07578)+(19635,1162).(0,75)$$

NaNO₃ Dengesi:

$$(0,25).(b/100).X + (9278,677).(0,046176) = [(Y + (19635,1162).(0,25)].(0,087576)$$

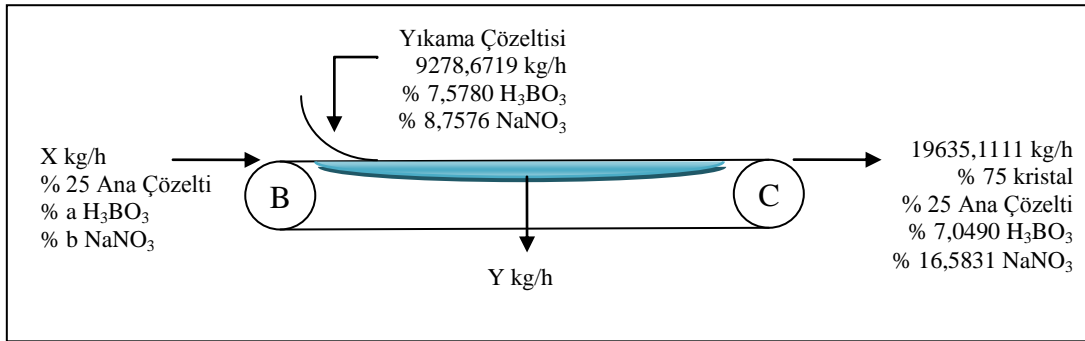
40 °C'de Doymunluk Koşulu:

$$a = -(0,0676.b) + 8,17$$

Çözüm Takımı:

$$X = 19635,1111 \text{ kg/h} \quad Y = 9278,6719 \text{ kg/h} \quad \% a = 7,0490 \quad \% b = 16,5831$$

Kristal yıkama 2. kademe:



Şekil A.15 : Vakum bant filtre-1 2.kademe kütle denklığı.

Yıkama bölgesindeki 4 bilinmeyenli sistem; kütle dengesi, komponent dengeleri ve 40°C'deki doymunluk koşulu kullanılarak aşağıda gösterildiği üzere çözülmektedir.

Kütle Dengesi:

$$X + 9278,6719 = Y + 19635,1111$$

H₃BO₃ Dengesi:

$$[(0,75)+(0,25).(a/100)].X+(9278,6719).(0,075780)=[Y+(19635,1111).(0,25)].(0,070490)+(19635,1111).(0,75)$$

NaNO₃ Dengesi:

$$(0,25).(b/100).X + (9278,6719).(0,087576) = [(Y + (19635,1111).(0,25)].(0,165831)$$

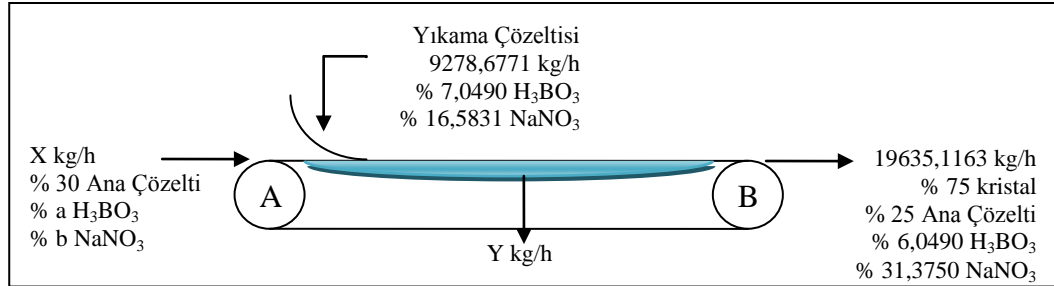
40 °C'de Doygunluk Koşulu:

$$a = -(0,0676.b) + 8,17$$

Çözüm Takımı:

$$X = 19635,1163 \text{ kg/h} \quad Y = 9278,6771 \text{ kg/h} \quad \% a = 6,0490 \quad \% b = 31,3750$$

Kristal yıkama 1. kademe:



Şekil A.16 : Vakum bant filtre-1 1.kademe kütle denklği.

Yıkama bölgesindeki 4 bilinmeyenli sistem; kütle dengesi, komponent dengeleri ve 40°C'deki doyunluk koşulu kullanılarak aşağıda gösterildiği üzere çözülmektedir.

Kütle Dengesi:

$$X + 9278,6771 = Y + 19635,1163$$

H₃BO₃ Dengesi:

$$[(0,7)+(0,3).(a/100)].X+(9278,6771).(0,070490)=[Y+(19635,1163).(0,25)].(0,060490)+(19635,1163).(0,75)$$

NaNO₃ Dengesi:

$$(0,3).(b/100).X + (9278,6771).(0,165831) = [(Y + (19635,1163).(0,25)].(0,313750)$$

40 °C'de Doygunluk Koşulu:

$$a = -(0,0676.b) + 8,17$$

Çözüm Takımı:

$$X = 21037,6080 \text{ kg/h} \quad Y = 10681,1688 \text{ kg/h} \quad \% a = 4,5790 \quad \% b = 53,1216$$

Ara tankta kullanılan yıkama suyu 7500 kg/h alınarak hesaplamalar tekrarlanmış ve yıkama kademesinin 6'ya düştüğü tespit edilmiştir. Ancak bu durumda evaporatif kristalizörde buharlaşan su miktarı 26195,9383 kg/h olmaktadır. Prosesin ekonomikliği açısından buharlaştırılan su miktarının fazla olmasındansa yıkama kademesinin fazla oluşu tercih edilmiştir.

Sodyum Nitrat Kristalizasyon Bölgesi:

Kurutucu-2 ve siklon-2:

Kurutucu-2 ve siklon-2 için kütle denklileri oluşturulurken aşağıdaki kabuller yapılmıştır.

- Proses sonrası elde edilecek NaNO₃ ürünü içerisinde maksimum 50 ppm H₃BO₃ içerecektir.
- Vakum bant filtredeki yıkamalarda çözeltinin NaNO₃ bakımından doygunluğa eriştiği varsayılmıştır.
- Santrifüjden çıkan ıslak katı % 5 ana çözelti içermektedir.
- Kurutucudan çıkan ürünün % 8'i hava ile sürüklenmektedir.
- Ürün eleğinden 200 kg/h ince kristal kaçağı olacağı varsayılmıştır.
- Siklonda toz kaçağının % 95'i geri kazanılmaktadır.

Prosesten çıkan toplam NaNO₃ debisi, prosesten çıkan toplam H₃BO₃'e reaksiyon eşitliğindeki eşdeğer miktar olarak alınmıştır. Proseste üretilen toplam H₃BO₃ miktarı aşağıdaki gibidir;

$$(13221 + 1149,6522).(0,9999) + (9086,5212 + 790,1323).(0,00005) = 14369,7090 \text{ kg/h}$$



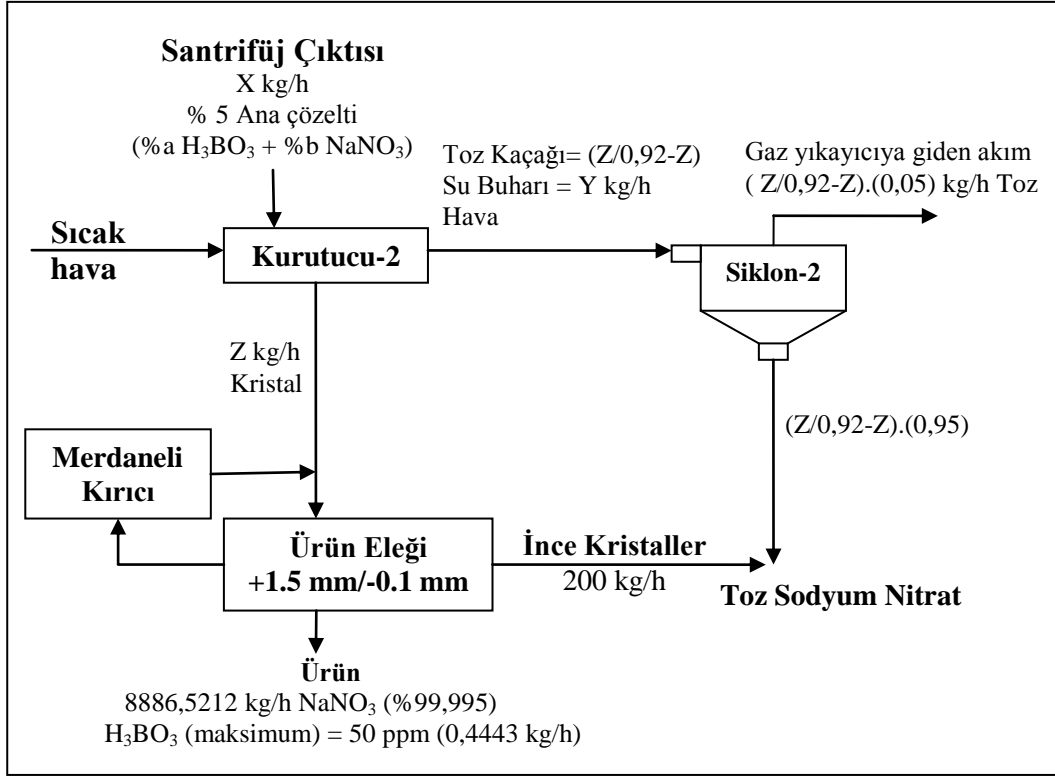
Bu miktarda H₃BO₃ üretmek için gerekli boraks miktarı yukarıdaki reaksiyona göre stokiyometrik olarak aşağıdaki denklemden hesaplanabilir;

$$14369,7090 \text{ kg/h} = \frac{(M_{\text{boraks}}) \cdot (0,275) \cdot (4) \cdot (61,8332 \text{ kg/kmol})}{201,2194 \text{ kg/kmol}}$$

$$M_{\text{boraks}} = 42511,2051 \text{ kg/h}$$

Bu miktarda boraks ile üretilebilecek NaNO₃ miktarı reaksiyon denklemine göre stokiyometrik olarak aşağıdaki gibi hesaplanabilir;

$$\text{NaNO}_3 = \frac{(42511,2051 \text{ kg/h}) \cdot (0,275) \cdot (2) \cdot (84,9947 \text{ kg/kmol})}{201,2194 \text{ kg/kmol}} = 9876,1596 \text{ kg/h}$$



Şekil A.17 : Kurutucu-2 ve siklon-2 kütle denklığı.

Oluşacak akım debileri;

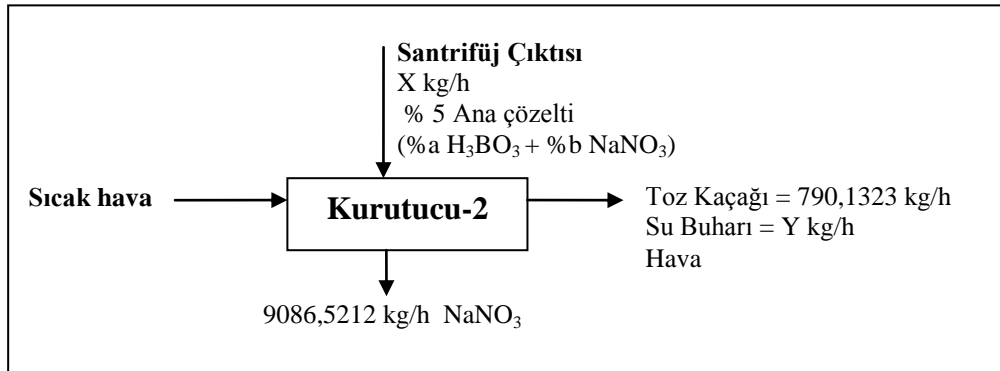
$$Z = 8886,5212 + 200$$

$$Z = 9086,5212 \text{ kg/h}$$

$$\text{Kurutucudaki toz kaçağı} = (Z/0,92 - Z) = 790,1323 \text{ kg/h}$$

$$\text{Gaz yıkayıcıya giden akımdaki toz ürün} = (Z/0,92 - Z).(0,05) = 39,5066 \text{ kg/h}$$

Kurutucu-2:



Şekil A.18 : Kurutucu-2 kütle denklığı.

Kurutucudaki 4 bilinmeyenli sistem; kütle dengesi, komponent dengeleri ve 80 °C'deki doygunluk koşulu kullanılarak aşağıda gösterildiği üzere çözülmektedir. Kütle dengesi kurulurken hava göz ardı edilmiştir.

Kütle Dengesi :

$$X = 9086,5212 + 790,1323 + Y$$

NaNO₃ Dengesi:

$$[(0,95) + (0,05).(b/100)].X = (9086,5212 + 790,1323).(0,99995)$$

H₃BO₃ Dengesi:

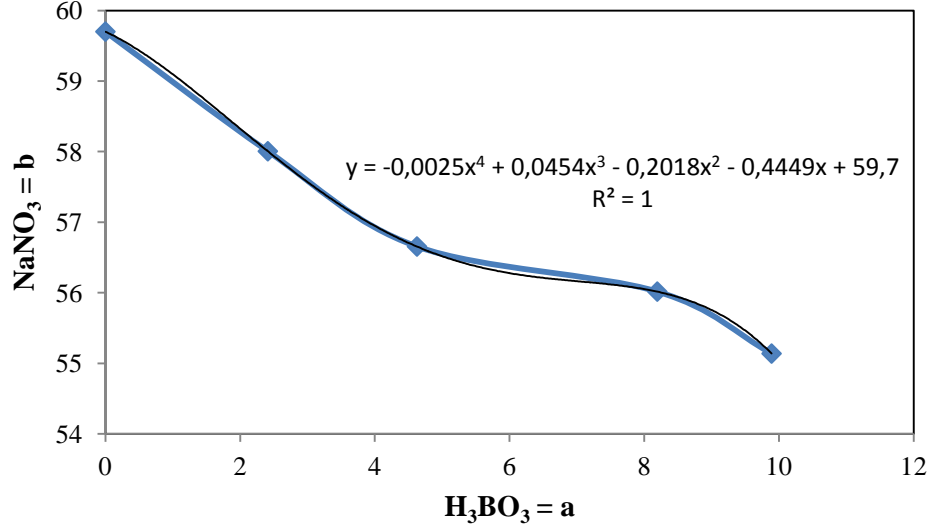
$$(0,05).(a/100).X = (9086,5212 + 790,1323).(0,005/100)$$

80 °C'de Doygunluk Koşulu:

Doygunluk koşulu bulunurken deneysel çalışmalar sonu elde edilen Şekil 5.6'daki üçgen diyagram kullanılmıştır. NaNO₃'ün 80 °C'deki çözünürlüğü % 59,7'dir. Ayrıca Çizelge A.2'de verilen sodyum nitrat ve borik asidin doygunluk değerlerini kullanarak elde edilmiş korelasyon Şekil A.19'da verilmiştir.

Çizelge A.2 : 80 °C için NaNO₃-H₃BO₃ doygunluk değerleri.

NaNO ₃ %	H ₃ BO ₃ %
59,7	0
58,0045	2,4115
56,6541	4,6257
56,0150	8,1933
55,1366	9,8903



Şekil A.19 : 80 °C için NaNO₃'ce doymun çözeltilerin NaNO₃ konsantrasyonunun H₃BO₃ konsantrasyonu ile değişimi.

$$\% \text{NaNO}_3 = -0,0025 \cdot (\text{H}_3\text{BO}_3)^4 + 0,0454 \cdot (\text{H}_3\text{BO}_3)^3 - 0,2018 \cdot (\text{H}_3\text{BO}_3)^2 - 0,4449 \cdot (\text{H}_3\text{BO}_3) + 59,7$$

$$\% b = -0,0025 \cdot a^4 + 0,0454 \cdot a^3 - 0,2018 \cdot a^2 - 0,4449 \cdot a + 59,7$$

Çözüm Takımı:

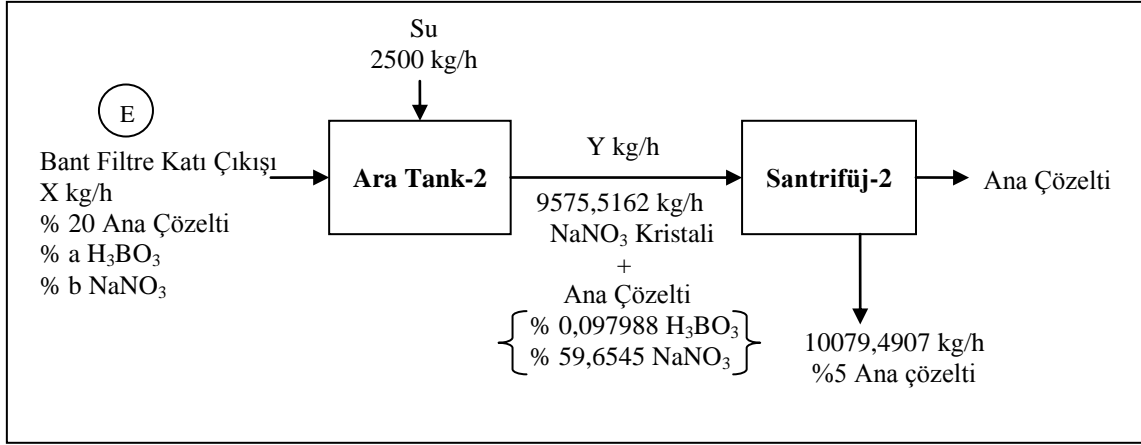
$$X = 10079,4907 \text{ kg/h} \quad Y = 202,8372 \text{ kg/h} \quad a = 0,097988 \quad b = 59,6545$$

$$\text{Santrifüje giren kristal miktarı} = (0,95) \cdot (10079,4907) = 9575,5162 \text{ kg/h}$$

Ara tank-2 ve santrifüj-2:

Ara tank-2 ve santrifüj-2 için kütle denklıkları oluşturulurken aşağıdaki kabuller yapılmıştır.

- Ara tank-2 ve santrifüj-2 çıkış akımlarının ana çözeltileri doymunluk şartını sağlamaktadır.
- Her bir adımdaki ana çözelti yapısı 80 °C'deki çözünürlük değerleri göz önüne alınarak belirlenecektir.
- Ara tanka gelen akımın % 20 oranında ana çözelti içermektedir.
- Yıkama su debisi 2500 kg/h olarak seçilmiştir.



Şekil A.20 : Ara tank-2 ve santrifüj-2 kütle denkliği.

Ara tanktaki 4 bilinmeyenli sistem; kütle dengesi, komponent dengeleri ve 80 °C'deki doygunluk koşulu kullanılarak aşağıda gösterildiği üzere çözülmektedir.

Kütle Dengesi:

$$X + 2500 = Y$$

NaNO₃ Dengesi:

$$[(0,80) + (0,20).(b/100)].X = (Y - 9575,5162).(0,596545) + 9575,5162$$

H₃BO₃ Dengesi:

$$(0,20).(a/100).X = (Y - 9575,5162).(0,097988/100)$$

80°C de Doygunluk Koşulu:

$$\% b = -0,0025.a^4 + 0,0454.a^3 - 0,2018.a^2 - 0,4449.a + 59,7$$

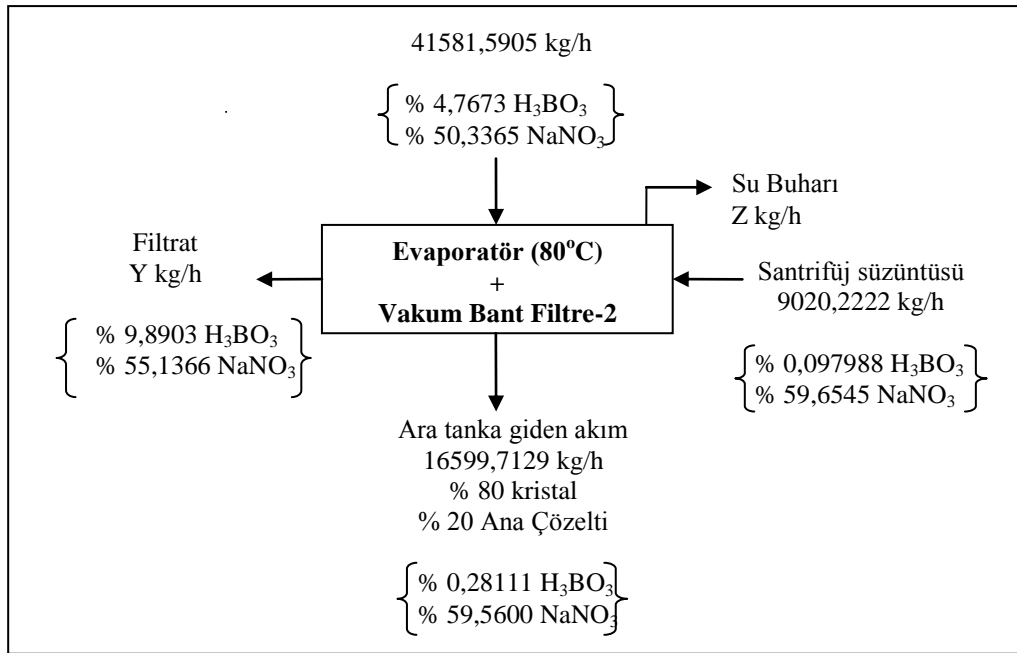
Çözüm Takımı:

$$X = 16599,7129 \text{ kg/h} \quad Y = 19099,7129 \text{ kg/h} \quad a = \% 0,28111 \quad b = \% 59,5600$$

$$\text{Tanktaki \% kristal} = (9575,5162/19099,7129).100 = \% 50,13$$

$$\text{Santrifüjden çıkan çözelti} = 9020,2222 \text{ kg/h}$$

Evaporatör ve vakum bant filtre-2 :



Şekil A.21 : Evaporatör ve vakum bant filtre-2 kütle dengeliği.

Evaporatör + vakum bant filtredeki 2 bilinmeyenli sistem; kütle dengesi ve komponent dengeleri kullanılarak aşağıda gösterildiği üzere çözülmektedir.

Kütle Dengesi:

$$41581,5905 + 9020,2222 = 16599,7129 + Y + Z$$

NaNO₃ Dengesi:

$$(41581,5905).(0,503365)+(9020,2222).(0,596545)=Y.(0,551366)+(16599,7129).[(0,8)+(0,20)(0,595600)]$$

$$Y = 20049,4003 \text{ kg/h}$$

H₃BO₃ Dengesi:

$$(41581,5905).(0,047673)+(9020,2222).(0,097988/100)=(16599,7129).(0,20)(0,28111/100)+Y.(0,098903)$$

$$Y = 20038,0697 \text{ kg/h}$$

Reaksiyon ünitesinde kütle dengesi kurulacak olursa;

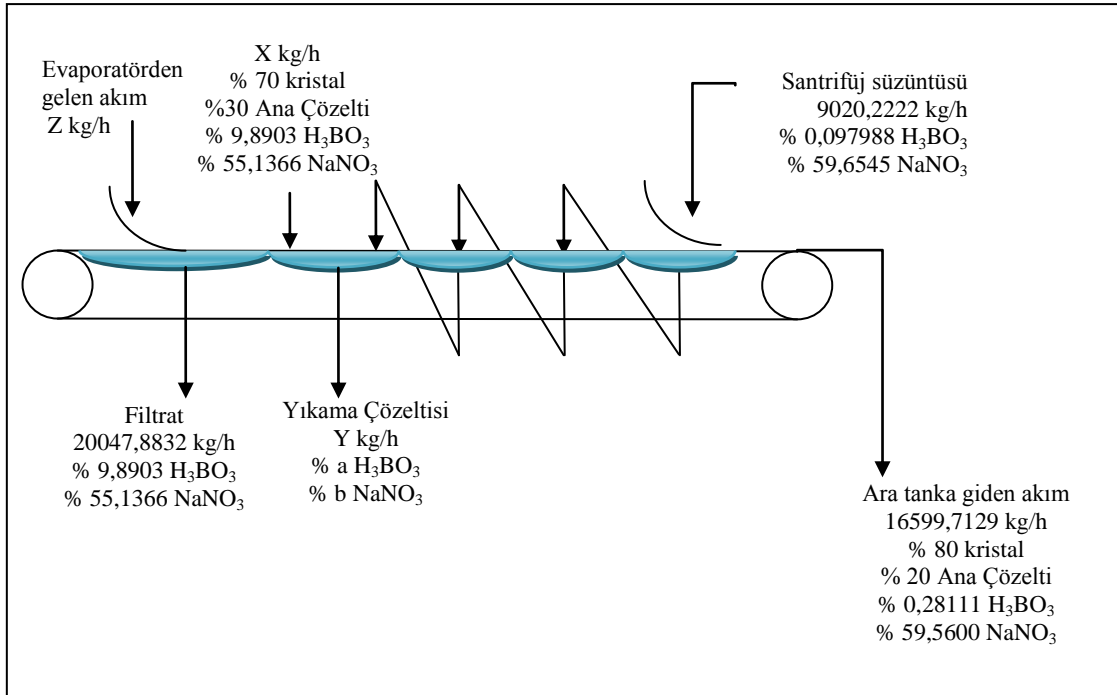
$$75633,9678 = 42511,2051 + 13074,8795 + Y$$

$$Y = 20047,8832 \text{ kg/h}$$

O halde buharlaşan su miktarı;

$$Z = 13954,2166 \text{ kg/h}$$

Vakum bant filtre-2 ve 4 kademeli yıkama:



Şekil A.22 : Vakum bant filtre-2 ve 4 kademeli yıkama kütle denkliği.

Yıkama bölgesindeki 4 bilinmeyenli sistem; kütle dengesi, komponent dengeleri ve 80°C'deki doygunluk koşulu kullanılarak aşağıda gösterildiği üzere çözülmektedir.

Kütle Dengesi:

$$X + 9020,2222 = 16599,7129 + Y$$

NaNO₃ Dengesi:

$$[(0,7)+(0,3)(0,551366)]X+(9020,2222).(0,596545)=(16599,7129).[0,80+(0,20)(0,595600)]+Y.(b/100)$$

H₃BO₃ Dengesi:

$$X.(0,3).(0,098903)+(9020,2222).(0,097988/100)=(16599,7129).(0,20)(0,28111/100)+Y.(a/100)$$

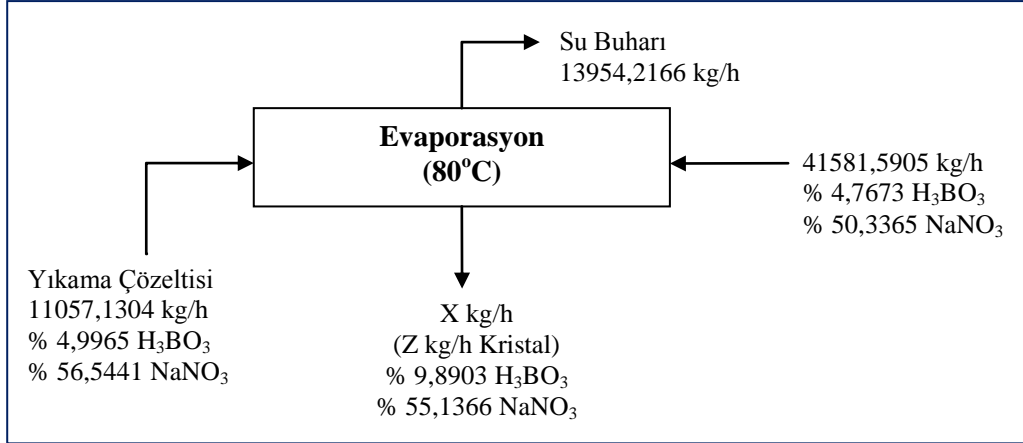
80 °C'de Doygunluk Koşulu:

$$\% b = -0,0025.a^4 + 0,0454.a^3 - 0,2018.a^2 - 0,4449.a + 59,7$$

Çözüm Takımı:

$$X = 18636,6211 \text{ kg/h} \quad Y = 11057,1304 \text{ kg/h} \quad a = \% 4,9965 \quad b = \% 56,5441$$

Evaporatör:



Şekil A.23 : Evaporatör kütle denkliği.

Evaporatördeki 2 bilinmeyenli sistem; kütle dengesi ve komponent dengeleri kullanılarak aşağıda gösterildiği üzere çözülmektedir.

Kütle Dengesi:

$$41581,5905 + 11057,1304 = X + 13954,2166$$

$$X = 38684,5043 \text{ kg/h}$$

NaNO₃ Dengesi:

$$(41581,5905).(0,503365) + (11057,1304).(0,565441) = Z + (X-Z).(0,551366)$$

$$Z = 13047,4992 \text{ kg/h}$$

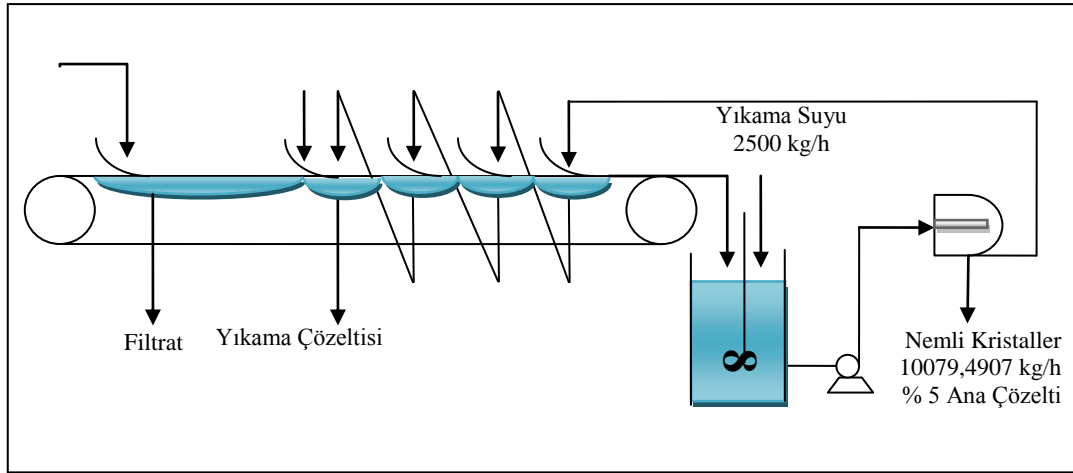
H₃BO₃ Dengesi:

$$(41581,5905).(0,047673) + (11057,1304).(0,049965) = (X-Z).(0,098903)$$

$$Z = 13055,4669 \text{ kg/h}$$

$$\% \text{ Kristal miktarı} = \% 33,7486$$

NaNO₃ kristallerinin yıkanmasının modellenmesi:



Şekil A.24 : Vakum bant filtre-2.

A Noktası: Kristal + % 30 Ana çözelti (Yıkama çözeltisi NaNO₃'ce doygun)

B Noktası: Kristal + % 30 Ana çözelti (Yıkama çözeltisi NaNO₃'ce doygun)

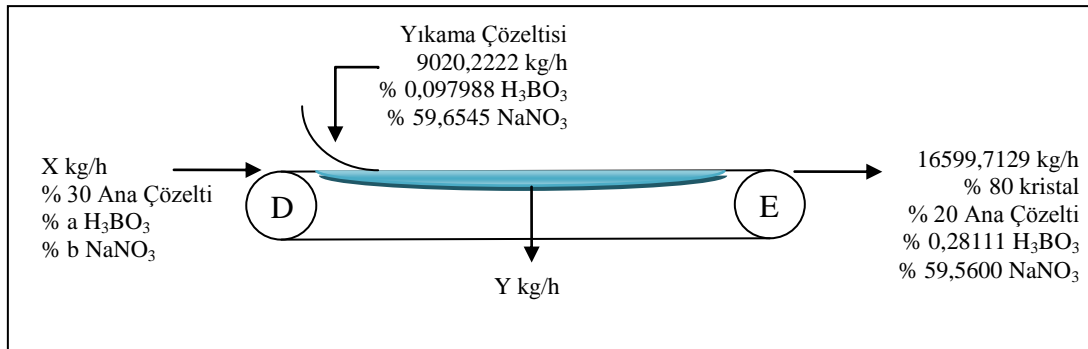
C Noktası: Kristal + % 30 Ana çözelti (Yıkama çözeltisi NaNO₃'ce doygun)

D Noktası: Kristal + % 30 Ana çözelti (Yıkama çözeltisi NaNO₃'ce doygun)

E Noktası: Kristal + % 20 Ana çözelti (Yıkama çözeltisi NaNO₃'ce doygun)

Yıkama sonucu kristalde kalacak H₃BO₃ = 0,4443 kg/h

Kristal yıkama 4. kademe:



Şekil A.25 : Vakum bant filtre-2 4.kademe kütle denklği.

Yıkama bölgesindeki 4 bilinmeyenli sistem; kütle dengesi, komponent dengeleri ve 80°C'deki doygunluk koşulu kullanılarak aşağıda gösterildiği üzere çözülmektedir.

Kütle Dengesi:

$$X + 9020,2222 = Y + 16599,7129$$

NaNO₃ Dengesi:

$$[(0,7)+(0,3)(b/100)].X+(9020,2222)(0,596545)=[Y+(16599,7129)(0,2)](0,595600)+(16599,7129)(0,8)$$

H₃BO₃ Dengesi:

$$(0,3).(a/100).X + (9020,2222).(0,097988/100) = [(Y + (16599,7129).(0,20)].(0,28111/100)$$

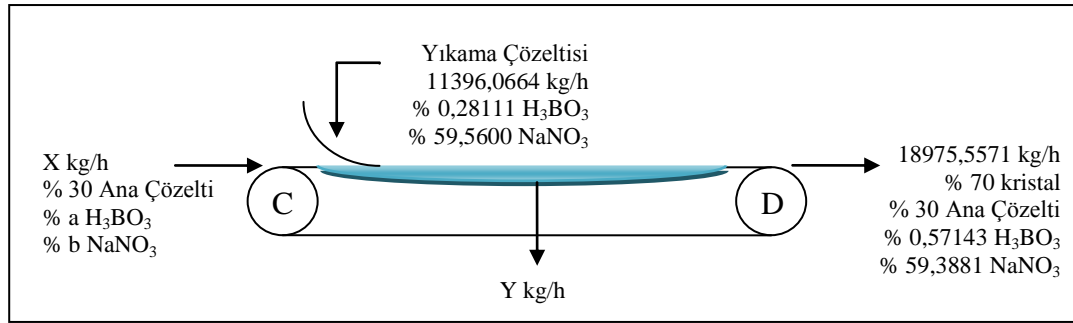
80 °C'de Doygunluk Koşulu:

$$\% b = -0,0025.a^4 + 0,0454.a^3 - 0,2018.a^2 - 0,4449.a + 59,7$$

Çözüm Takımı:

$$X = 18975,5571 \text{ kg/h} \quad Y = 11396,0664 \text{ kg/h} \quad \% a = 0,57143 \quad \% b = 59,3881$$

Kristal yıkama 3. kademe:



Şekil A.26 : Vakum bant filtre-2 3.kademe kütle denklği.

Yıkama bölgesindeki 4 bilinmeyenli sistem; kütle dengesi, komponent dengeleri ve 80°C'deki doygunluk koşulu kullanılarak aşağıda gösterildiği üzere çözülmektedir.

Kütle Dengesi:

$$X + 11396,0664 = Y + 18975,5571$$

NaNO₃ Dengesi:

$$[(0,7)+(0,3).(b/100)].X+(11396,0664).(0,595600)=[Y+(18975,5571).(0,3)].(0,593881)+(18975,5571).(0,7)$$

H₃BO₃ Dengesi:

$$(0,3).(a/100).X + (11396,0664).(0,28111/100) = [(Y + (18975,5571).(0,3)].(0,57143/100)$$

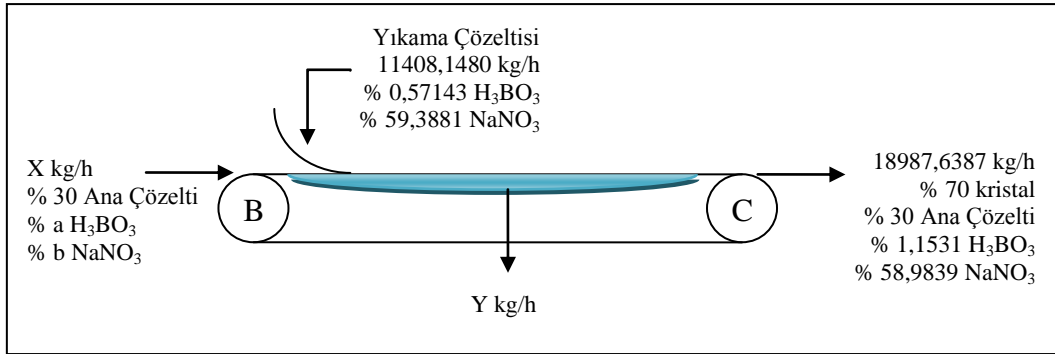
80 °C'de Doygunluk Koşulu:

$$\% b = -0,0025.a^4 + 0,0454.a^3 - 0,2018.a^2 - 0,4449.a + 59,7$$

Çözüm Takımı:

$$X = 18987,6387 \text{ kg/h} \quad Y = 11408,1480 \text{ kg/h} \quad \% a = 1,1531 \quad \% b = 58,9839$$

Kristal yıkama 2. kademe:



Şekil A.27 : Vakum bant filtre-2 2.kademe kütle denkliği.

Yıkama bölgesindeki 4 bilinmeyenli sistem; kütle dengesi, komponent dengeleri ve 80°C'deki doygunluk koşulu kullanılarak aşağıda gösterildiği üzere çözülmektedir.

Kütle Dengesi:

$$X + 11408,1480 = Y + 18987,6387$$

NaNO₃ Dengesi:

$$[(0,7)+(0,3).(b/100)].X+(11408,1480).(0,593881)=[Y+(18987,6387).(0,3)].(0,589839)+(18987,6387).(0,7)$$

H₃BO₃ Dengesi:

$$(0,3).(a/100).X + (11408,1480).(0,57143/100) = [(Y + (18987,6387).(0,3)].(0,011531)$$

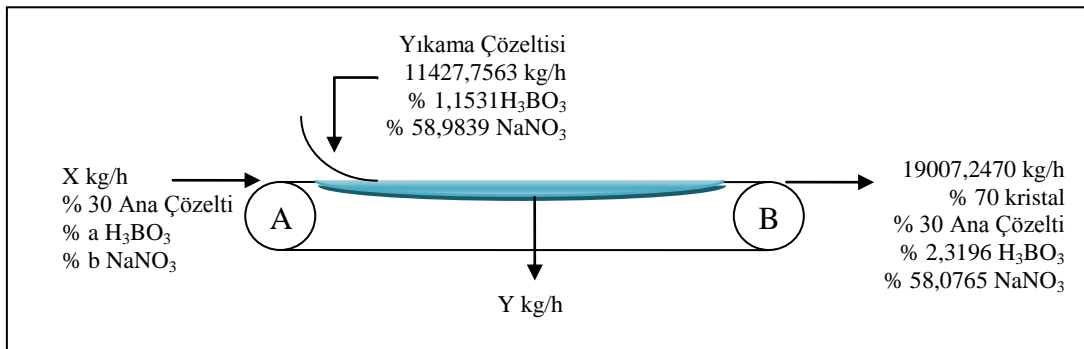
80 °C'de Doygunluk Koşulu:

$$\% b = -0,0025.a^4 + 0,0454.a^3 - 0,2018.a^2 - 0,4449.a + 59,7$$

Çözüm Takımı:

$$X = 19007,2470 \text{ kg/h} \quad Y = 11427,7563 \text{ kg/h} \quad \% a = 2,3196 \quad \% b = 58,0765$$

Kristal yıkama 1. kademe:



Şekil A.28 : Vakum bant filtre-2 1.kademe kütle denkliği.

Yıkama bölgesindeki 4 bilinmeyenli sistem; kütle dengesi, komponent dengeleri ve 80°C'deki doyumluk koşulu kullanılarak aşağıda gösterildiği üzere çözülmektedir.

Kütle Dengesi:

$$X + 11427,7563 = Y + 19007,2470$$

NaNO₃ Dengesi:

$$[(0,7)+(0,3).(b/100)].X+(11427,7563).(0,589839)=[Y+(19007,2470).(0,3)].(0,580765)+(19007,2470).(0,7)$$

H₃BO₃ Dengesi:

$$(0,3).(a/100).X + (11427,7563).(0,011531) = [(Y + (19007,2470).(0,3)].(0,023196)$$

80 °C'de Doygunluk Koşulu:

$$\% b = -0,0025.a^4 + 0,0454.a^3 - 0,2018.a^2 - 0,4449.a + 59,7$$

Çözüm Takımı:

$$X = 18926,8253 \text{ kg/h} \quad Y = 11347,3346 \text{ kg/h} \quad \% a = 4,6443 \quad \% b = 56,6659$$

Besleme tankı:

Proseste üretilen toplam H₃BO₃ miktarı aşağıdaki gibidir;

$$(13221 + 1149,6522).(0,9999) + (9086,5212 + 790,1323).(0,00005) = 14369,7090 \text{ kg/h}$$



Bu miktarda H₃BO₃ üretmek için gerekli boraks miktarı yukarıdaki reaksiyona göre stokiyometrik olarak aşağıdaki denklemden hesaplanabilir;

$$14369,7090 \text{ kg/h} = \frac{(M_{\text{boraks}}) \cdot (0,275) \cdot (4) \cdot (61,8332 \text{ kg/kmol})}{201,2194 \text{ kg/kmol}}$$

$$M_{\text{boraks}} = 42511,2051 \text{ kg/h}$$

Reaksiyon için gerekli HNO₃ miktarı ise;

$$\text{HNO}_3 = \frac{1}{0,56} \cdot \frac{(42511,2051 \text{ kg/h}) \cdot (0,275) \cdot (2) \cdot (63,0129 \text{ kg/kmol})}{201,2194 \text{ kg/kmol}} = 13074,8795 \text{ kg/h}$$

Bu miktarda boraks ile üretilebilecek NaNO₃ miktarı reaksiyon denklemine göre stokiyometrik olarak aşağıdaki gibi hesaplanabilir;

$$\text{NaNO}_3 = \frac{(42511,2051 \text{ kg/h}) \cdot (0,275) \cdot (2) \cdot (84,9947 \text{ kg/kmol})}{201,2194 \text{ kg/kmol}} = 9876,1596 \text{ kg/h}$$

Proseste üretilen toplam NaNO₃ miktarı ise;

$$(13221 + 1149,6522).(0,0001) + (9086,5212 + 790,1323).(0,99995) = 9877,5969 \text{ kg/h}$$

Reaksiyon denklemine göre üretilmesi beklenen NaNO₃ miktarı ile proseste üretilen NaNO₃ miktarı birbiriyle tutarlıdır.

Toplam su dengesi:

Sisteme giren su:

1. Boraks ile Giren Su:

$$(42511,2051).(1-0,275) = 30820,6237 \text{ kg/h}$$

2. Nitrik Asit ile Giren Su:

$$(13074,8795).(1-0,56) = 5752,9470 \text{ kg/h}$$

3. Yıkamada Kullanılan Su:

$$5000 + 2500 = 7500 \text{ kg/h}$$

Sistemden çıkan su:

1. Evaporatif Kristalizör'de Buharlaşan Su:

$$23695,9381 \text{ kg/h}$$

2. Evaporatör'de Buharlaşan Su:

$$13954,2166 \text{ kg/h}$$

3. Kurutucu-1'de Buharlaşan Su:

$$985,787 \text{ kg/h}$$

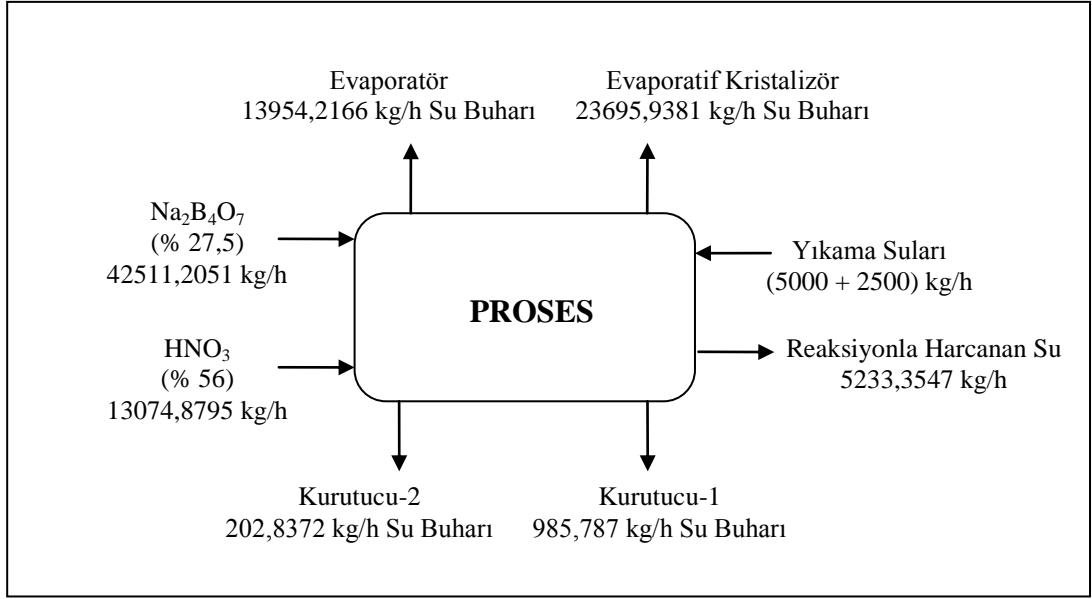
4. Kurucu-2'de Buharlaşan Su:

$$202,8372 \text{ kg/h}$$

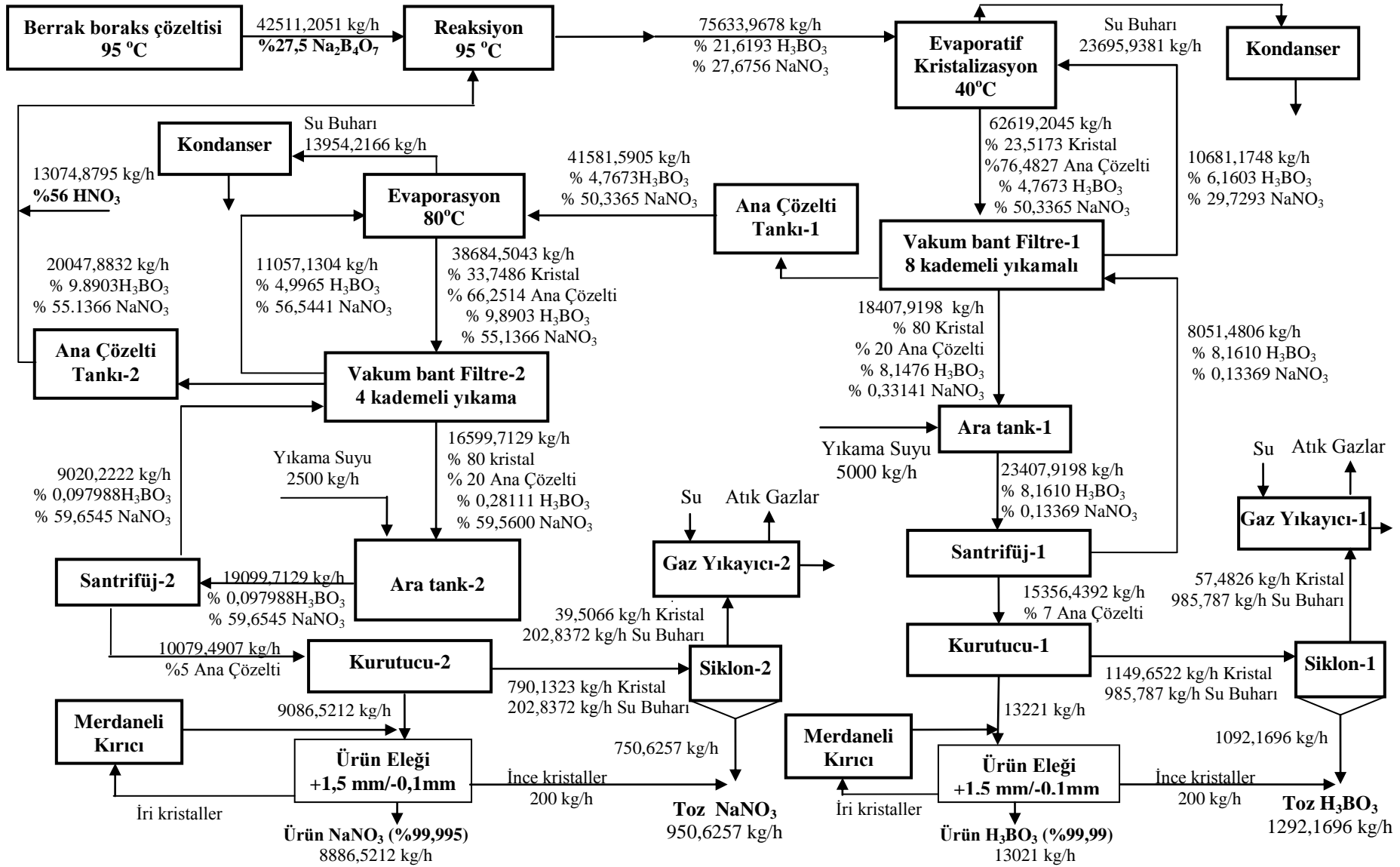
5. Reaksiyon'da Harcanan Su:

$$\frac{(42511,2051 \text{ kg/h}).(0,275).(5).(18,0154 \text{ kg/kmol})}{201,2194 \text{ kg/kmol}} = 5233,3547 \text{ kg/h}$$

Şekil A.29'da prosesese giren ve çıkan su miktarları yerleştirilerek, şematize edilmiştir. Sisteme giren su miktarı ve sistemden çıkan su miktarı birbiriyle tutarlıdır.



Şekil A.29 : Proses su denklği.



Şekil A.30 : Tinkalden borik asit ve sodyum nitrat üretim prosesinin genel akım şeması.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Ayşenur YORULMAZ

Doğum Yeri ve Tarihi : Diyarbakır, 30.11.1988

Adres : Kadıköy/İSTANBUL

E-Posta : aysenuryrlmz@hotmail.com

Lisans : Marmara Üniversitesi Kimya Mühendisliği

Mesleki Deneyim ve Ödüller : Marmara Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölüm
İkinciliği Plaketi